



HAL
open science

La théorie électromagnétique de Maxwell-Lorentz et la diffusion moléculaire de la lumière

J. Cabannes, Y. Rocard

► **To cite this version:**

J. Cabannes, Y. Rocard. La théorie électromagnétique de Maxwell-Lorentz et la diffusion moléculaire de la lumière. *Journal de Physique et le Radium*, 1929, 10 (2), pp.52-71. 10.1051/jphys-rad:0192900100205200 . jpa-00205368

HAL Id: jpa-00205368

<https://hal.science/jpa-00205368>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LA THÉORIE ÉLECTROMAGNÉTIQUE DE MAXWELL-LORENTZ ET LA DIFFUSION MOLÉCULAIRE DE LA LUMIÈRE,

par MM. J. CABANNES et Y. ROCARD.

Sommaire. — Dès qu'on introduit dans la théorie de la diffusion de la lumière des molécules dont le moment électrique varie (pour cause de rotation de molécule anisotrope, ou d'oscillation d'ions dans une molécule complexe), on voit intervenir un battement entre l'onde incidente et les vibrations propres des molécules diffractantes, battement qui se traduit par l'apparition de nouvelles raies dans le spectre diffusé. Au point de vue physique, ces raies correspondent incontestablement à celles des spectres de Raman, et aussi au phénomène d'élargissement de Cabannes-Daure. Pour les raies de Raman, en particulier, les prévisions de fréquence sont minutieusement vérifiées.

Cependant, en ce qui concerne l'intensité et l'état de polarisation des raies en question, cette théorie classique se montre absolument insuffisante : il en résulte l'impression générale que l'oscillateur de la théorie classique est trop rigide, manque trop de souplesse en la circonstance.

Quant à la théorie quantique, au lieu de prévoir les fréquences de Raman d'après le schéma :

$$\omega_{\text{incident}} = \omega_{\text{Raman}} \pm \omega_{\text{absorbé}},$$

elle nous incite à écrire : $h\nu_i = h\nu_R \pm h\nu_a$. Aux notations près, c'est exactement la même chose.

Sur ce point, elle n'apporte pas de progrès. Cependant, les différentes particularités expérimentales semblent cadrer assez bien avec le schéma d'une théorie quantique.

Notamment la dégénérescence des fréquences dans l'effet Raman paraît très normale de ce point de vue.

1. Historique. — On sait qu'on obtient une théorie cohérente de la diffusion de la lumière au sein des fluides en supposant que l'onde lumineuse excite dans chaque molécule un moment électrique proportionnel au champ ; ces petits doublets induits vibrent à la fréquence de l'onde excitatrice et rayonnent à leur tour des ondes diffusées *qui s'éteindraient complètement par interférences* (sauf dans la direction de propagation régulière), si les hétérogénéités locales, provoquées par les fluctuations de toutes sortes, n'intervenaient pas pour rétablir dans chaque direction une faible lumière résiduelle : c'est la lumière diffusée (¹).

Cette théorie s'est développée peu à peu en une trentaine d'années. Au début, Lord Rayleigh, dans ses mémoires fondamentaux, n'envisageait que des molécules isotropes, c'est-à-dire à moment induit parallèle au champ électrique incident : ce modèle était directement suggéré par l'image du doublet de Hertz. Les molécules anisotropes (avec trois axes électriques principaux) ont été imaginées plus tard par MM. Cotton et Mouton pour expliquer la biréfringence électrique ou magnétique, et introduites par M. Langevin dans les théories de l'optique moléculaire. Après la découverte expérimentale de la dépolarisation de la lumière diffusée à angle droit par R.-J. Strutt, Lord Rayleigh, son père, signala la nécessité de les introduire dans la théorie de la diffusion moléculaire et calcula le facteur de dépolarisation en fonction de l'« anisotropie » de Langevin. Peu après, l'un de nous établissait que ces molécules anisotropes, non seulement dépolarisent mais augmentent la lumière

(¹) On trouvera l'exposé de cette théorie classique dans le volume de la collection des *Conférences-Rapports* intitulé : « La diffusion moléculaire de la Lumière », Paris (1928). Les Presses Universitaires de France.

diffusée, et donnait une théorie complète pour les gaz que perfectionna en partie Vessot King.

Cette molécule de Langevin, avec ses trois axes principaux, pouvait paraître un peu arbitraire, à première vue : elle s'introduit dans la théorie de la diffusion à l'aide d'une seule constante d'anisotropie, tandis que la molécule la plus générale dont le moment induit soit une fonction vectorielle linéaire du champ électrique fait intervenir deux constantes d'anisotropie.

A quoi tenait donc le succès de la molécule de Langevin, qui n'était pas dû seulement à l'élégance et à la simplicité des calculs mais surtout aux vérifications expérimentales? On doit l'attribuer au fait suivant : une molécule rigide constituée par des ions ou atomes isotropes, quels que soient le nombre, la nature et les positions relatives de ces éléments, est une molécule de Langevin ; elle a trois directions principales. W.-L. Bragg, développant d'anciennes remarques de M. Brillouin, puis Ramanathan et Havelock, calculèrent ainsi les réfractivités principales des molécules à partir des réfractivités et des distances réciproques des atomes constituants.

Enfin l'un de nous ⁽²⁾ fit intervenir les vibrations des atomes à l'intérieur des molécules. Les variations de distance des atomes (ou ions) qui vibrent font varier l'amplitude du moment induit dans la molécule ; il en résulte une nouvelle sorte de fluctuations (fluctuations de l'indice de réfraction du fluide à densité constante), et une augmentation de la lumière diffusée qui est loin d'être négligeable dans le cas des liquides.

2. Influence des mouvements et déformations des molécules sur la diffusion de la lumière. — Dans toutes les théories de la diffusion publiées jusqu'ici, les auteurs envisagent, à un instant donné, les molécules considérées comme *immobiles* dans le fluide, et composent les ondes lumineuses émises par toutes ces molécules. Il est bien évident que, dans cette hypothèse, la fréquence de la lumière diffusée doit coïncider rigoureusement avec la fréquence de la lumière incidente.

Pendant les molécules ne sont pas immuables : leurs positions réciproques, leur orientation, leurs déformations varient constamment par suite de l'agitation moléculaire, la théorie précédente suppose implicitement que ces changements sont *infinitement lents*, et cette hypothèse est certainement incorrecte. *L'amplitude du moment induit dans la molécule par la lumière incidente varie avec le temps, et l'onde réémise par la molécule n'est pas sinusoïdale.* Les mouvements moléculaires et les chocs doivent produire un « élargissement » de la radiation diffusée par rapport à la radiation incidente ; les rotations et vibrations des molécules doivent faire apparaître, dans le spectre de la lumière diffusée, des raies secondaires de part et d'autre de la raie principale diffusée sans changement de longueur d'onde.

Ainsi la diffusion moléculaire d'une radiation rigoureusement monochromatique doit être accompagnée :

- 1° D'un élargissement de la radiation principale ;
- 2° De l'apparition de radiations supplémentaires.

Si le spectre de la lumière incidente est uniquement constitué d'une raie fine, on doit retrouver, dans le spectre de la lumière réémise, cette *raie principale élargie et accompagnée de raies secondaires.*

3. Le phénomène des battements optiques et le classement des radiations supplémentaires ⁽³⁾. — La lumière incidente (pulsation ω ; longueur d'onde λ) se propage suivant Ox . Le moment électrique induit dans une molécule, projeté suivant une direction p , par exemple suivant la section principale du nicol à travers lequel on observe la lumière

⁽²⁾ Y. ROCARD, *Annales de Physique* (1928).

⁽³⁾ Nous n'envisagerons pas ici l'élargissement par effet Doppler-Fizeau qui, tout au moins dans les liquides, est masqué par d'autres causes d'élargissement, beaucoup plus importantes, mises en évidence par Cabannes et Daure dans leurs expériences sur le benzène et l'éther.

diffusée, est de la forme

$$A_p = a_p \sin \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} \right).$$

et, pour une molécule isotrope de Lord Rayleigh, l'amplitude a_p est constante : dans ce cas, la vibration diffusée est sinusoïdale. Un appareil dispersif (spectroscopie à réseau ou à prisme, interféromètre) montrerait que la radiation diffusée est identique à la radiation incidente.

Dans la direction Oy , à la distance r , le vecteur électrique de l'onde diffusée sera (d'après la théorie classique de Maxwell appliquée au doublet de Hertz)

$$\frac{4\pi^2}{\lambda^2 r} a_p \sin \left(\omega t - 2\pi \frac{x+y}{\lambda} \right). \quad (1)$$

Cette formule exprime que le rayonnement est proportionnel à l'accélération des charges électriques qui rayonnent, et le calcul qui y mène exige la forme sinusoïdale du moment A_p .

Mais pour toutes les autres formes de modèle moléculaire qu'il a été nécessaire d'introduire (molécules anisotropes en train de tourner, molécules oscillantes en train de vibrer), a_p est une fonction du temps, et le rayonnement ne va pas être donné immédiatement par la formule (1). Nous pourrions chercher les caractéristiques de l'onde créée par la vibration non sinusoïdale A_p des charges du doublet, puis analyser l'onde diffusée dans un appareil dispersif. Mais le rôle de cet appareil dispersif sera précisément d'extraire et de séparer, dans la dérivée seconde $\frac{\partial^2 A_p}{\partial t^2}$, des sinusoïdes qu'il est beaucoup plus simple de faire apparaître dès le début. Supposons donc que a_p se compose d'une partie fixe et d'une partie oscillante,

$$a_p = \bar{a}_p [1 + \varepsilon \cos(\alpha t + \varphi)];$$

α est la pulsation, et φ , la phase de cette oscillation, que nous pouvons annuler grâce à un choix convenable de l'origine des temps; en effet les deux phénomènes périodiques ω et α , n'ayant pas même fréquence, repassent tous les deux simultanément par leur valeur moyenne au bout d'un certain temps. Nous voyons que A_p peut se décomposer en une somme de sinus et cosinus

$$\begin{aligned} A_p &= \bar{a}_p \sin \left(\omega t - 2\pi \frac{x}{\lambda} \right) + \varepsilon \bar{a}_p \cos \alpha t \sin \left(\omega t - 2\pi \frac{x}{\lambda} \right) \\ &= \bar{a}_p \sin \left(\omega t - 2\pi \frac{x}{\lambda} \right) + \frac{\varepsilon \bar{a}_p}{2} \sin \left[(\omega + \alpha) t - \frac{2\pi x}{\lambda} \right] + \frac{\varepsilon \bar{a}_p}{2} \sin \left[(\omega - \alpha) t - \frac{2\pi x}{\lambda} \right], \end{aligned}$$

et le rayonnement diffusé se composera des divers termes obtenus en appliquant la formule (1) à chacun des termes de A_p . Gardons les notations ω et λ pour la pulsation et la fréquence de l'onde incidente, nous aurons comme vecteur électrique de l'onde diffusée, en tenant compte de la différence de phase introduite par la propagation sur Oy :

$$\begin{aligned} &\frac{4\pi^2}{\lambda^2 r} \bar{a}_p \sin \left[\omega t - \frac{2\pi(x+y)}{\lambda} \right] \\ &\quad + \frac{4\pi^2}{\lambda^2 r} \left(1 + \frac{\alpha}{\omega} \right)^2 \frac{\varepsilon \bar{a}_p}{2} \sin \left[(\omega + \alpha) t - \frac{2\pi x}{\lambda} - \frac{2\pi y}{\lambda} \left(1 + \frac{\alpha}{\omega} \right) \right] \\ &\quad + \frac{4\pi^2}{\lambda^2 r} \left(1 - \frac{\alpha}{\omega} \right)^2 \frac{\varepsilon \bar{a}_p}{2} \sin \left[(\omega - \alpha) t - \frac{2\pi x}{\lambda} - \frac{2\pi y}{\lambda} \left(1 - \frac{\alpha}{\omega} \right) \right]. \end{aligned}$$

Le premier terme donne la lumière diffusée classique, sans changement de longueur d'onde. Les deux autres donnent une *nouvelle radiation secondaire*, de longueur d'onde $\lambda(1 \pm z/\omega)$ déplacée; on peut l'envisager, si l'on veut, comme due à un *phénomène de battement* entre l'onde incidente et la vibration propre α ; il serait d'ailleurs plus correct de dire que les battements entre les vibrations $\lambda(1 \pm z/\omega)$ produiraient la variation d'amplitude $\varepsilon \bar{a}_p \cos z$, et que le phénomène observé est le phénomène inverse des battements.

Les battements optiques consistent en une modification des systèmes de franges produites par deux sources cohérentes mais de longueur d'onde différente (cohérentes, c'est-à-dire partant en concordance de phase d'un point donné). On sait comment Corbino a essayé vainement autrefois de les mettre en évidence. Il chercha à faire interférer les deux vibrations produites en dédoublant une source par effet Zeeman. Ce résultat négatif a paru très surprenant à l'époque, il semblait démontrer l'impossibilité des battements optiques, tandis que A. Righi semblait en obtenir en faisant réinterférer deux vibrations séparées d'un même faisceau par biréfringence, et que Wood faisait la remarque toute simple que le défilé des franges de l'appareil de Michelson obtenu par déplacement d'un des miroirs suffisait à lui seul à prouver l'existence des dits battements: en effet, le faisceau qui s'est réfléchi sur le miroir mobile a eu sa longueur d'onde modifiée par effet Doppler-Fizeau. Actuellement, le résultat négatif de l'expérience de Corbino ne nous surprend plus, puisque, d'après la théorie des quanta, les atomes émettant deux vibrations déplacées (d'un triplet Zeeman normal, par exemple), *ne sont pas les mêmes*, et par conséquent émettent sans relation de phase et sans pouvoir d'interférer. D'ailleurs, il serait encore intéressant aujourd'hui de chercher à réaliser les expériences de battements optiques proposées par M. Cotton en 1911-1912 [*Le Radium*, t. 8 (1911), p. 404; t. 9 (1912), p. 19].

En attendant, il est hors de doute qu'il faut envisager les battements optiques dans la diffusion moléculaire de la lumière. Dès l'introduction des molécules anisotropes, Lord Rayleigh aurait pu le faire. Il ne semble pas y avoir songé, et c'est seulement en 1924 que Cabannes, à l'occasion des molécules anisotropes, et indépendamment, en 1927, Rocard, à l'occasion des molécules oscillantes, ont envisagé le problème [2] [3] (4).

La récente découverte de Raman [1], qui a trouvé dans la lumière diffusée par les milieux matériels transparents, des radiations que ne contient pas la lumière incidente, nous a décidés à publier ici nos vues théoriques primitives pour les contrôler expérimentalement. On doit penser, en effet, que les radiations de Raman s'expliquent en faisant appel aux fréquences propres de rotation et d'oscillation des molécules. Nous verrons que *les conséquences théoriques de l'hypothèse classique de l'« oscillateur virtuel »*, dans laquelle on associe à chaque molécule un moment induit dont la phase suit la vibration excitatrice et dont la direction et l'amplitude varient avec les mouvements moléculaires, *sont en désaccord avec les lois expérimentales obtenues par Cabannes et Daure dans l'étude de l'effet Raman*. Cependant, cette théorie classique a su prévoir d'avance avec exactitude les longueurs d'onde des raies nouvelles de Raman, en donnant la relation entre une fréquence de Raman et la fréquence excitatrice.

4. Battements intermoléculaires et radiation peu dispersée de Cabannes et Daure. — Dès 1924, Cabannes étudiait les anneaux d'interférence produits à travers un étalon interférentiel Perot et Fabry par la radiation 4 358 Å de l'arc au mercure après diffusion par le butane gazeux dans les conditions ordinaires (5).

Les anneaux obtenus par diffusion moléculaire de la lumière au sein du gaz ont été comparés par photographie à ceux que diffuse une feuille de papier photographique à grain fin exposée à la lumière, développée, fixée et séchée. L'étalon avait 10 mm d'épaisseur, ce qui correspond à un ordre d'interférence au centre voisin de 46 000. On constate que les anneaux obtenus par diffusion sur la surface noire ont la même netteté que les anneaux fournis directement par l'arc au mercure; *au contraire, la diffusion de la lumière au sein*

(4) Les numéros en caractères gras renvoient le lecteur à l'index bibliographique qui termine cet article.

(5) *La diffusion moléculaire de la Lumière*, Paris (1928).

du gaz donne des anneaux beaucoup moins nets. On peut cependant mesurer leur diamètre au comparateur. Quatre mesures indépendantes ont donné :

Diamètre du premier anneau en millimètres.

Butane.	Surface noire.
0,503	0,523
0,485	0,507
0,474	0,509
0,480	0,505

Le diamètre des anneaux est donc un peu plus petit avec le butane, *ce qui correspond à une augmentation de λ voisine de 0,01 Å pour le centre de la raie élargie.*

Des mesures préliminaires, beaucoup plus faciles, faites avec un étalon interférentiel de 15 mm d'épaisseur, avaient montré que les radiations du groupe 4358 Å conservent la même longueur d'onde à 0,001 Å près et donnent des anneaux aussi nets, soit après réflexion sur verre, argent, or, fuchsine, soit après diffusion sur porcelaine, bois, papier, argent réduit. Ces expériences, qui différencient nettement la diffusion moléculaire au sein d'un fluide de la diffusion par une surface solide, sont à rapprocher des expériences de Rocard et Rothschild [6] sur l'absence d'effet Doppler-Fizeau par réflexion.

Ces deux effets, diminution de netteté des anneaux et déplacement apparent de longueur d'onde, doivent se retrouver dans les liquides, mais le premier, considérablement amplifié, masque complètement le second. C'est le *phénomène nouveau de l'élargissement des raies spectrales par diffusion* observé par Cabannes et Daure [4]. La raie 4358 Å du mercure, après diffusion dans le benzène, est remplacée, sur un cliché assez posé, par une large bande spectrale qui s'étend *symétriquement* sur un intervalle total de 50 Å environ, de part et d'autre de la raie primitive. L'élargissement est le même avec le toluène; il est plus faible avec l'éther. Cabannes et Daure ont mesuré la répartition des intensités dans la raie élargie par diffusion. Ils ont obtenu :

		Distance au centre de la raie (en Å)				
		0	4	8	12	16
Intensités relatives.	Benzène.....	10 000	400	80	25	8
	Ether.....	10 000	20	4	»	»

On peut admettre que ces nouvelles radiations peu dispersées correspondent, comme les radiations très séparées de Raman, à des phénomènes de battements, mais qui auraient *une autre cause que les vibrations et les rotations moléculaires*. Il faut les rapprocher au contraire de l'ancienne théorie de l'élargissement des raies d'émission par les chocs.

On sait qu'autrefois Michelson tenta d'expliquer l'élargissement des raies spectrales sous l'influence de la pression en admettant que l'effet d'un choc moléculaire sur un centre émettant se traduit par une variation brusque et désordonnée de l'amplitude et de la phase du train d'ondes émis. La représentation de ces variations brusques par des séries de Fourier montre que le phénomène équivaut bien à un élargissement des raies. Mais, même avec la théorie perfectionnée de Gouy [*Journal de Physique*, (1920)], l'hypothèse paraît incapable de rendre compte des faits. On y arrive au contraire d'une façon convenable dans les théories modernes en considérant l'élargissement comme un effet Stark variable, produit par des particules plus ou moins ionisées, ou même par les molécules neutres, dont les doublets et quadruplets agissent sur les centres émettants (Debye, Holtzmark). Ici, dans le cas de la diffusion ordinaire de la lumière par un fluide, nous estimons qu'il faut reprendre en considération le point de vue de Michelson. On a, en effet, affaire à des vibrations régulières (au moins pendant la durée des trains d'ondes qui constituent la lumière incidente); ces vibrations sont diffusées par des molécules, mais les molécules ont un pouvoir diffusant (moment électrique) qui varie suivant les positions relatives des ions et atomes du liquide. Les mouvements des molécules voisines causent des variations conti-

(⁶) *C. R.*, t. 186 (1928), p. 213.

nues (et relativement lentes devant les fréquences propres d'oscillation ou de rotation) du moment électrique moléculaire : ce sont les fluctuations du champ moléculaire. Les chocs directs causent des variations brusques, mais non périodiques, des distances des ions et par suite du moment électrique de la molécule. Toutes ces causes provoquent des irrégularités d'amplitude de la vibration diffractée qui équivalent, d'après la théorie classique, à un élargissement.

Les radiations peu dispersées de Cabanne-Daure, qui forment un spectre continu, seraient donc des phénomènes de battements dus aux actions intermoléculaires et aux chocs. Les radiations très dispersées de Raman, qui forment un spectre discontinu, pourraient être, au contraire, des phénomènes de battements dus aux fréquences propres des molécules, et *plus spécialement aux fréquences d'oscillation*. En effet, les radiations dues aux fréquences propres de rotation des molécules sont peu dispersées, et au moins dans le cas des liquides, noyées dans l'élargissement continu que nous venons de décrire.

Il y aurait un travail théorique considérable en perspective pour mettre sur pied l'explication mathématique complète de ces divers phénomènes et pour prévoir non seulement la fréquence, ce qui est facile, mais encore la structure fine et l'intensité des divers rayonnements secondaires prévus. Dans cet article, nous laisserons dès maintenant de côté la question des phénomènes de battement dus aux actions intermoléculaires, et nous étudierons uniquement les spectres discontinus fournis par les battements de rotation et de vibration des molécules, auxquelles nous attribuerons des fréquences propres bien définies.

5. Calcul des spectres de diffusion-rotation. — Nous nous bornerons, dans ce qui va suivre, à des molécules présentant une symétrie de révolution aussi bien pour leurs propriétés optiques que pour leur ellipsoïde d'inertie. On pourrait envisager le cas général d'une molécule à ellipsoïde d'inertie quelconque et à trois axes d'anisotropie optique inégaux, mais l'étude des rotations libres fait alors apparaître des fonctions elliptiques qui la compliquent; après avoir décomposé en séries de Fourier, on retrouverait d'ailleurs des fonctions circulaires, donnant lieu à des calculs tout à fait identiques à ceux que nous allons indiquer. Enfin l'expérience est pour le moment incapable de décider si l'ellipsoïde d'anisotropie optique d'une molécule est de révolution ou non : il suffit donc de traiter le premier cas, et il semble alors illogique d'introduire un ellipsoïde d'inertie à trois axes inégaux.

Le mouvement instantané de la molécule autour de son centre O consiste en une rotation Oi, qu'on peut décomposer en trois rotations élémentaires suivant les trois axes. La rotation suivant Ow, axe de révolution, peut évidemment être ignorée au point de vue des propriétés optiques. Seule la rotation Oi' dans le plan uOv nous importe. D'autre part, l'axe Ou est arbitraire dans son plan. Nous le prendrons dans la direction Oi' de la rotation. Il est entendu d'autre part que nous étudions la rotation dans l'intervalle de deux chocs, pendant lequel Ou va être fixe.

Soient des axes fixes Ox, Oy, Oz. Ou est caractérisé par rapport à eux par sa colatitude ψ et par sa longitude γ à partir de Ox.

Les axes Ov, Ow sont dans un plan perpendiculaire à Ou et tournent dans ce plan avec une vitesse uniforme. Ce plan vOw rencontre le plan fixe (Ou, Oz) suivant une droite Ow₀ à partir de laquelle nous pouvons compter la rotation. Ainsi, l'angle wOw₀ sera $\alpha t + \varphi$, α étant la pulsation de la rotation, et φ , une phase. Le trièdre Ou, Ow₀, se complète alors par la droite Ov₀ qui, d'après ce qui précède, se trouve dans le plan xOy, faisant l'angle χ avec Oy.

On a alors les tableaux de cosinus suivants :

	Ox	Oy	Oz		Ou	Ov ₀	Ow ₀
Ou	sin ψ cos γ	sin ψ sin γ	cos ψ	Ov	0	cos ($\alpha t + \varphi$)	- sin ($\alpha t + \varphi$)
Ov ₀	- sin γ	cos γ	0	Ow	0	sin ($\alpha t + \varphi$)	cos ($\alpha t + \varphi$)
Ow ₀	- cos ψ cos γ	- cos ψ sin γ	sin ψ				

$$\left. \begin{aligned} \cos wx &= - \sin \gamma \sin (\alpha t + \varphi) - \cos \psi \cos \gamma \cos (\alpha t + \varphi) \\ \cos wz &= \sin \psi \cos (\alpha t + \varphi) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Nous appellerons g, g', g' les moments induits par un champ électrique unité suivant les trois axes principaux Ow, Ov, Ou de la molécule.

Nous avons en somme à refaire la théorie de la diffusion suivant des méthodes bien classiques, mais en tenant compte du phénomène de battement jusqu'ici négligé. Nous nous contenterons de chercher la lumière diffusée suivant Oy , le rayon incident se propageant suivant Ox , et étant polarisé dans le plan xOy . La généralisation pour une direction quelconque et pour une polarisation incidente quelconque se fait comme dans les théories antérieures. On trouve aisément que le moment induit par le champ Z dans la molécule anisotrope a pour projection sur Oz :

$$\zeta = \frac{g + 2g'}{3} Z + (g - g') \left[\cos^2 wz - \frac{1}{3} \right] Z. \quad (3)$$

et sur Ox :

$$\xi = (g - g') \cos wz \cos wx Z. \quad (4)$$

Il est commode d'introduire d'une part l'indice de réfraction, par la formule

$$\frac{g + 2g'}{3} = \frac{3}{4\pi n} \frac{\mu^2 - 1}{\mu^2 + 2} \quad (5)$$

(n étant le nombre de molécules par unité de volume), et d'autre part l'anisotropie

$$\delta = \frac{g - g'}{g + 2g'}. \quad (6)$$

Enfin le champ agissant \vec{Z} est relié au champ extérieur \vec{E} par la formule (7)

$$Z = E \left(\frac{\mu^2 + 2}{3} \right). \quad (7)$$

1. *Cherchons l'intensité diffusée suivant Oy et observée à travers un nicol orienté suivant Oz : seul le moment ξ intervient. On a*

$$\cos^2 wz = \sin^2 \psi \cos^2 (\alpha t + \varphi) = \frac{\sin^2 \psi}{2} + \frac{\sin^2 \psi}{2} \cos 2(\alpha t + \varphi), \quad (8)$$

d'où, en introduisant $Z = Z_0 \sin \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} \right)$ et en transformant quelques produits de sin et cos,

$$\left. \begin{aligned} \frac{\zeta}{Z_0} = & \left(\frac{g + 2g'}{3} \right) \sin \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} \right) + (g - g') \left(\frac{\sin^2 \psi}{2} - \frac{1}{3} \right) \sin \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} \right) \\ & + \left(\frac{g - g'}{4} \right) \sin \left[\left(\omega + 2\alpha t - \frac{2\pi x}{\lambda} + 2\varphi \right) \right] \sin^2 \psi \\ & + \left(\frac{g - g'}{4} \right) \sin \left[\left(\omega - 2\alpha t - \frac{2\pi x}{\lambda} - 2\varphi \right) \right] \sin^2 \psi. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Les deux premiers termes du second membre donnent une diffusion sans changement de longueur d'onde. Le premier terme correspond à un moment électrique à coefficient constant, ou isotrope; la diffusion correspondante vient uniquement des fluctuations en densité et vaut, comme on sait, pour l'unité de volume et pour l'éclairement unité

$$a_z = \frac{\pi^2}{\lambda^4} (\mu^2 - 1)^2 \frac{RT^3}{N}. \quad (10)$$

Le second terme est nul en moyenne : $\overline{\sin^2 \psi}$, sur la sphère, vaut en effet $2/3$. Donc la

(7) Le résultat du calcul est du reste indépendant de cette relation due à Lorentz et dont l'exactitude est maintenant très justement contestée par M. R. de Malleman.

diffusion correspondante vient uniquement des fluctuations en orientation. Si on les suppose indépendantes pour toutes les molécules, il faut ajouter les intensités, d'où, pour l'unité de volume,

$$b_z = \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{\delta^2}{3} (\mu^2 - 1)^2. \quad (11)$$

[On obtient l'intensité diffusée en multipliant par $4\pi^2/\lambda^2$ l'expression

$$(g - g') \left(\frac{\sin^2 \psi}{2} - \frac{1}{3} \right);$$

en élevant au carré; en prenant la moyenne

$$\overline{\left(\frac{\sin^2 \psi}{2} - \frac{1}{3} \right)^2} = \frac{1}{45}$$

pour toutes orientations; en introduisant $(\mu^2 - 1)$ et δ par les formules données plus haut, et enfin en multipliant par n , nombre de molécules par unité de volume]

Traisons ensemble les deux autres termes; nous le ferons toujours, désormais, en écrivant $\omega \pm 2\alpha$ et $\pm \varphi$ pour abrégé. La longueur d'onde de la lumière diffusée va devenir :

$$\frac{\lambda}{1 \pm \frac{2\alpha}{\omega}}$$

La phase φ varie au hasard; nous admettrons qu'en conséquence il faut ajouter les intensités pour toutes les molécules. L'intensité pour les n molécules est alors :

$$\left(1 \pm \frac{2\alpha}{\omega} \right)^4 \frac{16\pi^4}{\lambda^4} n \left(\frac{g - g'}{4} \right)^2 \overline{\sin^2 \psi} E^2 \left(\frac{\mu^2 + 2}{3} \right)^2. \quad (12)$$

[Remarquons que le champ de polarisation $E \left(\frac{\mu^2 - 1}{3} \right)$ qui vient s'ajouter au champ extérieur est bien le champ de polarisation pour la pulsation incidente ω , l'indice μ se rapporte donc dans toutes les formules qui vont suivre à la longueur d'onde non modifiée].

On trouve $\overline{\sin^2 \psi}$, sur la sphère, égal à $8/15$. Introduisant δ et $\mu^2 - 1$, on a les intensités

$$\begin{aligned} C_{1z} &= \left(1 \pm \frac{2\alpha}{\omega} \right)^4 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{3\delta^2}{10} (\mu^2 - 1)^2. \\ C_{2z} & \end{aligned} \quad (13)$$

2. *Evaluons maintenant la lumière diffusée suivant Ox.* Le moment induit suivant Ox est

$$(g - g') \cos wz \cos wx Z_0 \sin \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} \right). \quad (14)$$

Tenant compte du tableau des cosinus, on le trouve égal à :

$$\left. \begin{aligned} & - (g - g') Z_0 \left[\frac{\cos \psi \sin \psi \cos \gamma}{2} \right] \sin \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} \right) \\ & + (g - g') Z_0 \left[- \frac{\sin \psi \sin \gamma}{2} \right] \sin 2(\alpha t + \varphi) \sin \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} \right) \\ & + (g - g') Z_0 \left[- \frac{\cos \psi \sin \psi \cos \gamma}{2} \right] \cos 2(\alpha t + \varphi) \sin \left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda} \right). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Au premier terme correspond une diffusion qui est visiblement donnée par la formule (11) à condition d'y remplacer

$$\overline{\left(\frac{\sin^2 \psi}{2} - \frac{1}{3}\right)^2} = \frac{1}{45}$$

par

$$\frac{\overline{\cos^2 \psi \sin^2 \psi \cos^2 \chi}}{4}$$

Or

$$\overline{\cos^2 \chi} = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \overline{\cos^4 \psi \sin^2 \psi} = \frac{2}{15}$$

D'où une intensité

$$b_x = \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \cdot \frac{3 \delta^2}{20} (\mu^2 - 1)^2. \quad (16)$$

[On remarquera que le quotient de (16) par (11) donne 3/4 : c'est bien la dépolarisation en lumière incidente polarisée d'une diffusion d'orientation pure d'après la théorie classique ; dorénavant, toutes diffusions correspondantes suivant Ox et Oz vont nous donner la dépolarisation 3/4]. On traite les deux autres termes après avoir introduit les transformations

$$\left. \begin{aligned} & \sin(2\alpha t + 2\varphi) \sin\left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda}\right) \\ &= \frac{\cos\left[(\omega - 2\alpha)t - \frac{2\pi x}{\lambda} - 2\varphi\right] - \cos\left[(\omega + 2\alpha)t - \frac{2\pi x}{\lambda} + 2\varphi\right]}{2} \\ & \cos(2\alpha t + 2\varphi) \sin\left(\omega t - \frac{2\pi x}{\lambda}\right) \\ &= \frac{\sin\left[(\omega + 2\alpha)t - \frac{2\pi x}{\lambda} + 2\varphi\right] - \sin\left[(\omega - 2\alpha)t - \frac{2\pi x}{\lambda} - 2\varphi\right]}{2} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

On trouve par le même mécanisme, en tenant compte de

$$\overline{\sin^2 \psi \sin^2 \chi} = \frac{1}{3}, \quad \overline{\cos^2 \psi \sin^2 \psi \cos^2 \chi} = \frac{1}{15},$$

les deux intensités

$$\left. \begin{aligned} C_{1x} \\ C_{2x} \end{aligned} \right\} = \left(1 \pm \frac{2\alpha}{\omega}\right)^2 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{9\delta^2}{40} (\mu^2 - 1)^2. \quad (18)$$

3. *Vérification de ces résultats* : Si l'on fait tendre la fréquence α vers zéro, on doit évidemment retrouver les formules de diffusion classiques. On a en effet :

Intensité suivant Oz :

$$\frac{\pi^2 (\mu^2 - 1)^2}{\lambda^4 n} E^2 \left[\frac{RT\beta n}{N} + \delta^2 \left(\frac{1}{5} + \frac{3}{10} + \frac{3}{10} \right) \right]$$

Intensité suivant Ox :

$$\frac{2 (\mu^2 - 1)^2}{4 n} E^2 \left[\delta^2 \left(\frac{3}{20} + \frac{9}{40} + \frac{9}{40} \right) \right]$$

(19)

en tenant compte des résultats (10), (11), (13) pour Oz et (16), (18) pour Ox. D'où la dépolarisation ρ' :

en lumière polarisée :

$$\rho' = \frac{\frac{3}{5} \delta^2}{\frac{RT\beta n}{N} + \frac{4}{5} \delta^2} \tag{20}$$

et en lumière naturelle :

$$\rho = \frac{\frac{6}{5} \delta^2}{\frac{RT\beta n}{N} + \frac{7}{5} \delta^2}$$

Résultat classique publié depuis longtemps par Rocard sous le nom de « formule genre Vessot-King » et retrouvé par Ramanathan.

4. *Résumé.* — La décomposition des résultats de la théorie classique du problème de battements ainsi traité peut se représenter sur le diagramme suivant. Notons bien que les intensités trouvées se rapportent au cas entièrement idéal où les molécules auraient toutes la même vitesse de rotation

Théorie classique :

$$\begin{array}{c} \uparrow \text{Vibration} \\ \uparrow \text{suivant Oz.} \\ \hline \omega \left| \frac{RT\beta n}{N} + \frac{4}{5} \delta^2 \right. \\ \hline \downarrow \text{Vibration} \\ \downarrow \text{suivant Ox.} \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{fréquences}$$

Théorie actuelle :

$$\begin{array}{c} \uparrow \text{Vibration} \\ \uparrow \text{suivant Oz.} \\ \hline \omega - 2\alpha \left| \left(1 - \frac{2\alpha}{\omega}\right)^4 \frac{3}{10} \delta^2 \right. \\ \hline \omega \left| \frac{RT\beta n}{N} + \frac{4}{5} \delta^2 \right. \\ \hline \omega + 2\alpha \left| \left(1 + \frac{2\alpha}{\omega}\right)^4 \frac{3}{10} \delta^2 \right. \\ \hline \downarrow \text{Vibration} \\ \downarrow \text{suivant Ox.} \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{fréquences}$$

6. Calcul des spectres de diffusion-vibration et de diffusion-vibration-rotation.

— Nous avons à introduire ici un modèle moléculaire qui comporte une vibration propre. Pour cela, considérons le plus simple, la molécule biatomique à deux atomes identiques isotropes. Nous généraliserons ensuite.

Soit a la réfractivité (coefficient de polarisation) d'un des atomes ; on obtient aisément, en fonction de la distance r des centres ⁽⁸⁾, les moments principaux de la molécule

$$\left. \begin{array}{l} g = \frac{2a}{1 - \frac{2a}{r^3}} \quad \delta = \frac{g - g'}{g + 2g'} = \frac{a}{r^3} + \dots \quad g - g' = \frac{6a^3}{r^3} + \dots \\ g' = \frac{2a}{1 + \frac{a}{r^3}} \quad g + 2g' = 6a + \frac{12a^3}{r^6} + \dots \end{array} \right\} \tag{21}$$

Admettons que r oscille et soit de la forme $r = r_0 + \Delta r \cos(st + \varphi')$; s , pulsation d'oscillation ; φ' , phase variable d'une molécule à l'autre.

⁽⁸⁾ Y. ROCARD, *Annales de Physique* (1928). — J. CABANNES, « La Diffusion moléculaire de la Lumière ».

On voit que l'on a :

$$g - g' = \frac{6a^2}{r_0^3} - \frac{18a^2}{r_0^3} \frac{\Delta r}{r_0} \cos(st + \varphi') = g_0 - g'_0 - \frac{18a^2}{r_0^3} \frac{\Delta r}{r_0} \cos(st + \varphi')$$

$$g + 2g' = g_0 + 2g'_0 - \frac{72a^3}{r_0^3} \frac{\Delta r}{r_0} \cos(st + \varphi')$$

en introduisant les valeurs g_0 et g'_0 de g et g' sans oscillation.

Ces formules peuvent encore s'écrire, en tenant compte de la valeur moyenne δ_0 de δ ,

$$\left. \begin{aligned} g - g' &= g_0 - g'_0 - \sigma \delta_0 (g_0 + 2g'_0) \frac{\Delta r}{r} \cos(st + \varphi') \\ g + 2g' &= g_0 + 2g'_0 - \tau \delta_0^2 (g_0 + 2g'_0) \frac{\Delta r}{r} \cos(st + \varphi'), \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

en posant $\sigma = 1$, $\tau = 12$. Plus généralement, quel que soit le type de molécule choisi, on peut reconnaître qu'on aura toujours des formules du type

$$\left. \begin{aligned} g - g' &= g_0 - g'_0 - \sum_i \tau_i \delta_0 (g_0 + 2g'_0) \frac{\Delta r_i}{r_i} \cos(s_i t + \varphi'_i) \\ g + 2g' &= (g_0 + 2g'_0) \left[1 - \sum_i \tau_i \delta_0^2 \frac{\Delta r_i}{r_i} \cos(s_i t + \varphi'_i) \right] \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

les σ_i et τ_i étant des nombres dépendant uniquement de la configuration géométrique de la molécule, et r_i étant une distance entre deux ions ou deux atomes dans la molécule. Dans ce qui va suivre, nous développerons les calculs pour une seule fréquence propre s , c'est-à-dire avec les formules (22).

Pour abrégier l'écriture dans les calculs intermédiaires, on posera encore

$$h = \sigma (g_0 + 2g'_0) \delta \frac{\Delta r}{r} \quad k = \tau (g_0 + 2g'_0) \delta^2 \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2. \quad (24)$$

Reprenons les calculs de diffusion.

1. *Intensité diffusée analysée suivant Oz.* — On a le moment électrique parallèle à Oz en remplaçant, dans la formule (3), $g - g'$ et $g + 2g'$ par leur valeur (22). Pour abrégier, nous n'écrirons plus les phases dans les sinus et cosinus dépendant du temps.

Nous aurons alors pour le moment parallèle à Oz ,

$$\left. \begin{aligned} \frac{\zeta}{Z_0} &= \left(\frac{g_0 + 2g'_0}{3} \right) \sin \omega t + (g_0 - g'_0) \left\{ \sin^2 \psi \left(\frac{1 + \cos 2\alpha t}{2} \right) - \frac{1}{3} \right\} \sin \omega t \\ &- \frac{k}{3} \cos st \sin \omega t - h \left(\frac{\sin^2 \psi}{2} - \frac{1}{3} \right) \cos st \sin \omega t \\ &- \frac{h}{2} \sin^2 \psi \cos 2\alpha t \cos st \sin \omega t. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Les deux premiers termes, première ligne du second membre, donnent le spectre de diffusion pure et le spectre de diffusion-rotation déjà calculé (formules 10, 11, 13). Les deux termes de la seconde ligne donnent un spectre nouveau, à fréquence $\omega \pm s$, qui est le spectre de diffusion-vibration, indépendant de la rotation.

Pour le premier de ces termes (en $k/3$), on trouve aisément les deux intensités

$$\left(1 \pm \frac{s}{\omega} \right)^4 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{(\mu^2 - 1)^2}{4} \left(\frac{k}{g_0 + 2g'_0} \right)^2$$

et en remplaçant k par sa valeur (24),

$$\left. \begin{array}{l} d_{1z} \\ d_{2z} \end{array} \right\} = \left(1 \pm \frac{s}{\omega}\right)^4 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{(\mu^2 - 1)^2}{4} \sigma^2 \delta^2 \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2 \quad (26)$$

Pour l'autre terme (en h), on a les deux intensités

$$\left(1 \pm \frac{s}{\omega}\right)^4 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{(\mu^2 - 1)^2}{20} \left(\frac{h}{g_0 + 2g'_0}\right)^2$$

et, en utilisant la valeur (24) de h ,

$$\left. \begin{array}{l} e_{1z} \\ e_{2z} \end{array} \right\} = \left(1 \pm \frac{s}{\omega}\right)^4 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{(\mu^2 - 1)^2}{20} \sigma^2 \delta^2 \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2. \quad (27)$$

Enfin le dernier terme du second membre de (25), après transformation du produit $\cos 2\alpha t \cos st \sin \omega t$, donne quatre intensités diffusées pour les quatre pulsations $\omega \pm 2\alpha \pm s$, dont la valeur est

$$\left(1 \pm \frac{2\alpha \pm s}{\omega}\right)^4 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{3(\mu^2 - 1)^2}{40} \left(\frac{h}{g_0 + 2g'_0}\right)^2$$

ou

$$\left. \begin{array}{l} f_{1z} \\ f_{2z} \\ f_{3z} \\ f_{4z} \end{array} \right\} = \left(1 \pm \frac{2\alpha \pm s}{\omega}\right)^4 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{3(\mu^2 - 1)^2}{40} \sigma^2 \delta^2 \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2. \quad (28)$$

Les quatre termes inclus dans (28) constituent la fraction du spectre de diffusion-vibration rotation qui passe à travers un nicol parallèle à Oz .

2. *Intensité diffusée analysée suivant Ox .* — On a de même pour le moment ξ parallèle à O , en utilisant l'expression (15),

$$\frac{\xi}{Z_0} = \sin \omega t [(g_0 - g'_0) - h \cos st] \left[-\frac{\sin \psi \sin \chi}{2} \sin 2\alpha t - \frac{\cos \psi \sin \psi \cos \chi}{2} \cos 2\alpha t - \frac{\cos \psi \sin \psi \cos \chi}{2} \right].$$

Les termes en $g_0 - g'_0$ donnent le spectre de diffusion pure et diffusion-rotation déjà calculé en (16) et (18). Les termes en $h \cos st$ donnent des intensités qui auront en facteur $(h/2)^2$ au lieu de $(g_0 - g'_0)^2$, et des fréquences $\omega \pm s$ au lieu de ω , $\omega \pm 2\alpha \pm s$ au lieu de $\omega \pm 2\alpha$. Leur calcul se déduit donc presque immédiatement de (16) et (18), en introduisant les fréquences voulues et en multipliant (16) et (18) par

$$\frac{h^2}{(g_0 - g'_0)^2} = \frac{h^2}{4(g_0 + 2g'_0)^2} \frac{1}{\delta^2},$$

d'où les intensités respectives

$$\left(1 \pm \frac{s}{\omega}\right)^4 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{3(\mu^2 - 1)^2}{80} \left(\frac{k}{g_0 + 2g'_0}\right)^2$$

et

$$\left(1 \pm \frac{2\alpha \pm s}{\omega}\right)^4 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{9}{160} (\mu^2 - 1)^2 \left(\frac{h}{g_0 + 2g'_0}\right)^2$$

qu'on peut encore réécrire, d'après (24)

$$\left. \begin{array}{l} e_{1z} \\ e_{2z} \end{array} \right\} = \left(1 \pm \frac{s}{\omega}\right)^2 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{3(\mu^2 - 1)^2}{80} \sigma^2 \delta^2 \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2 \quad (29)$$

et

$$\left. \begin{matrix} f_{1x} \\ f_{2x} \\ f_{3x} \\ f_{4x} \end{matrix} \right\} = \left(1 \pm \frac{2\alpha \pm s}{\omega} \right)^4 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{9(\mu^2 - 1)^2}{160} \sigma^2 \delta^2 \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2. \quad (30)$$

On remarquera que le rapport (29)/(27) vaut bien $\frac{3}{80} \times 20 = \frac{3}{4}$, ainsi que le rapport des seconds membres de (30) et (28), conformément à ce qu'on doit attendre de façon générale pour la dépolarisation de la diffusion d'orientation.

7. **Résumé.** — L'ensemble des radiations constituant le spectre de diffusion totale, pour une molécule à symétrie de révolution, et pour le cas idéal d'une fréquence de rotation α et d'une fréquence de vibration s pures est donné par le tableau I.

TABLEAU I.

LONGUEUR D'ONDE	INTENSITÉ POLARISÉE SUIVANT Oz	INTENSITÉ POLARISÉE SUIVANT Ox
λ	$a_z = \frac{\pi^2}{\lambda^4} (\mu^2 - 1)^2 \frac{RT\beta}{N}$	$a_x = 0$
λ	$b_z = \frac{\pi}{\lambda^4 n} \frac{\delta^2}{5} (\mu^2 - 1)^2$	$b_x = \frac{3}{4} b_z$
$\lambda / \left(1 \pm \frac{2\alpha}{\omega} \right)$	$c_{1z}, c_{2z} = \left(1 \pm \frac{2\alpha}{\omega} \right)^4 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{3\delta^2}{10} (\mu^2 - 1)^2$	$c_{1x}, c_{2x} = \frac{3}{4} c_{1z}, c_{2z}$
$\lambda / \left(1 \pm \frac{s}{\omega} \right)$	$d_{1z}, d_{2z} = \left(1 \pm \frac{s}{\omega} \right)^4 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{(\mu^2 - 1)^2}{4} \tau^2 \delta^2 \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2$	$d_{1x}, d_{2x} = 0$
$\lambda / \left(1 \pm \frac{s}{\omega} \right)$	$e_{1z}, e_{2z} = \left(1 \pm \frac{s}{\omega} \right)^4 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{(\mu^2 - 1)^2}{20} \sigma^2 \delta^2 \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2$	$e_{1x}, e_{2x} = \frac{3}{4} e_{1z}, e_{2z}$
$\lambda / \left(1 \pm \frac{2\alpha \pm s}{\omega} \right)$	$f_{1z}, f_{2z}, f_{3z}, f_{4z} = \left(1 \pm \frac{2\alpha \pm s}{\omega} \right)^4 \frac{\pi^2}{\lambda^4 n} \frac{3(\mu^2 - 1)^2}{40} \sigma^2 \delta^2 \left(\frac{\Delta r}{r} \right)^2$	$f_{1x}, f_{2x}, f_{3x}, f_{4x} = \frac{3}{4} f_{1z}, f_{2z}, f_{3z}, f_{4z}$

On peut aussi représenter ces résultats par le schéma de la fig. 1, où l'on a porté pour chaque fréquence des grandeurs proportionnelles aux intensités. Le réseau des courbes $y = \omega^4$ sert à fixer les intensités respectives des raies telles que $d_1, d_2; e_1, e_2, \text{etc.}$, qui ne diffèrent que par un facteur ω^4 .

Il reste à voir, sur un exemple concret, dans quelles régions du spectre se trouveront les radiations calculées. Nous choisirons la molécule de benzène, qui est l'une des mieux étudiées au triple point de vue de la luminescence, de l'absorption et de la diffusion moléculaire. Dans le calcul précédent, il nous a été commode d'introduire les pulsations ω (lumière incidente), α (rotation) et s (vibration); nous exprimerons dorénavant ces quantités en nombre d'ondes par millimètre (que nous appellerons aussi fréquences, pour abrégé) :

$$N = \frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c}$$

(c , vitesse de la lumière dans le vide)

$$v = \frac{\alpha}{2\pi c} \quad \text{et} \quad n = \frac{s}{2\pi c}.$$

Les nombres d'ondes du spectre diffusé seront donc :

$$N \quad N \pm 2\nu \quad N \pm n \quad \Lambda \pm 2\nu \pm n.$$

D'une manière générale, la fréquence d'une des raies secondaires, dans le spectre obtenu par diffusion d'une radiation monochromatique incidente N , s'obtient en augmentant ou diminuant la fréquence principale N d'une quantité indépendante de N et uniquement liée à la structure des molécules diffusantes, c'est-à-dire à la constitution chimique du milieu où se propage la lumière.

On sait d'autre part que les spectres d'absorption ultraviolets et infrarouges des milieux qui sont transparents pour la lumière visible font connaître les fréquences propres des molécules ; il en est de même des spectres de luminescence. Le spectre de diffusion est donc intimement lié aux spectres d'absorption et de luminescence et son étude doit conduire aux mêmes conclusions sur la structure des molécules. Enfin, en faisant varier la fréquence N de la radiation incidente, on peut amener chacune des raies secondaires $N \pm 2\nu$, $N \pm n$, etc., dans la région du spectre la plus accessible aux mesures ; on a donc, avec la diffusion de

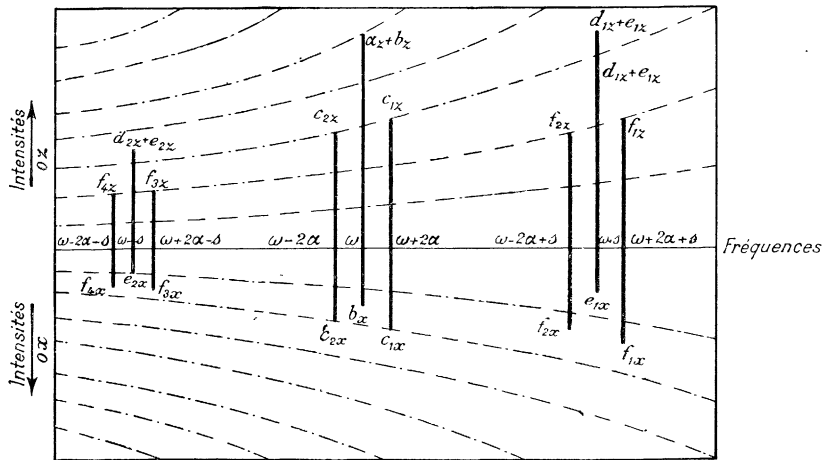


Fig. 1.

la lumière, un moyen d'investigation plus commode que l'étude des spectres d'absorption ultraviolets ou infrarouges.

Lorsqu'on fait la théorie des spectres de bandes (luminescence ou absorption), on admet que l'émission (ou l'absorption) est soumise à la loi des fréquences de Bohr :

$$h \frac{c}{\Lambda} = W_1 - W_2.$$

Λ représentant la longueur d'onde de la radiation émise (ou absorbée); c , la vitesse de la lumière; $W_2 - W_1$, la variation de l'énergie moléculaire qui accompagne le rayonnement.

Chacun des termes W peut être décomposé en trois parties : énergie E due aux mouvements des électrons : énergies R et V de rotation et de vibration.

E peut se mettre sous la forme Ah , le nombre A/c étant supérieur à 10^4 cm^{-1} .

R et V sont donnés par la règle de quantification :

$$\int_0^1 p dq = \alpha h$$

(q , coordonnée ; p , moment de Lagrange ; α , nombre entier).

On en tire :

$$R = \frac{\alpha}{2} h \nu = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \alpha^2 \quad \text{et} \quad V = \alpha h n$$

(I , moment d'inertie de la molécule; ν et n , fréquences de rotation et de vibration; α , nombre entier).

D'où la formule générale des raies d'émission (ou d'absorption) :

$$\frac{c}{\Lambda} = A_1 - A_2 + \alpha_1 n_1 - \alpha_2 n_2 + \frac{h}{8\pi^2 I} (\beta_1^2 - \beta_2^2)$$

(α , β entiers), avec (principe de sélection) $\beta_1 = \beta_2 \pm 1$, d'où :

$$\frac{c}{\Lambda} = A_1 - A_2 + \alpha_1 n_1 - \alpha_2 n_2 + \frac{h}{4\pi^2 I} \left(\pm \beta + \frac{1}{2} \right).$$

Dans le spectre d'absorption infrarouge, $A_1 = A_2$.

V. Henri, qui a étudié soigneusement les spectres du benzène (⁹), a trouvé pour les fréquences de rotation exprimées en nombre d'ondes par millimètre :

$$\nu = \beta \frac{h}{4\pi^2 I c} = 0,2 \beta.$$

D'autre part, l'intervalle $n_1 = 99$ (évalué en nombre d'ondes par millimètre) est celui qui sépare, en moyenne, les sept groupes de bandes du spectre de luminescence. Enfin la forte raie d'absorption infrarouge $\lambda = 3,25 \mu$ correspond au nombre d'ondes $n_2 = 307$.

Que va-t-on trouver dans le spectre de diffusion? On aura, de part et d'autre de la radiation principale N , les radiations :

$$N \pm 0,4 \beta \quad N \pm 99 \pm 0,4 \beta \quad N \pm 307 \pm 0,4 \beta.$$

Eclairons le benzène par la radiation indigo de l'arc au mercure; nous aurons les radiations diffusées :

	$\lambda = 4358$	4555	4178	5030	3844 Å
$\beta = 1$	4358 ± 1	» ± 1	» ± 1	» ± 1	» ± 1 Å
$\beta = 10$	4358 ± 8	» ± 8	» ± 8	» ± 8	» ± 8 Å.

La radiation violette de l'arc au mercure doit donner de même :

	$\lambda = 4047$	4216	3891	4621	3600 Å
$\beta = 1$	4047 ± 1	» ± 1	» ± 1	» ± 1	» ± 1 Å
$\beta = 10$	4047 ± 8	» ± 8	» ± 8	» ± 8	» ± 8 Å.

Ces tableaux montrent que les spectres de diffusion-rotation sont peu étendus et composés de raies très rapprochées; si la dispersion du spectroscopie n'est pas suffisante, on peut les confondre avec des bandes continues; en outre, ils peuvent être masqués par d'autres causes d'élargissement de la raie principale, comme Cabanne et Daure l'ont constaté dans les liquides. Mais les raies secondaires dues aux vibrations des molécules sont très séparées les unes des autres et l'on pourra facilement contrôler leur existence.

En résumé, la théorie électromagnétique de la lumière, avec l'hypothèse d'un moment moléculaire induit par l'onde incidente, conduit aux lois théoriques suivantes : 1° Lorsqu'une radiation monochromatique de fréquence N se propage dans un liquide, des battements se produisent entre la vibration N et les vibrations propres n des molécules, et le spectre de la lumière diffusée comprend, outre la radiation principale N , les radiations secondaires de fréquences $N + n$.

2° Les intensités des radiations $N + n$ et $N - n$ sont entre elles dans le rapport $\left(\frac{N + n}{N - n} \right)^4$: la radiation la plus intense est la radiation dont la fréquence est la plus élevée.

3° Le facteur de polarisation ρ relatif à chacune des radiations secondaires $N \pm n$ est égal à $3/4$ (lumière incidente polarisée) ou $6/7$ (lumière incidente naturelle); les radiations secondaires sont donc toujours moins polarisées que la radiation principale.

Telles sont les conclusions que nous avons à vérifier expérimentalement.

(⁹) V. HENRI, *La structure des molécules*. Paris (1925), Hermann.

8. **Etude expérimentale des spectres de diffusion. Insuffisance de la théorie de Maxwell-Lorentz.** — L'étude au laboratoire de l'effet Raman a mis en évidence des lois générales très simples, mais qui ne vérifient pas notre théorie des oscillateurs moléculaires à moment électrique induit. Voici l'essentiel de ces lois expérimentales [4].

1° Un liquide quelconque, éclairé par une radiation simple de fréquence N , réémet par diffusion tout un spectre comprenant, outre la radiation principale N , des radiations secondaires de fréquence diminuée $N - n_1, N - n_2, \dots$, et augmentées, $N + n_1, N + n_2$, ces dernières étant parfois très faibles et indécélables.

2° Les changements de fréquence n_1, n_2, \dots sont indépendants de la radiation incidente; ils caractérisent donc la structure des molécules et sont uniquement liés aux fréquences propres moléculaires, comme dans la théorie précédente.

Si l'on substitue à la radiation incidente une radiation N' , on retrouve un spectre secondaire $N' \pm n_1, N' \pm n_2, \dots$ identique au précédent : non seulement les intervalles entre les raies (dans l'échelle des fréquences), mais encore les intensités relatives des raies sont conservées d'un spectre à l'autre.

Ainsi les radiations de l'arc au mercure ont donné à Raman [6], par diffusion dans le benzène, les raies secondaires portées dans le tableau II (caractérisées par les différences n , évaluées en nombre d'ondes par centimètre).

TABLEAU II. — *Analyse de la lumière diffusée.*

(Les nombres entre parenthèses indiquent les intensités relatives.)

	n	$\lambda = \frac{10^8}{N}$ (radiation incidente en angströms.)	n					
	— 988(1)	3 650,4 (100) 3 654,8 (30) 3 663,3 (30) 4 046,6 (100) 4 077,8 (30) 4 408,9 (10) 4 339,2 (15) 4 347,5 (30)	607 (2) 607 (1) 607 (0) 602 (1)	855 (0) 849 (0)	990 (15) (a) (a) 990 (10) 987 (5) 985 (0) 992 (0) 991 (0)	1 173(2) 1 174(0) 1 176	1 592(1)	(a) 3 060 (3) 3 055 (4) 3 059(10) 3 058 (1)
	— 988(0)	4 358,3 (200)	605 (1)	845 (0)	991 (10)	1 175(2)	1 591(1)	3 061 (1)
Moyennes ...	988		606	849	990	1 176	1 591	3 059
$\lambda = \frac{10^4}{n}$ (en microns)	10,13		16,50	11,78	10,10	8,57	6,28	3,268

(a) indique que la raie secondaire tombe sur une raie incidente.

Daure [9] a obtenu de son côté des résultats identiques, pour le benzène, le toluène, l'éther et l'alcool éthyliques. Dans le tableau III — dû à Daure — les nombres entre parenthèses représentent les intensités des raies secondaires, l'intensité de la raie principale étant prise égale à 1000.

TABLEAU III. — Valeurs de n en nombres d'ondes par millimètre.

Benzène.	61 (2)		84 (0,5)	99 (10)	117 (4)	158-160 (4)	306 (10)			
Toluène.	22 (3)	52 (2)	61 (1)	78 (6)	100 (8)	103 (3)	121 (4)	158-160 (4)	292 (5)	306 (10)
Ether...	44 (4)	84 (6)	115 (3)	127 (3)	146 (10)	281-287-293-298 (4) (8) (8) (10)				
Alcool..	42 (1)	88 (6)	115 (3)	127 (3)	146 (10)	281-287-293-298 (4) (8) (8) (10)				

L'exemple du benzène, étudié séparément par Raman et Daure, montre le degré de précision des mesures de n . Les deux tableaux coïncident, sauf que la raie $n = 159,1 \text{ mm}^{-1}$ de Raman est en réalité un doublet dont Daure a pu séparer les composantes.

Il n'est pas douteux que ces valeurs de n sont liées aux fréquences propres moléculaires telles qu'on les connaît par ailleurs. Les raies secondaires les plus intenses, dans le benzène, sont $n_1 = 99 \text{ mm}^{-1}$ et $n_2 = 306 \text{ mm}^{-1}$. Or M. Cotton a déjà fait remarquer que l'intervalle n_1 se retrouve dans les spectres de luminescence du benzène ainsi que dans les spectres d'absorption infrarouge et ultraviolet. D'autre part, n_2 est le nombre d'ondes qui caractérise la raie la plus importante du spectre d'absorption infrarouge.

Si l'on compare, comme a fait Daure, deux molécules qui ont des radicaux communs, on trouve que certaines valeurs de n ne sont pas modifiées lorsqu'on passe d'une molécule à l'autre ; que d'autres sont légèrement modifiées ; que d'autres enfin n'apparaissent que dans une seule des deux molécules. La comparaison des spectres de diffusion du benzène et du toluène d'une part, de l'éther et de l'alcool éthylique d'autre part, donne déjà d'utiles renseignements sur les groupements d'atomes auxquels on doit attribuer telle ou telle fréquence n . Ainsi les valeurs 61, 99-100, 158-160, 306 caractérisent sans doute le noyau benzénique, tandis que la valeur 292-293 qui apparaît dans le toluène et qu'on retrouve dans l'éther et l'alcool provient vraisemblablement du groupement $-\text{CH}_3$.

Un intéressant résultat, obtenu par Daure, vient confirmer cette idée que les raies secondaires observées dans la lumière diffusée proviennent bien des vibrations atomiques dans la molécule. Des deux sels (en solution dans l'eau) NO_3NH^+ et CaCl_2 , le premier seul a donné une raie secondaire due probablement aux vibrations des atomes dans l'ion NO_3^- ; avec les ions monoatomiques Ca et Cl qui ne peuvent pas vibrer, on n'a pas obtenu de raie secondaire. Mais les deux solutions salines ont donné des bandes, distinctes de celles de l'eau, dont il faut sans doute chercher l'origine, soit dans les molécules non dissociées, soit dans une combinaison de ces molécules ou de leurs ions avec des molécules d'eau.

L'expérience établit donc, comme notre théorie, un lien entre le spectre de diffusion et les vibrations intramoléculaires.

3° Mais la théorie prévoit, de part et d'autre de la raie principale N , des raies secondaires symétriques $N+n$ et $N-n$ dont les intensités sont entre elles comme $\left(\frac{N+n}{N-n}\right)^4$. Or les raies $N+n$ sont en général très faibles ; leur intensité est inférieure à celle des raies correspondantes $N-n$, et cela d'autant plus que l'augmentation de fréquence n est plus grande. Ainsi Raman et Krishnan [6] ont bien obtenu, dans le spectre de diffusion du benzène éclairé par l'arc au mercure, les raies 3891 Å (à partir de la raie incidente 4046 Å) et 4178 Å (à partir de 4358 Å), qui correspondent toutes deux à l'augmentation de fréquence $n = 99 \text{ mm}^{-1}$; mais les intensités de ces raies secondaires $N+n$ (évaluées 0 et 1 par les

auteurs) sont bien inférieures aux intensités des raies symétriques $N - n$ (évaluées 10). D'autre part, les raies $N + 307$ n'ont jamais été observées. L'émission est donc dissymétrique par rapport à la raie fondamentale N .

On retrouve donc ici le phénomène si général de la « dégradation des fréquences » observé pour la première fois par Stokes dans la fluorescence ordinaire des liquides, observé de nouveau dans la résonance des vapeurs, puis dans l'effet Compton. C'est un indice que la théorie ondulatoire de la lumière ne suffira pas à expliquer le spectre de diffusion et qu'il faudra faire intervenir quelque part, d'une manière ou d'une autre, les quanta de lumière.

4° Enfin d'après nos résultats théoriques, rassemblés dans le tableau I, on peut voir que le rapport de dépolarisation des radiations secondaires est égal à $6/7$ en lumière incidente naturelle ($3/4$ en lumière incidente polarisée) toutes les fois qu'interviennent des fréquences de rotation ou à zéro (en négligeant le champ intermoléculaire) quand il n'intervient qu'une fréquence de vibration pure. Les premières observations de Raman [4] montraient déjà que le rayonnement secondaire peut être plus complètement polarisé que la radiation principale. Cabannes [14] a fait sur le benzène et l'éther des mesures de ρ , et a obtenu un résultat remarquable par ses conséquences théoriques ; la dépolarisation des radiations secondaires $N - n$ correspondant à une même diminution de fréquence n est la même, quelle que soit la radiation incidente N ; cette dépolarisation varie avec n ; elle peut être supérieure ou inférieure à la dépolarisation de la radiation principale N diffusée sans changement de longueur d'onde. Ainsi, dans le benzène, on obtient

$$\begin{array}{ll} \text{pour } N, & \rho = 0,42 \\ \text{pour } n_1 = 306 \text{ mm}^{-1}, & \rho_1 = 0,60 \text{ environ;} \\ \text{pour } n = 99 \text{ mm}^{-1} & \rho_2 \leq 0,035. \end{array}$$

Ces résultats paraissent pouvoir cadrer avec une théorie classique.

9. Conclusion. — Le phénomène que vient de découvrir Raman diffère à première vue de tous les phénomènes antérieurement connus de réémission de lumière par un milieu éclairé. Quelle place peut-on lui assigner parmi les différents effets de diffusion, fluorescence et résonance? On distinguait autrefois la diffusion (réémission d'une radiation monochromatique sans changement de longueur d'onde) de la fluorescence (émission d'un rayonnement plus ou moins complexe, différent de la radiation excitatrice). Les travaux de Wood et de Dunoyer sur la résonance des vapeurs ont établi un premier lien entre la diffusion et la fluorescence : la vapeur de sodium, éclairée par l'une des raies D, réémet soit un rayonnement complexe (spectre cannelé comprenant entre autres la raie excitatrice), soit uniquement la raie excitatrice, suivant le degré de pureté de la vapeur de sodium.

Les spectres de Raman, qui comprennent comme radiation principale la radiation excitatrice accompagnée de radiations secondaires, se rapprochent, comme l'a remarqué M. Cotton [5], des spectres de résonance de Wood, mais ils sont beaucoup plus simples. Le nombre des radiations émises est moins considérable, et, lorsqu'on change la radiation excitatrice, les raies de Raman se déplacent dans l'échelle des fréquences sans déformation du spectre, tandis que la structure des spectres de Wood se modifie plus ou moins. L'effet Raman, produit par des radiations qui ne sont pas comprises dans les bandes d'absorption sélective du milieu étudié, est d'ailleurs beaucoup moins intense que la résonance de Wood. Enfin l'augmentation de pression, l'addition de gaz étrangers modifient complètement ou détruisent la résonance, tandis que l'effet Raman s'observe sous sa forme simple aussi bien dans les liquides que dans les vapeurs, Daure [9] a montré que le mélange de benzène et toluène donnait un spectre qui était rigoureusement la juxtaposition des deux spectres fournis par les deux liquides séparés.

L'effet Raman est donc attribuable à l'action d'un quantum de lumière sur une molécule individuelle. Or la théorie des quanta nous donne des exemples de telles actions, conduisant à une absorption et à une réémission de fréquence modifiée : c'est le cas de l'effet Compton,

et c'est du reste en cherchant à généraliser la théorie qui en rendait compte, que Smekal s'est trouvé amené, dès 1925, à prévoir le phénomène de Raman, sous la forme que l'on connaît, un quantum incident $h\nu$ pouvant fournir un quantum absorbé $h\nu_a$ par une molécule, ν_a étant une des fréquences d'absorption de celle-ci, et diffusant alors l'énergie restante $h(\nu - \nu_a)$ avec la fréquence $\nu - \nu_a$, l'apparition de la fréquence $\nu + \nu_a$ s'expliquant de même par une contribution $h\nu_a$ d'une molécule au quantum incident $h\nu$. J. Cabannes, qui a développé ces considérations [8], a de plus montré qu'elles avaient l'avantage d'expliquer une absorption indépendante de la diffusion.

On comprend aussi que la dépolarisation des radiations secondaires $N - n$ ne dépende que de n , c'est-à-dire de l'énergie absorbée par la molécule. En effet, suivant l'orientation de la molécule par rapport à la vibration incidente, elle recevra du quantum de lumière tel ou tel mouvement vibratoire ; mais on sait d'autre part que la polarisation de la lumière diffusée varie aussi suivant l'orientation de la molécule. Ainsi, la valeur de ρ se trouve rattachée à la valeur de n par une sorte de principe de correspondance.

Sans doute, cette hypothèse quantique est-elle loin de tout expliquer. L'oscillateur moléculaire ne peut pas disparaître complètement. On a deux points de vue distincts qui expliquent chacun une partie des faits sans qu'il soit possible jusqu'ici de voir comment se fera la synthèse. Mais la même contradiction se trouve déjà dans l'étude théorique de la diffusion des rayons X : on sait que la raie diffusée sans changement de longueur d'onde s'explique par la théorie ondulatoire classique, tandis que la raie diffusée avec augmentation de longueur d'onde ne s'explique clairement que dans la théorie des quanta de lumière. Pour compléter ces aperçus théoriques, il faudrait encore examiner l'effet Raman à la lumière de la mécanique ondulatoire : c'est ce que nous essaierons de faire dans un prochain travail.

Manuscrit reçu le 23 octobre 1928.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

(Mémoires relatifs à l'Effet Raman).

-
- [1] C.-V. RAMAN. A new Radiation [*Indian J. Phys.*, t. 2 (1928), p. 1-12].
- [2] Y. ROCARD. Les nouvelles Radiations diffusées [*C. R.*, t. 186 (1928), p. 1 107].
- [3] J. CABANNES. Un nouveau phénomène d'optique : les battements qui se produisent lorsque des molécules anisotropes en rotation et vibration diffusent de la lumière visible ou ultraviolette [*C. R.*, t. 186 (1928), p. 1 201].
- [4] J. CABANNES et P. DAURE. Analyse spectroscopique de la lumière diffusée obtenue par diffusion moléculaire d'une radiation monochromatique au sein d'un fluide [*C. R.*, t. 186 (1928), p. 1 533].
- [5] A. COTTON. Remarques à propos de la Note de MM. CABANNES et DAURE sur la Diffusion moléculaire, [*C. R.*, t. 186 (1928), p. 1 475].
- [6] C.-V. RAMAN et K.-S. KRISHNAN. A new Class of Spectra due to secondary Radiation. Part I [*Indian J. Phys.*, t. 2 (1928), p. 399-419].
- [7] A. BOGROS et Y. ROCARD. Quelques précisions au sujet des effets RAMAN et CABANNES-DAURE [*C. R.*, t. 186 (1928), p. 1 712].
- [8] J. CABANNES. Les lois expérimentales de l'effet RAMAN et les théories de la lumière [*C. R.*, t. 186 (1928), p. 1 714].
- [9] P. DAURE. Etude des radiations secondaires observées dans la diffusion moléculaire de la lumière par les fluides [*C. R.*, t. 186 (1928), p. 1 833].
- [10] G. LANDSBERG et L. MANDELSTAM. Sur des faits nouveaux relatifs à la diffusion de la lumière dans les cristaux [*C. R.*, t. 187 (1928), p. 109].
- [11] S. VENKATESWARAN. A Study of the Raman Effect in Glycerine and Glycerine-Water Mixtures [*Indian J. Phys.*, t. 3 (1928), p. 105-122].
- [12] I. RAMAKRISHNA RAO. The Raman Effect in Crystals [*Indian J. Phys.*, t. 3 (1928), p. 123-129].
- [13] L.-A. RAMDAS. The Raman Effect in Gases and Vapours [*Indian J. Phys.*, t. 3 (1928), p. 131-136].
- [14] J. CABANNES. Dépolarisation des radiations secondaires dans la lumière complexe qui résulte de la Diffusion moléculaire d'une Radiation monochromatique [*C. R.*, t. 187 (1928)].
-