



HAL
open science

Étude théorique et expérimentale de la dépolarisation du rayonnement Rayleigh diffusé par les gaz rares comprimés

M. Thibeau, B. Oksengorn, B. Vodar

► **To cite this version:**

M. Thibeau, B. Oksengorn, B. Vodar. Étude théorique et expérimentale de la dépolarisation du rayonnement Rayleigh diffusé par les gaz rares comprimés. *Journal de Physique*, 1968, 29 (4), pp.287-296. 10.1051/jphys:01968002904028700 . jpa-00206649

HAL Id: jpa-00206649

<https://hal.science/jpa-00206649v1>

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.

ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DE LA DÉPOLARISATION DU RAYONNEMENT RAYLEIGH DIFFUSÉ PAR LES GAZ RARES COMPRIMÉS

Par MM. M. THIBEAU, B. OKSENGORN et B. VODAR,

Laboratoire des Hautes Pressions, C.N.R.S., 92-Bellevue.

(Reçu le 2 novembre 1967.)

Résumé. — On propose une interprétation théorique de la dépolarisation, induite par la pression, du rayonnement Rayleigh diffusé par les gaz rares comprimés. Ce calcul est basé sur l'hypothèse des fluctuations du champ électrique effectif dues aux interactions entre dipôles induits. Dans le cas des basses densités, on a considéré des couples indépendants, tandis qu'aux hautes densités on a tenu compte de l'effet d'annulation lié à un environnement régulier. On compare les valeurs théoriques du taux de dépolarisation à celles obtenues expérimentalement dans un domaine assez large de pression allant de 15 à 1 500 bars dans le cas de l'argon. L'accord, excellent aux basses densités, devient moins bon aux hautes densités.

Abstract. — In this paper a theoretical interpretation is presented of the pressure-induced depolarisation of the Rayleigh light scattered by compressed rare gases. The calculation is based on the hypothesis of fluctuations for the effective field in connection with the induced dipole interaction. For low gas densities, we have taken account of the cancellation due to a regular environment. Theoretical values of the depolarisation ratio, given by this interpretation, are compared with those obtained in experiments on compressed argon, between 15 and 1 500 bars. The agreement is very good in the low density range, but becomes poor for high densities.

LISTE DES SYMBOLES

c	: Vitesse de la lumière dans le vide.	M_e	: Modèle équivalent à M .
d	: Distance entre les diaphragmes.	N	: Nombre d'atomes du milieu diffusant.
D	: Distance du milieu diffusant au point d'observation.	N_0	: Nombre de centres.
D_I^h	: Petit volume sphérique centré sur h .	R	: Constante des gaz parfaits.
D_{II}^h	: Partie de l'espace extérieure à D_I^h .	R^{al}	: Distance relative des atomes a et l .
E_{eff}^h	: Champ effectif agissant sur l'atome h .	R_{ay}	: Pouvoir de diffusion du milieu.
E_0	: Champ électrique macroscopique.	S^{lh}	: Tenseur décrivant en électrostatique le champ créé en h par un dipôle situé en l .
F^{lh}	: Champ créé par l'atome l en h .	T^{lh}	: Même tenseur en optique.
F^h	: Champ créé par l'ensemble des atomes $\neq h$ en h .	S_{uv}^{lh}	: $\mathbf{u} \cdot S^{lh} \cdot \mathbf{v}$.
F_I^h	: Partie de E_{eff}^h due aux atomes en D_I^h .	i	: Taux d'occupation d'une position.
F_{nf}^h	: Partie de E_{eff}^h due aux atomes en D_{II}^h .	$\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$: Système de vecteurs orthonormés pour repérer la position des atomes.
$g(r)$: Fonction de distribution radiale.	x, y, z	: Coordonnées des atomes.
G	: Champ effectif moyen.	x^{al}, y^{al}, z^{al}	: Projections de \mathbf{R}^{al} .
h, l, p, q	: Numérotent l'ensemble des atomes.	α	: Polarisation d'un atome.
a	: Numérote un atome particulier.	β, γ	: Polarisation du rayonnement exciteur.
i, I	: Intensité diffusée pour les polarisations β et γ .	δ	: Correction d'ouverture finie.
L.J.	: Lennard-Jones.	δ_0	: Valeur de δ lorsque la densité est presque nulle.
\mathbf{k}_0	: Vecteur d'onde du champ exciteur dans le vide.	ε	: Constante diélectrique du milieu.
\mathbf{k}	: Vecteur d'onde du champ exciteur dans le gaz.	ε_0	: Constante diélectrique du vide.
M	: Modèle représentant le milieu réel.	$\theta, \lambda, \mu, \varphi$: Repèrent des centres.
M_0	: Modèle formel « plein ».	ω	: Repère un centre particulier.
		μ	: Moment dipolaire.
		ν	: Indice du milieu.

ρ	: Densité du gaz.
ρ_0	: Densité du liquide.
ρ_u	: Taux de dépolarisation de la lumière diffusée à angle droit pour une excitation dépolarisée.
φ_1, φ_2	: Diamètre des diaphragmes de sélection.

ω_0	: Pulsation du champ excitateur.
$\overline{V^{hl}}$: Désigne la moyenne de la grandeur V^{hl} sur toutes les orientations du couple hl ou sur les orientations d'ensemble du milieu.
$\langle V^{hl} \rangle$: Moyenne de V^{hl} sur toutes les configurations.

Introduction. — On considère un milieu diffusant formé d'atomes d'un gaz rare dont on repère les positions grâce à un trièdre Oxyz formé sur les vecteurs de base $(\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w})$ (fig. 1). Le milieu est soumis à l'action d'un champ électromagnétique se propageant suivant

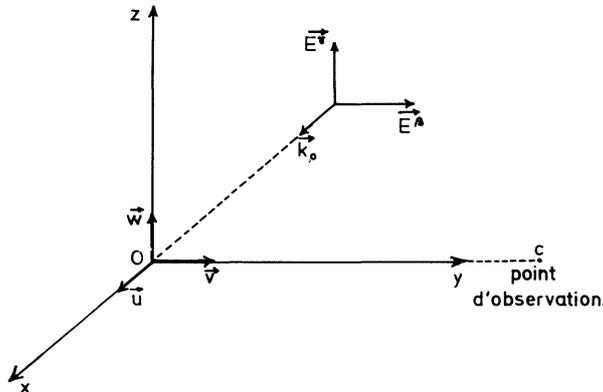


FIG. 1. — Système de référence.

la direction Ox, de pulsation ω_0 et de vecteur d'onde dans le vide $\mathbf{k}_0 = \omega_0 \mathbf{u}/c$. On donne alternativement au champ électrique de cette onde deux polarisations différentes : $\mathbf{E}^\beta = E\mathbf{v}$ et $\mathbf{E}^\gamma = E\mathbf{w}$, et on observe le rayonnement diffusé en un point C situé sur l'axe Oy, à une distance $D = OC$, grande devant les dimensions du milieu. Un atome h soumis à l'action du champ effectif $\mathbf{E}_{\text{eff}}^h$ acquiert un moment dipolaire $\boldsymbol{\mu}_h = (\alpha_h) \mathbf{E}_{\text{eff}}^h$ où (α_h) est le tenseur de polarisabilité de l'atome h . Le rayonnement diffusé dépend de trois facteurs :

- 1° La polarisabilité de l'atome h , qui peut être modifiée par la présence d'atomes voisins;
- 2° Le champ effectif $\mathbf{E}_{\text{eff}}^h$ qui n'est pas nécessairement colinéaire au champ excitateur;
- 3° Un facteur d'interférence qui intervient dans la sommation du champ rayonné par les différents atomes du milieu diffusant.

Dans les conditions idéales pour lesquelles :

- le champ effectif agissant sur chaque atome est décrit par une onde plane progressive polarisée rectilignement dont l'amplitude est, par exemple, celle prévue par Lorentz;
- l'environnement de chaque atome est sans influence sur sa polarisabilité : $(\alpha_h) = \alpha_0 I$ ($I =$ tenseur unité);

le rayonnement diffusé présente les caractéristiques suivantes :

- a) Un milieu microscopiquement homogène ne diffuse pas (rayonnement détruit par interférence), seules diffusent les fluctuations de densité [1] et l'intensité diffusée est celle prévue par la formule d'Einstein [2], corrigée du fait que le champ effectif ne fluctue pas [3];
- b) Le rayonnement diffusé est totalement polarisé : pour un champ excitateur \mathbf{E}^β , l'intensité recueillie passe par un minimum i (nul dans ces conditions idéales); pour un champ \mathbf{E}^γ , elle passe par un maximum I .

De nombreux auteurs ont cherché à dépasser l'analyse de ce cas idéal en remarquant que, dans chacune des configurations microscopiques qui correspondent à un même état macroscopique, le champ effectif polarisant est différent; il fluctue. Ces études, qui négligent les variations de polarisabilité des atomes, permettent de calculer les taux de dépolarisation du rayonnement diffusé, en étendant au domaine optique [4], [5], [6], [7], les études de fluctuations du champ interne faites en électrostatique [8], [9]. Yvon [4] créa le cadre de ce genre d'étude et lui donna une grande impulsion. Partant de ces calculs, Fixman [5] relia le taux de dépolarisation à la différence entre pouvoir de diffusion réel du milieu et pouvoir de diffusion prévu par la loi d'Einstein modifiée. Malheureusement, nous ne pouvons pas utiliser ce travail, car l'auteur suppose explicitement le taux de dépolarisation nul. Buckingham et Stephen [6] calculent ce taux mais éliminent, au cours de simplifications, les phénomènes d'interférence et, de ce fait, leurs calculs ne s'appliquent guère aux hautes densités. Tous ces auteurs supposent les atomes ponctuels; Theimer et Paul [7] considérant que le champ polarisant varie dans le volume occupé par un atome introduisent la structure de ce dernier dans la détermination des intensités diffusées. Ce travail est très élaboré mais nécessite, pour aboutir, de nombreuses simplifications difficiles à contrôler. Nous reprenons le calcul de Buckingham et Stephen à l'aide d'un raisonnement qui nous paraît plus rigoureux; de plus, grâce à un modèle simple, nous tenons compte des interférences existant aux hautes densités et aboutissons à une expression plus applicable dans ce cas. De fait, ces interférences corrigent les résultats, même aux basses densités.

On peut montrer, par un raisonnement voisin de celui de Kirkwood, qu'en première approximation l'influence du volume fini d'un atome est faible.

Ce genre d'étude trouve un regain d'intérêt depuis que l'emploi des lasers permet des vérifications plus faciles et plus précises. La dépolarisation, nulle aux basses densités [10], devient mesurable à des densités plus élevées [11]. Nous donnons dans la suite de cet article les résultats d'une étude expérimentale du rapport des intensités i/I qui prolonge un premier travail fait à ce sujet [11]. Ces mesures ont été effectuées à des densités comprises entre 16 et 630 Amagat à température ambiante. La détermination de i/I est équivalente à celle du taux de dépolarisation ρ_u de la lumière diffusée à 90° lors de l'excitation par un faisceau totalement dépolarisé.

I. Étude théorique de la dépolarisation induite par la pression. — Le champ rayonné par un atome dépend de son moment dipolaire proportionnel au champ effectif agissant sur cet atome. Nous donnerons d'abord le calcul de ce champ effectif.

I.1. CALCUL DU CHAMP EFFECTIF $\mathbf{E}_{\text{eff}}^h$. — Le champ effectif agissant sur l'atome h se décompose en deux termes : $\mathbf{E}_{\text{eff}}^h = \mathbf{E}_0^h + \mathbf{F}^h$, où :

- \mathbf{E}_0^h = champ primaire excitateur;
- \mathbf{F}^h = champ dû aux atomes constituant le milieu diffusant.

Le champ \mathbf{F}^{lh} créé par l'atome l de moment dipolaire $\boldsymbol{\mu}_l$ sur un atome h à la distance relative R^{lh} peut s'écrire :

$$\mathbf{F}^{lh} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\text{rot}_h \text{rot}_h \left(\frac{e^{jk_0 R^{lh}}}{R^{lh}} \right) \boldsymbol{\mu}_l \right] \quad (1)$$

soit symboliquement :

$$\mathbf{F}^{lh} = T^{lh} \boldsymbol{\mu}^l \quad (2)$$

où :

$$T^{lh} = T^h = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\nabla_h \wedge \nabla_h \wedge \frac{e^{jk_0 R^{lh}}}{R^{lh}} \right].$$

Pour des atomes voisins ($k_0 R^{lh} \ll 2\pi$), T^{lh} se réduit à S^{lh} :

$$S^{lh} = S^h = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\nabla_h \cdot \nabla_h \frac{1}{R^{lh}} \right]. \quad (3)$$

L'expression donnée pour T^{lh} suppose que $\boldsymbol{\mu}^l$ dépend du temps de la même façon qu'en dépend le champ électrique de l'onde excitatrice :

$$\boldsymbol{\mu}^l(\mathbf{r}^l, t) = \boldsymbol{\mu}^l(\mathbf{r}^l, 0) e^{-j\omega_0 t}.$$

Nous décomposerons \mathbf{F}^h en deux termes :

1° Le champ \mathbf{F}_f^h créé par les atomes qui sont éloignés de l'atome h d'une distance inférieure à une fraction donnée de la longueur d'onde du rayonnement excitateur (par exemple $\lambda_0/20$). Ainsi, dans le cas d'une excitation par un laser He-Ne ($\lambda_0 = 6328 \text{ \AA}$) et à une densité de gaz de 200 Amagat pour laquelle la dépolarisation devient notable, le nombre d'atomes ainsi sélectionnés est important (de l'ordre de 7×10^5). Nous appellerons D_{II}^h la région de l'espace où se

trouvent les atomes ainsi définis et on peut confondre pour ces atomes T^{hl} et S^{hl} . Cependant, on remarque que cette distance ($\lambda_0/20$) est grande devant la portée du potentiel interatomique.

2° Le champ \mathbf{F}_{nf}^h est la contribution des atomes situés dans une région plus éloignée notée D_{II}^h . Nous supposons cette contribution indépendante de la configuration particulière représentant le milieu diffusant; cette hypothèse est assez plausible, car il faut un nombre élevé d'atomes appartenant à D_{II}^h pour réaliser en h un champ comparable à celui que crée un seul atome situé à courte distance de l'atome h . On a donc :

$$\mathbf{E}_{\text{eff}}^h = \mathbf{E}_0^h + \mathbf{F}_{\text{nf}}^h + \mathbf{F}_f^h. \quad (4)$$

Pour calculer le champ effectif agissant sur un atome h , nous admettons que le moment dipolaire des atomes l perturbateurs est celui qu'ils auraient en l'absence de fluctuations de champ. Cette hypothèse, que nous appellerons approximation 1, est en apparence très restrictive mais semble bien justifiée par l'expérience : la loi d'Einstein modifiée, qui prévoit avec une bonne précision [11] l'intensité I diffusée, a été établie en négligeant les fluctuations de champ effectif; de plus, les taux de dépolarisation observés sont très faibles. Les fluctuations, en orientation et en grandeur des moments dipolaires, sont donc très petites et nous négligeons ces fluctuations pour les atomes l lorsque nous écrivons qu'ils perturbent l'atome h . Si nous introduisons l'approximation 1 et notons que le domaine D_{II}^h est d'extension faible devant la longueur d'onde, nous pouvons admettre, dans le calcul de $\boldsymbol{\mu}^h$, que le moment $\boldsymbol{\mu}^l$ de l'atome l ($l \neq h$, $l \in D_{II}^h$) est indépendant de sa position en D_{II}^h . Puisque $\overline{S^{hl}}$ (le trait supérieur indique une moyenne sur toutes les orientations du couple hl) est nul, la valeur moyenne du champ F_f^h est nulle :

$$\overline{\mathbf{F}_f^h} = \overline{\sum S^{lh} \boldsymbol{\mu}^l} = \sum \overline{S^{lh}} \boldsymbol{\mu}^l = 0.$$

On a donc, pour la moyenne du champ effectif : $\langle \mathbf{E}_{\text{eff}}^h \rangle = \mathbf{E}_0^h + \mathbf{F}_{\text{nf}}^h$. Nous appellerons \mathbf{G}^h cette moyenne : $\mathbf{G}^h = \mathbf{E}_0^h + \mathbf{F}_{\text{nf}}^h$.

Or, le champ \mathbf{G}^h ne doit pas être modifié lorsqu'on remplace la densité de polarisation réelle en D_{II}^h par la densité de polarisation moyenne $\langle \mathbf{P} \rangle$. Selon une hypothèse traditionnelle, on peut supposer que $\langle \mathbf{P} \rangle$ est représentable par une onde plane polarisée comme le champ excitateur : $\langle \mathbf{P} \rangle = \mathbf{P}(0, t) e^{jk_0 r}$, il en est de même pour le champ électrique moyen :

$$\langle \mathbf{E} \rangle = \frac{\langle \mathbf{P} \rangle}{(\epsilon - \epsilon_0)}$$

et pour le champ effectif moyen :

$$\langle \mathbf{E}_{\text{eff}} \rangle = \frac{\epsilon + 2\epsilon_0}{3\epsilon_0(\epsilon - \epsilon_0)} \langle \mathbf{P} \rangle$$

qui est précisément \mathbf{G}^h . Donc on peut écrire :

$$\mathbf{G}^h(\mathbf{r}^h, t) = \mathbf{G}(0, t) e^{jk_0 r^h} \quad (5)$$

où $k = \nu k_0$, ν est l'indice de réfraction du milieu ; \mathbf{G} est polarisé comme le champ électrique de l'onde excitatrice :

$$\mathbf{G}^\beta = G\mathbf{v} \quad \text{et} \quad \mathbf{G}^\gamma = G\mathbf{w}. \quad (6)$$

Le champ effectif peut donc s'écrire :

$$\mathbf{E}_{\text{eff}}^h = \mathbf{G}^h + \sum S^{lh} \boldsymbol{\mu}^l. \quad (7)$$

La sommation a lieu sur les atomes $l \neq h$ compris dans le domaine D_l^h . Pour plus de rapidité, nous admettrons implicitement par la suite ces conditions restrictives sur le choix de l . Dans la formule (7) et suivant l'approximation 1, nous pouvons remplacer $\boldsymbol{\mu}^l$ par sa valeur calculée en négligeant les fluctuations :

$$\boldsymbol{\mu}^l = \alpha^l \mathbf{G}^l = \alpha^l \mathbf{G}(0, t) e^{jk_0 l}.$$

L'expression (7) devient donc :

$$\mathbf{E}_{\text{eff}}^h = \mathbf{G}^h + \sum_{l \neq h} S^{lh} e^{jk_0 l} \alpha^l \mathbf{G}(0, t). \quad (8)$$

Nous faisons ainsi jouer au champ effectif moyen et au champ \mathbf{F}_f^h le rôle que Buckingham et Stephen ont fait jouer respectivement au champ électrique de l'onde incidente et au champ créé par tous les autres atomes. Ceci semble plus correct au regard du théorème d'extinction d'Ewald-Oseen [12].

I.2. EXPRESSION GÉNÉRALE DU TAUX DE DÉPOLARISATION. — Si nous appelons \mathbf{E}_d^h le champ diffusé par l'atome h , l'intensité diffusée en P par le milieu est proportionnelle à l'expression suivante :

$$\left\langle \sum_{p, h} (E_{dx}^{h*} E_{dx}^p + E_{dz}^{h*} E_{dz}^p) \right\rangle \quad (9)$$

les crochets indiquent une moyenne sur toutes les configurations possibles du milieu, soit en introduisant les moments dipolaires et les retards dus aux propagations :

$$i = C \left\langle \sum_{h, p} (\mu_x^{h*} \mu_x^p + \mu_z^{h*} \mu_z^p) e^{jk_0(y^h - y^p)} \right\rangle^\beta \quad (10)$$

$$I = C \left\langle \sum_{h, p} (\mu_x^{h*} \mu_x^p + \mu_z^{h*} \mu_z^p) e^{jk_0(y^h - y^p)} \right\rangle^\gamma. \quad (11)$$

Les indices β , γ représentent la polarisation du rayonnement exciteur, C est une constante. Or, d'après la relation (7), nous pouvons écrire :

$$\boldsymbol{\mu}^h = \alpha^h (\mathbf{G}^h + \sum S^{lh} \boldsymbol{\mu}^l). \quad (12)$$

Or, selon les hypothèses admises sur la polarisation de \mathbf{G} , les composantes de \mathbf{G} nulles sont :

$$G_x^\beta = G_z^\beta = G_x^\gamma = G_y^\gamma = 0 \quad (13)$$

une combinaison des équations (10), (12) et (13) fournit :

$$i = C \left\langle \sum (\alpha^h \alpha^l \alpha^p \alpha^q) (S_{uv}^{lh} S_{uv}^{pq} + S_{uv}^{lh} S_{uv}^{pq}) e^{j[k_0(y^h - y^p) - k(x^l - x^q)]} \right\rangle |G|^2. \quad (14)$$

Les indices h, l, p, q permettent de traiter le cas d'un mélange de gaz rares, $S_{uv}^{lh} = (\mathbf{u} \cdot S^{hl} \mathbf{v})$. La sommation a lieu sur les atomes l et q appartenant à D_l^h et D_l^p , $l \neq h$, $p \neq q$, et en donnant à h et p les N valeurs possibles ($N =$ nombre d'atomes du milieu). Étant

donné la proximité des atomes l et h et celle des atomes p et q , on peut confondre $k(x^l - x^q)$ et $k(x^h - x^p)$; le déphasage lié aux propagations qui apparaît dans (14) devient ainsi : $k_0(y^h - y^p) - k(x^h - x^p)$ et ne fait plus intervenir l'orientation des couples hl et pq . Or les orientations de ces couples ne sont corrélées que pour une distance hp faible devant la longueur d'onde : en moyenne sur toutes les orientations de hl et pq , $\overline{S_{uv}^{lh} S_{uv}^{pq}} = \overline{S_{uv}^{hl} S_{uv}^{pq}} = 0$ dès que le déphasage est sensiblement différent de zéro, il suffit donc d'annuler ce dernier en (14), qui devient :

$$i = C \left\langle \sum \alpha^h \alpha^l \alpha^p \alpha^q (S_{uv}^{hl} S_{uv}^{pq} + S_{uv}^{hl} S_{uv}^{pq}) \right\rangle |G|^2 \quad (15)$$

soit pour un gaz pur :

$$i = C \alpha^4 \left\langle \sum (S_{uv}^{hl} S_{uv}^{pq} + S_{uv}^{hl} S_{uv}^{pq}) \right\rangle |G|^2. \quad (16)$$

Pour un calcul rigoureux de i , il faudrait utiliser dans le calcul de l'expression (10) la valeur (7) du champ effectif en calculant $\boldsymbol{\mu}^l$ par une relation du même type, c'est-à-dire se servir d'une méthode d'itérations successives.

En fait, selon l'approximation 1, nous avons employé la formule (8) et nous nous sommes ainsi contentés du premier terme non nul. Selon cette approximation, il suffit d'exprimer I en remplaçant $\boldsymbol{\mu}^h$ par $\alpha^h \mathbf{G}^h$; le calcul de Benoist et Stockmayer [13] fournit alors :

$$I = CN \alpha^2 \frac{RT \chi_T}{V_M} \quad (17)$$

R = constante des gaz parfaits;

T = température absolue;

χ_T = coefficient de compressibilité isotherme;

V_M = volume atomique.

On remarque que les N atomes h intervenant en (16) sont équivalents; si on prend un atome a particulier, cette formule s'écrit alors :

$$i = CN \alpha^4 \left\langle \sum (S_{uv}^{al} S_{uv}^{pq} + S_{uv}^{al} S_{uv}^{pq}) \right\rangle |G|^2. \quad (18)$$

Cette expression ne fait plus intervenir les déphasages liés aux propagations et les symétries qui interviennent sont celles qui sont relatives à l'orientation du champ exciteur : les termes sommés en (18) représentant respectivement : $|E_{dx}|^2$ et $|E_{dz}|^2$ sont égaux et le rayonnement i doit être totalement dépolarisé. Il s'ensuit que :

$$i = 2CN \alpha^4 \left\langle \sum (S_{uv}^{al} S_{uv}^{pq}) \right\rangle |G|^2 \quad (19)$$

et

$$i/I = 2\alpha^2 \frac{V_M}{RT \chi_T} \left\langle \sum (S_{uv}^{al} S_{uv}^{pq}) \right\rangle. \quad (20)$$

Cette expression générale est celle à laquelle aboutit Buckingham (calcul de ρ_u). Ces auteurs poussent le calcul de I à un ordre supérieur, ce qui, selon les remarques précédentes, ne nous semble pas intéressant.

Nous allons effectuer le calcul des sommations intervenant dans la formule (20), d'abord dans le cas des basses densités, puis dans le cas général.

I. 3. CALCUL DU RAPPORT i/I AUX BASSES DENSITÉS. — Les couples a, l et p, q s'orientent de façon indépendante, sauf si a, l et p, q désignent effectivement le même couple d'atomes, soit $a = p, l = q$ ou $a = q, l = p$. Puisque $\overline{S_{uv}^{al}}$ est nul, deux couples al et pq différents apportent une contribution nulle à l'équation (20) et, comme $S^{al} = S^{la}$, cette équation devient :

$$i/I = \frac{4\alpha^2 V_M}{RT\chi_T} \langle \sum (S_{uv}^{al})^2 \rangle. \quad (21)$$

Ce résultat est numériquement le double de celui de la référence [6] où les auteurs supposent que dans l'expression (20) la contribution du terme $p = a, q = l$ est prépondérante et omet ainsi la contribution égale du terme $q = a, p = l$. Ce facteur 2 est un facteur d'interférence qui signifie que a perturbe l de la même façon que l perturbe a . La participation à i du couple al représente alors quatre fois la partie dépolarisée du rayonnement de l'atome a (ou de l'atome l) et non deux fois.

Or :

$$S_{uv}^{al} = \frac{3}{4\pi\epsilon_0} \frac{y^{al} x^{al}}{(R^{al})^5}; \quad \overline{(S_{uv}^{al})^2} = \frac{3}{5} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{R^{al}} \right)^6 \quad (22)$$

on en déduit :

$$i/I = \frac{12}{5} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{V_M}{RT\chi_T} \left\langle \frac{1}{r^6} \right\rangle \quad (23)$$

$\left\langle \frac{1}{r^6} \right\rangle$ désigne $\left\langle \sum_{l \neq a} \left(\frac{1}{R^{al}} \right)^6 \right\rangle = \int \frac{g(r)}{r^6} 4\pi r^2 dr$; $g(r) dv$

représente la probabilité de trouver un atome dans le volume dv situé à une distance r d'un atome donné. Toutes les grandeurs intervenant dans la formule (23) sont connues ou tabulables.

I. 4. CALCUL DU RAPPORT i/I AUX HAUTES DENSITÉS.

— I. 4. 1. Généralités. — Aux hautes densités, le raisonnement précédent n'est plus satisfaisant pour deux raisons :

— Du fait du volume fini des atomes, les atomes l perturbant l'atome a tendent à s'ordonner de façon symétrique autour de ce dernier; il s'ensuit une diminution du champ perturbateur agissant sur l'atome a . En effet, la valeur moyenne de S^{al} sur toutes les orientations possibles du couple al est nulle : $\overline{S^{al}} = 0$. Nous noterons cette propriété : propriété 1.

— De façon réciproque ($S^{al} = S^{la}$), un atome a crée dans ces voisins compris dans le domaine D_l^a un champ dont la somme tend à s'annuler. Il en est de même pour le moment dipolaire total résultant donc pour le champ réémis. Par interférence, le rayonnement i tend à s'annuler (propriété 2).

La valeur de i aux basses densités est donc inférieure à celle prévue par la relation (21) calculée dans une théorie de couples indépendants; à une densité ρ_0 élevée de l'ordre de celle du liquide, i est pratiquement nulle. Pour tenir compte des effets provoqués par l'organisation du milieu, nous avons développé un modèle assez sommaire, mais qui a le mérite de permettre de comparer les valeurs de i calculées :

- Dans le cas d'une théorie de couples indépendants;
- Dans le cas général.

I. 4. 2. Description du modèle employé. — Nous disposons les atomes en certaines positions qui forment les nœuds d'un réseau; à la densité ρ_0 , toutes les positions sont occupées (milieu très ordonné); à une densité inférieure ρ , la probabilité d'occupation d'un nœud est $t = \rho/\rho_0$. Nous supposons que cette probabilité d'occupation ne dépend pas du peuplement des positions voisines (propriété 3).

— Nous traduirons la propriété 1 en admettant qu'à la densité ρ_0 les atomes de D_l^a créent sur a un champ nul (propriété 4); réciproquement, la somme des champs créés par a sur les différents atomes du domaine D_l^a est nulle à la densité ρ_0 (propriété 5), et, puisque D_l^a est d'extension faible devant la longueur d'onde, le champ rayonné par les dipôles créés par a dans D_l^a est nul à la densité ρ_0 (propriété 6).

Les propriétés 4, 5, 6 restent valables si les atomes $l \neq a$ sont identiques, mais d'espèce chimique différente de celle de a .

Ce modèle n'est pas très facile à manier et nous définissons une série de modèles formels, mathématiquement équivalents au modèle M précédemment défini et qui permettent d'explicitier l'expression (19).

I. 4. 3. Modèle formel équivalent (fig. 2). — Le milieu réel représenté par M est formé d'atomes de polarisabilité α , M_0 est un modèle mathématique de même géométrie que M mais dont tous les nœuds sont occupés par des atomes de polarisabilité α_0 , M_e est obtenu en superposant M_0 et M : aux nœuds occupés

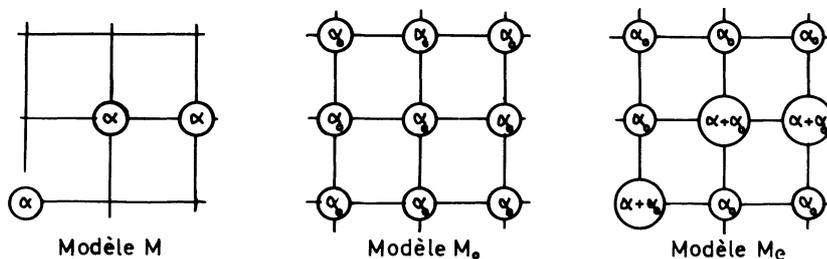


FIG. 2. — Schéma des modèles M, M_0 et M_e .

dans le modèle M , on trouve des centres de polarisabilité $\alpha + \alpha_0$; aux nœuds inoccupés des centres de polarisabilité α_0 , la polarisabilité moyenne d'un centre est donc $\alpha_0 + t\alpha$. On suppose interdites les interactions à l'intérieur d'un centre. M_0 et M_e sont des outils mathématiques (nous ne nous préoccupons pas de leurs significations physiques) pour lesquels restent valables toutes les hypothèses et approximations précédemment signalées. On peut ainsi définir un champ effectif moyen \mathbf{G} . L'intensité i diffusée par M_e a pour origine :

1) Le champ que crée, sur la partie due à M_0 de la polarisabilité d'un centre (α_0), la partie due à M_0 des moments dipolaires des autres centres ($\alpha_0 \mathbf{G}$). Suivant la propriété 4, cette contribution est nulle.

2) Le champ que crée, sur la partie due à M de la polarisabilité d'un centre (α ou 0), la partie due à M_0 des moments dipolaires des autres centres. Suivant la propriété 4, cette contribution est nulle.

3) Le champ que crée, sur la partie due à M_0 des polarisabilités des centres, la partie due à M des moments dipolaires des autres centres (soit $\alpha \mathbf{G}$ ou 0). D'après la propriété 6, cette contribution est nulle.

4) Le champ que crée, sur la partie due à M des polarisabilités des centres, la partie due à M des moments dipolaires des autres centres. Seule cette contribution n'est pas nulle, on peut ainsi calculer i diffusée par M_e à l'aide de l'expression (19) en tenant compte que de la partie due à M de la polarisabilité des centres, la valeur de $i/|G|^2$ est donc la même pour M et M_e (théorème 1), et nous calculerons cette valeur pour M_e pour un choix arbitraire de α_0 .

I.4.4. *Calcul de i/I .* — Nous particulariserons M_e en attribuant à un centre une polarisabilité moyenne nulle : $\alpha_0 + t\alpha = 0$, soit $\alpha_0 = -t\alpha$. Un centre a alors la probabilité :

$$\begin{aligned} t & \text{ d'avoir une polarisabilité } (1-t)\alpha; \\ (1-t) & \text{ d'avoir une polarisabilité } -t\alpha. \end{aligned} \quad (24)$$

La formule (15) appliquée à M_e , compte tenu de la dépolarisation totale de i et de l'équivalence des N_0 nœuds du modèle, devient :

$$i = 2CN_0 \left\langle \sum_{\substack{\lambda \neq \omega, \pi \\ \varphi \neq \pi}} \alpha^\omega \alpha^\lambda \alpha^\pi \alpha^\varphi S_{uv}^{\omega\lambda} S_{uv}^{\pi\varphi} \right\rangle |G|^2 \quad (25)$$

λ, π, φ désignent les différents centres, ω désigne un centre particulier, $\langle \rangle$ représente une moyenne sur les occupations possibles des nœuds et sur l'orientation par rapport au faisceau incident de l'ensemble du modèle. Or, si $\omega, \lambda, \pi, \varphi$ désignent 4 cases distinctes, les valeurs de $\alpha^\omega, \alpha^\lambda, \alpha^\pi, \alpha^\varphi$ sont indépendantes (propriété 3) et nulles en moyenne. La contribution correspondante à i est nulle et seules subsistent les contributions relatives aux termes :

$$\varphi = \omega, \lambda = \pi \quad \text{et} \quad \varphi = \lambda, \pi = \omega$$

donc :

$$i = 4CN_0 |G|^2 \langle \sum (\alpha^\omega \alpha^\lambda)^2 (S_{uv}^{\omega\lambda})^2 \rangle. \quad (26)$$

Ainsi, par le choix particulier du modèle M_e , nous nous sommes ramenés à un calcul de couples indépendants. Il faut rappeler que M_0 et M_e sont des outils mathématiques et que le calcul effectué ainsi est rigoureux.

La nature des centres ω et λ et l'orientation du modèle sont indépendantes et nous pouvons calculer séparément les moyennes sur les polarisabilités et sur les orientations d'ensemble. On peut calculer $\langle (\alpha^\omega \alpha^\lambda)^2 \rangle_{\lambda \neq \omega}$ à l'aide de (24) :

$$\langle (\alpha^\omega \alpha^\lambda)^2 \rangle_{\lambda \neq \omega} = \langle (\alpha^\omega)^2 \rangle^2 = \alpha^4 t^2 (1-t)^2$$

la valeur moyenne de $(S_{uv}^{\omega\lambda})^2$ est donnée en (22). On en déduit :

$$i = C \frac{12}{5} \frac{\alpha^4}{(4\pi\epsilon_0)^2} N_0 \sum_{\lambda \neq \omega} \left(\frac{1}{R^{\omega\lambda}} \right)^6 t^2 (1-t)^2 |G|^2. \quad (27)$$

Selon le théorème 1, cette expression est valable pour M_e et pour M à condition de choisir pour \mathbf{G} la valeur adaptée. Le peuplement moyen d'un nœud de M étant t , $\langle 1/r^6 \rangle = t \sum_{\lambda \neq \omega} \left(\frac{1}{R^{\omega\lambda}} \right)^6$ et $N = N_0 t$, et selon la relation (17) l'expression de i/I devient :

$$i/I = \frac{12}{5} \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{V_M}{RT\chi_T} \left\langle \frac{1}{r^6} \right\rangle \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 \quad (28)$$

puisque $t = \rho/\rho_0$.

L'expression (23) valable dans le cas d'un ensemble de couples indépendants se trouve corrigée d'un facteur multiplicatif $(1 - \rho/\rho_0)^2$ qui vaut 1 aux basses densités et s'annule aux hautes densités conformément à la propriété 4.

Nos calculs ont été menés en supposant les atomes ponctuels; si on assimile en fait chaque atome à un petit volume de diélectrique à symétrie sphérique et si on exclut les recouvrements entre les différents atomes, le résultat n'est pas modifié en première approximation [8] : S^{al} dérive de $1/R^{al}$ et la valeur moyenne de $1/R^{al}$ entre deux couronnes sphériques ne se chevauchant pas est précisément l'inverse des distances des centres de ces deux couronnes. On peut ainsi confondre les atomes avec leurs centres auxquels on attribue une polarisabilité égale à celle de l'atome.

Avec la formule (28), nous disposons d'une expression générale du rapport i/I que nous allons pouvoir confronter aux résultats de nos mesures. Nous allons immédiatement exposer les mesures du rapport i/I , puis confronter ces résultats aux prévisions théoriques précédentes ainsi qu'à celles de Buckingham et Stephen [6] et à celles de Theimer et Paul [7].

II. Résultats expérimentaux. — Les mesures décrites ici sont le prolongement de celles que nous avons déjà effectuées [11]. Nous avons déterminé les variations du rapport i/I dans un domaine plus étendu (de 16 à 630 Amagat). La précision a été considérable-

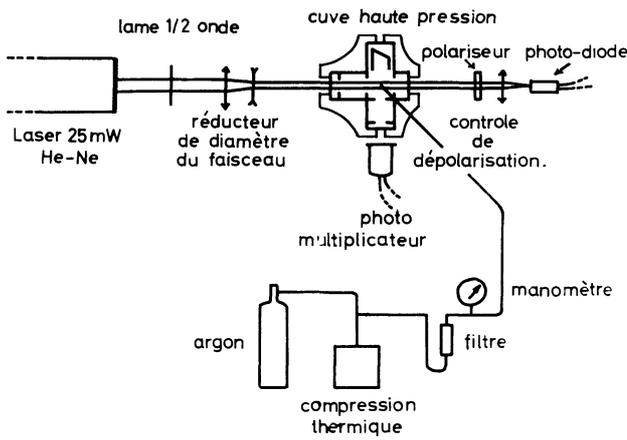


FIG. 3. — Appareillage.

ment améliorée : l'incertitude sur i/I est de l'ordre de 2 % vers 200 Amagat. L'appareillage utilisé est schématiquement représenté sur la figure 3 : un laser He-Ne de puissance 25 mW fournit la lumière excitatrice ($\lambda_0 = 6328 \text{ \AA}$) très bien polarisée (taux de dépolarisation inférieur à 2×10^{-4}). A l'aide d'une lame demi-onde, on peut faire tourner le plan de polarisation du faisceau incident, l'observation se fait à 90° de la direction incidente; on mesure l'intensité minimale i et maximale I diffusée. Les mesures ont été faites à la température de 20°C . L'argon de qualité U utilisé provient d'une bouteille commerciale. Le gaz, filtré et dépoussiéré, est envoyé sous pression connue dans une cuve dont les parois sont recouvertes d'une chemise en alliage d'aluminium AU 4G noirci. Le niveau des signaux parasites, observés lorsque la cuve est vide, est très faible : l'intensité de ceux-ci n'atteint pas, sauf aux très basses densités, 2 % de celle des signaux à mesurer (i ou I). Nous avons retranché à i et I ces intensités parasites. Les mesures de i/I sont corrigées de la dépolarisation α due à la biréfringence des fenêtres de la cuve sous l'effet de la pression : nous mesurons α à la sortie de la cuve après traversée de la fenêtre d'entrée et de celle de sortie aussi identiques entre elles que possible et corrigeons i/I de $\alpha/2$, dépolarisation attribuée à la seule fenêtre d'entrée. En fait, ce taux de dépolarisation peut être compris entre 0 et α et nous avons inclus $\alpha/2$ dans le domaine d'incertitude (nous plaçant ainsi dans le cas le plus défavorable); cette incertitude est d'ailleurs, aux hautes densités, supérieure aux erreurs propres de mesure de i/I (de $0,06$ à $0,12 \times 10^{-3}$). La précision sur les déterminations des pressions et des densités étant bien meilleure, les rectangles d'incertitude se réduisent à des segments que nous avons indiqués de place en place. Les variations du rapport i/I ont été reportées en fonction de la densité d'argon, aux basses densités (fig. 4) et dans toute la gamme de densité (fig. 5). Le rapport i/I ne s'annule pas avec la densité du milieu diffusant : extrapolé à densité nulle, il

vaut : $(i/I)_0 = 1,63 \times 10^{-3}$. Nous voyons à cela deux explications d'ordre expérimental :

1) Les diaphragmes limitant le faisceau diffusé délimitent un faisceau d'ouverture angulaire Ω faible mais finie. Un dipôle oscillant suivant l'axe Ox peut, de ce fait, émettre dans cet angle solide Ω et avoir une contribution non nulle à i . Pour une valeur théorique de i égale à 0, la valeur expérimentale de i/I est alors [5] :

$$\delta_0 = (\varphi_1^2 + \varphi_2^2)/8d^2.$$

φ_1, φ_2 sont les diamètres des diaphragmes limitant l'ouverture du faisceau diffusé, d la distance de ces diaphragmes. Ce calcul de δ_0 suppose que le premier diaphragme est uniformément éclairé. Pour une valeur théorique de i/I égale à x , la valeur mesurée de i/I devient :

$$i/I = \delta_0 - \frac{\delta_0}{2} x + 0(x^2) + x.$$

Avec les diaphragmes employés, δ_0 vaut numériquement $1,34 \times 10^{-3}$, $\frac{\delta_0}{2} x$ est donc inférieur aux erreurs de mesure et on peut négliger les variations du terme $\delta_0 - \frac{\delta_0}{2} x$ lorsque x varie. Nous appellerons cette correction : correction d'ouverture finie du faisceau.

2) La lumière diffusée par l'argon dans des directions différentes de celles sélectionnées par les diaphragmes peut néanmoins être recueillie, par suite de réflexions parasites. Cette lumière parasite ne peut perturber sensiblement que la mesure de i , et son intensité est pratiquement proportionnelle à I ; en effet, l'intensité totale diffusée varie sensiblement (i/I est très faible) comme I . La correction à effectuer pour éliminer cet effet dans la détermination du rapport est donc pratiquement constante. Nous attribuons à cet effet la contribution supplémentaire $(i/I)_0 - \delta_0$, soit :

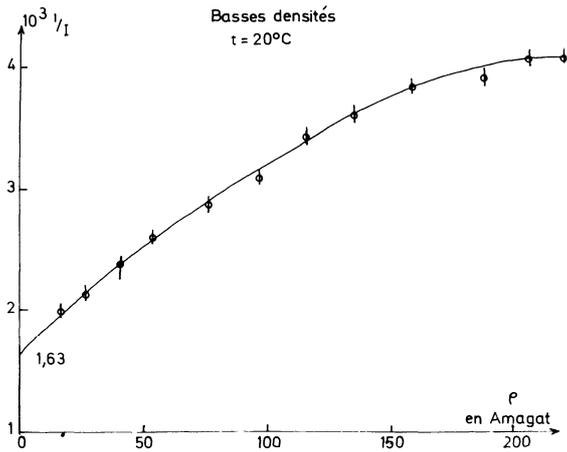
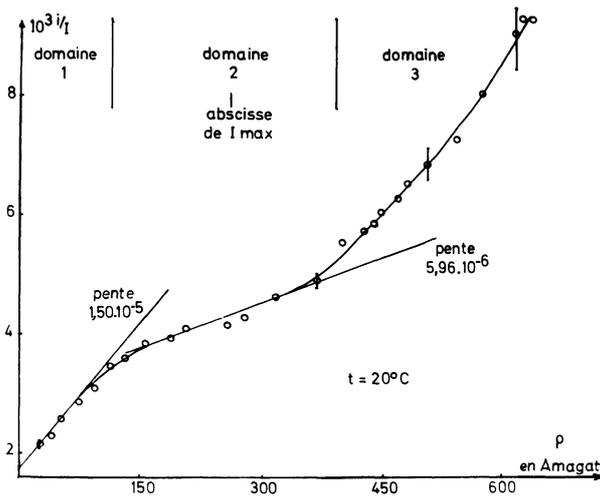
$$1,63 \times 10^{-3} - 1,34 \times 10^{-3} = 0,29 \times 10^{-3}.$$

Ces corrections sont pratiquement constantes et pour avoir la valeur corrigée du rapport i/I , il suffit de retrancher, aux valeurs expérimentales de ce rapport, la valeur mesurée à densité nulle du milieu diffusant ($(i/I)_0 = 1,63 \times 10^{-3}$). Ce sont les valeurs expérimentales de i/I non corrigées, qui ont été portées sur les figures 4 et 5.

La figure 5 reproduisant les variations du rapport i/I lorsque croît la densité présente trois domaines :

— Dans le premier, i et I varient rapidement avec la densité, le gaz est proche de l'état parfait, i peut approximativement être calculé à partir d'une interaction de couples indépendants. La pente moyenne de la courbe est : $(1,50 \pm 0,12) \times 10^{-5} \text{ Am}^{-1}$.

— Dans le second, qui était le domaine où nous avons précédemment travaillé, la croissance de i devient faible, I passe par un maximum : les fluc-

FIG. 4. — i/I en fonction de ρ aux basses densités.FIG. 5. — i/I en fonction de ρ aux hautes densités.

tuations de densité deviennent très inférieures à celles d'un gaz parfait. La courbe présente un point d'inflexion, la pente moyenne est de l'ordre de $6 \times 10^{-6} \text{ Am}^{-1}$.

— Enfin, à haute densité, le milieu s'organise de plus en plus, se rapprochant de l'état liquide : i est stationnaire et la croissance de i/I vient de la diminution rapide de I .

III. Comparaison avec diverses prévisions théoriques. — Nous avons comparé ces résultats aux prévisions théoriques de Buckingham [6] et de Theimer [7] et aux nôtres, telles qu'elles ont été exposées précédemment. Les prévisions de Theimer sont établies dans le cas d'un gaz quasi parfait, elles fournissent pour i/I une relation du type $i/I = \frac{A\rho}{B + C\rho}$

qui, pratiquement ($C\rho \ll B$), se réduit à une relation linéaire :

$$i/I = D\rho. \quad (29)$$

D est estimé à $4 \times 10^{-5} \text{ Am}^{-1}$.

D'autre part, selon Buckingham :

$$i/I = \frac{\frac{6}{5} \alpha^2 \left\langle \frac{1}{r^6} \right\rangle}{\frac{RT\chi_T}{V_M} + \frac{7}{5} \alpha^2 \left\langle \frac{1}{r^6} \right\rangle}$$

cette expression se réduit pratiquement à :

$$i/I = \frac{\frac{6}{5} \alpha^2 \left\langle \frac{1}{r^6} \right\rangle}{RT\chi_T/V_M}. \quad (30)$$

La polarisabilité de l'atome d'argon α est supposée constante, et vaut dans le système d'unité C.G.S. non rationalisée ($4\pi\epsilon_0 = 1$) utilisé pour exprimer (30) : $\alpha = 1,63 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. La quantité $\langle 1/r^6 \rangle$ représente, pour un atome a entouré d'atome l , la moyenne :

$$\sum_l \left(\frac{1}{R^{al}} \right)^6 = \int \frac{g(r)}{r^6} 4\pi r^2 dr$$

où $g(r)$ est la fonction de distribution radiale. Les autres symboles, déjà utilisés, ont leurs significations habituelles.

Dans le même système d'unité, nous avons trouvé, d'une part, aux basses densités (23) :

$$i/I = \frac{12}{5} \alpha^2 \frac{V_M}{RT\chi_T} \left\langle \frac{1}{r^6} \right\rangle$$

(formule identique à celle de Buckingham et Stephen au facteur 2 près).

D'autre part, aux hautes densités :

$$i/I = \frac{12}{5} \alpha^2 \frac{V_M}{RT\chi_T} \left\langle \frac{1}{r^6} \right\rangle (1 - \rho/\rho_0)^2$$

ρ = densité d'argon,

ρ_0 = densité d'argon pour laquelle l'environnement de chaque atome est tellement symétrique que i est pratiquement nul.

Pour déterminer $g(r)$, nous avons pris comme potentiel interatomique un potentiel type Lennard-Jones (L.J.) à cœur dur :

$$V(r) = \infty \quad \text{pour } r < \sigma_0$$

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right] \quad \text{pour } r > \sigma_0.$$

Nous avons calculé numériquement les fonctions $g(r)$ correspondantes à l'aide des données de Kirkwood [14].

Nous avons adopté les valeurs suivantes : $\sigma_0 = 3,41 \text{ \AA}$ et $\varepsilon/kT = 0,41$, valeurs établies en fait pour un potentiel de L.J. habituel [15]. Il y a là une légère incohérence inévitable puisque les fonctions $g(r)$ ne sont pas tabulées pour un potentiel L.J. Nous avons ensuite calculé numériquement $\left\langle \frac{1}{r^6} \right\rangle$.

Aux hautes densités, nous avons adopté $\rho_0 = 800 \text{ Am}$ (densité de l'ordre de celles observées à l'état liquide). Les données des références [15] et [16] ont permis de calculer $RT\chi_T/V_M$.

Aux basses densités (fig. 6), l'accord entre l'expérience et nos prévisions théoriques est satisfaisant

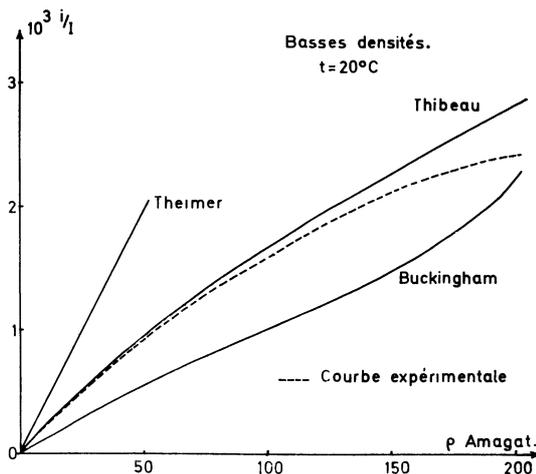


FIG. 6. — Confrontation théories-expériences aux basses densités.

puisque les deux courbes correspondantes se superposent pratiquement jusqu'à 150 Am . Dans ce domaine, l'analyse du phénomène est simple et les explications actuelles basées sur les fluctuations de champ semblent correctes. Le facteur multiplicatif 2 introduit dans nos calculs par rapport à ceux de Buckingham et Stephen [6] qui traduit les interférences constructives à l'intérieur d'un couple paraît bien justifié par l'expérience.

Aux hautes densités (fig. 7), l'accord est moins satisfaisant, surtout si l'on tient compte du caractère arbitraire du choix de ρ_0 (dont la valeur est cependant plausible). Les valeurs théoriques du rapport i/I sont trop grandes, ce qui provient peut-être du fait que notre modèle est exagérément dissymétrique aux hautes densités. L'écart atteint 35 % au milieu de l'intervalle 0-800 Am, mais est très inférieur sur les bords.

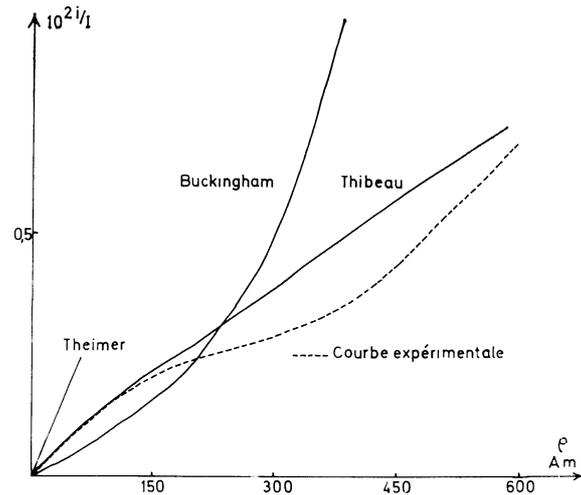


FIG. 7. — Confrontation théories-expériences aux hautes densités.

Nous nous proposons de développer un modèle de cages plus satisfaisant aux hautes densités.

Cependant, le principe d'une correction liée à la symétrie de l'environnement semble correct puisque l'allure générale de la courbe est établie et qu'en l'absence de cette correction nous aurions trouvé, à cause du facteur 2 d'interférence, des valeurs doubles de celles de Buckingham et Stephen [6], valeurs déjà excessives.

IV. Conclusions. — On peut replacer l'étude de la dépolarisation du faisceau diffusé dans un cadre beaucoup plus vaste : étude de la constante diélectrique ε , de l'indice de réfraction ν et du pouvoir diffusant Ray d'un milieu dont on fait varier la densité, en particulier écart aux lois de Clausius-Mosotti et de Lorentz-Lorenz. L'étude particulière décrite dans le présent mémoire a l'intérêt suivant : les fluctuations de champ effectif et les variations de polarisabilité se traduisent directement par l'apparition d'un phénomène mesurable (la dépolarisation), alors que, dans les autres types d'étude, elles n'apparaissent que par des écarts très faibles entre les valeurs expérimentales des grandeurs étudiées (ε , ν , Ray) et les valeurs théoriques calculées en négligeant fluctuations de champ et variations de polarisabilité : ces études nécessitent donc une très grande précision.

Nos calculs théoriques semblent en bon accord avec les résultats expérimentaux aux basses densités et fournissent un ordre de grandeur convenable aux hautes densités.

L'étude faite mériterait d'être complétée par une analyse plus fine des grandeurs i et I . Nous nous proposons de prolonger ce travail par une analyse spectrale et par l'étude de la polarisation de i et I .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SMOLUCHOWSKI (M.), *Ann. Physik*, 1908, **25**, 205.
[2] EINSTEIN (A.), *Ann. Physik*, 1910, **33**, 1275.
[3] ROCARD (Y.), *Ann. Physique*, 1928, **10**, 158.
[4] YVON (J.), *Actualités Scientifiques et Industrielles*, Hermann & C^{ie}, Paris, 1937, nos 452-543.
[5] FIXMAN (M.), *J. Chem. Physics*, 1955, **23**, 2074.
[6] BUCKINGHAM (A. D.) et STEPHEN (M. J.), *Trans. Faraday Soc.*, 1957, **53**, 884.
[7] THEIMER (O.) et PAUL (R.), *J. Chem. Physics*, 1965, **42**, 2508.
[8] KIRKWOOD (J. G.), *J. Chem. Physics*, 1936, **4**, 592.
[9] DE BOER (J.), VAN DER MAESEN (F.) et TEN SELDAM (C.), *Physica*, 1953, **19**, 265.
[10] BRIDGE (N. J.) et BUCKINGHAM (A. D.), *J. Chem. Physics*, 1964, **40**, 2733.
[11] THIBEAU (M.), OKSENGORN (B.) et VODAR (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1966, **263**, 135.
[12] BORN (M.) et WOLF (E.), *Principles of Optics*, Pergamon Press, Inc., New York, p. 100, 1965.
[13] BENOIST et STOCKMAYER, *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 21.
[14] KIRKWOOD (J. G.), *J. Chem. Physics*, 1952, **20**, 932.
[15] MICHELS (A.), WIJKER (Hub) et WIJKER (Hk.), *Physica*, 1949, **15**, 627.
[16] MICHELS (A.), LEVELT (J. M.) et DE GRAAL (W.), *Physica*, 1958, **24**, 659.
-