

UNIVERSITE LIBRE DE BRUXELLES

FACULTE DES SCIENCES

Service de Chimie Analytique

**PROPRIETES OPTIQUES DES HYDROSOLS
DE SELENIUM
ETUDE DU FACTEUR DE DEPOLARISATION**

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Docteur en Sciences Chimiques

Paul SIMON

1968

Nous remercions vivement Mademoiselle Lucia de Brouckère pour l'intérêt constant qu'elle a témoigné lors de la réalisation de cette thèse.

Nous remercions tout particulièrement Monsieur André Watillon pour les conseils judicieux et l'aide éclairée qu'il nous a apportés pendant toute l'élaboration de ce travail.

Nous remercions sincèrement tous les collaborateurs scientifiques du Service de Chimie Analytique pour la gentillesse avec laquelle ils ont discuté nos problèmes, ainsi que les membres du personnel technique, principalement Monsieur Victor Echterbille, dont la compétence et l'expérience nous ont permis de réaliser ce travail.

Toul Ruisson

RESUME

Nous avons étudié, dans ce travail, les trois facteurs de dépolarisation de la lumière diffusée par des solutions colloïdales de particules colorées et sphériques.

Nous avons calculé, en appliquant la théorie de Mie au cas particulier du sélénium, le facteur de dépolarisation ρ_u en fonction de l'angle de diffusion θ [0 (5) 180°] et du diamètre particulaire D [120 (20) 500 m μ], pour une longueur d'onde de 546 m μ . Vu la complexité des relations de ρ_u avec d'une part θ et d'autre part D , nous avons fixé l'angle de diffusion à 90° et nous avons alors calculé ρ_u en fonction du diamètre particulaire [0 (10) 500 m μ] pour deux longueurs d'onde : 434 et 546 m μ . Nous avons également calculé l'influence de la dispersion dimensionnelle sur le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée à 90° en fonction du diamètre moyen [100 (10) 500 m μ].

Nous avons préparé des suspensions colloïdales homéodisperses et sphériques de sélénium suivant la méthode de nucléation hétérogène mise au point au laboratoire. Nous avons ainsi disposé de sols de diamètres moyens compris entre 100 et 480 m μ et qui ont été mesurés par turbidité.

Les trois facteurs de dépolarisation ont été mesurés par un appareil conçu et réalisé au laboratoire, basé sur la méthode de Cornu. Les mesures de ρ_h et ρ_r nous ont permis d'expliquer deux erreurs de mesure introduites l'une par l'analyseur du faisceau incident, l'autre par le prisme de Wollaston du faisceau diffusé. La courbe théorique de ρ_u en fonction de D a été corrigée en fonction de cette deuxième erreur.

Les diamètres particuliers obtenus à partir des mesures de ρ_u aux deux longueurs d'onde de 434 et 546 m μ ont été confrontés avec les valeurs obtenues par turbidité. L'accord entre les deux méthodes est très satisfaisant et ouvre la voie à l'étude de la dépolarisation de la lumière diffusée par des particules non sphériques. Nous avons d'autre part vérifié l'extrême sensibilité de ρ_u à l'hétérodispersité du système étudié.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : APERÇU THEORIQUE	3
AVANT-PROPOS	4
I. THEORIE GENERALE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE	6
1. Diagramme de diffusion	6
2. Conservation de l'énergie, sections efficaces et facteurs d'efficience	8
3. Diffusion par plusieurs particules indépendantes	9
4. Propagation de l'onde dans un milieu contenant des particules diffusantes	10
a. Fonction amplitude	10
b. La formule fondamentale pour l'extinction	11
5. Lumière polarisée	15
a. Les différents états de polarisation de la lumière	15
b. Les paramètres de Stokes	22
c. Diffusion de la lumière	27
6. Relation de symétrie de la lumière diffusée	28
II. REVUE DES DIVERS TYPES DE PARTICULES	32
1. Particules petites devant la longueur d'onde	33
a. Diffusion de Rayleigh	33
1°. Cas d'une particule optiquement isotrope	35
2°. Absorption	36
3°. Particule d'indice de réfraction proche de 1	37
4°. Sphères	38
5°. Ellipsoïdes	39
b. Diffusion de la lumière par des particules sans orientation privilégiée	40
2. Diffusion de Rayleigh-Gans	43
a. Formule générale	43
b. Application aux particules de formes définies	46

3. Théorie exacte de diffusion de la lumière pour des sphères de diamètre quelconque (Théorie de Mie)	49
a. Les équations de Maxwell	49
b. Résolution de l'équation vectorielle	50
1°. Equation scalaire	50
2°. Equation vectorielle	52
c. Onde plane	53
1°. Onde incidente extérieure	53
2°. Onde diffusée extérieure	54
3°. Onde intérieure	54
d. Recherche des coefficients à partir des conditions limites	55
e. Fonctions amplitude	57
f. Les facteurs d'efficiencce	59
III. DEPOLARISATION DE LA LUMIERE DIFFUSEE	62
1. Définition	62
2. Particule petite devant la longueur d'onde	63
a. Particule sphérique et isotrope : diffusion de Rayleigh	63
1°. Lumière incidente naturelle	64
2°. Lumière incidente polarisée verticalement	65
3°. Lumière incidente polarisée horizontalement	65
b. Particules anisotropes sans orientation privilégiée	66
1°. Lumière incidente naturelle	67
2°. Lumière incidente polarisée verticalement	68
3°. Lumière incidente polarisée horizontalement	68
4°. Dépolarisation de la lumière diffusée à 90°	68
3. Diffusion de Rayleigh-Gans	70
4. Théorie de Mie	71
1°. Lumière incidente naturelle	72
2°. Lumière incidente polarisée verticalement	72
3°. Lumière incidente polarisée horizontalement	72
5. Cas des grosses particules anisotropes	72
1°. Lumière incidente polarisée verticalement ($\theta = 90^\circ$)	73
2°. Lumière incidente polarisée horizontalement ($\theta = 90^\circ$)	73

3°. Lumière incidente naturelle ($\theta = 90^\circ$)	73
6. La relation de R.S. Krishnan	74
 DEUXIEME PARTIE : APPLICATION THEORIQUE	 76
IV. APPLICATION DE LA THEORIE DE MIE	77
1. Indice de réfraction complexe	77
2. Méthode générale de calcul à l'aide de la théorie de Mie	81
3. Revue des calculs effectuées à ce jour	82
4. Méthode de calcul adoptée et résultats	82
V. INFLUENCE DU DEGRE DE DISPERSION DU SYSTEME ETUDIE SUR LE FACTEUR DE DEPOLARISATION	90
1. La fonction de distribution normale des fréquences	91
2. Calcul du facteur de dépolariation en fonction du degré de polydispersité des sols	92
a. Définition théorique	92
b. Revue des travaux effectués à ce jour	92
c. Application aux hydrosols de sélénium	94
d. Application aux sols de latex de polystyrène	95
3. Conclusions	95
 TROISIEME PARTIE : APPLICATION EXPERIMENTALE	 97
VI. TECHNIQUE EXPERIMENTALE	98
1. Revue des appareils de diffusion lumineux existant à ce jour	98
2. Principe de l'appareil	102
3. Description de l'appareil et réalisation	103
a. Source lumineuse	103
b. Le monochromateur	104
c. Le système optique du faisceau incident	104
d. Le système optique d'analyse du faisceau diffusé	106
e. Le dispositif de détection de la lumière diffusée	110

4. Sources d'erreurs lors de la mesure du facteur de dépolarisation	112
a. Convergence du faisceau incident	112
b. Angle solide du faisceau diffusé	114
c. Reflexion du faisceau incident sur la paroi de la cellule	114
d. La diffusion multiple	115
e. Diffusion parasite	115
VII. RESULTATS EXPERIMENTAUX	116
1. La rhodamine	116
2. Le ludox	116
3. Le latex de polystyrène	117
4. Le sélénium	118
a. Préparation des hydrosols de sélénium	119
b. Détermination du diamètre particulaire par turbidité	119
c. Mesure du facteur de dépolarisation	120
CONCLUSIONS	127
BIBLIOGRAPHIE	131

INTRODUCTION

La détermination de la forme et de la taille des particules en suspension colloïdale présente un grand intérêt dans un laboratoire qui étudie les interactions entre particules homéodisperses.

Si la microscopie électronique résout ces deux problèmes, nous lui préférons néanmoins les méthodes non destructives qui ont l'avantage de permettre, par exemple, des études cinétiques sur les systèmes étudiés.

C'est dans ce sens que J. Dauchot a mis au point au laboratoire la détermination de la taille de particules sphériques colorées et homéodisperses par spectrophotométrie.

Toutefois, il n'existait pas encore, au laboratoire, de méthode non destructive donnant des informations sur la forme des particules colloïdales. Les mesures des facteurs de dépolarisation de la lumière diffusée comblent cette lacune. Elles nous permettent théoriquement de déterminer si les particules sont soit sphériques, et dans ce cas nous pouvons avoir des informations précises quant à leur taille en appliquant la théorie de Mie, soit anisotropes, et dès lors les facteurs de dépolarisation nous donnent des informations qualitatives sur leur forme. Nous pourrions de ce fait suivre, par exemple, la croissance de particules cylindriques.

Le présent travail consiste, tout d'abord, à concevoir et à réaliser un montage expérimental permettant la mesure des facteurs de dépolarisation pour un angle de diffusion de 90° . Nous avons ensuite effectué des mesures sur un système colloïdal contenant des particules sphériques qui permettent d'appliquer la théorie de Mie et de comparer nos résultats expérimentaux avec les résultats théoriques. Comme, d'autre part, les publications

antérieures sur ce problème se sont toujours limitées à des particules colloïdales non absorbantes dans le visible, nous avons choisi un système dont l'indice de réfraction est complexe. Le choix s'est porté sur le sélénium dont les hydrosols présentent le maximum de garantie au point de vue homéodispersité, sphéricité des particules et connaissance de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

PREMIERE PARTIE : APERCU THEORIQUE

AVANT-PROPOS

Le but du présent travail est d'étudier un aspect particulier de la diffusion de la lumière par les systèmes colloïdaux. La forme des particules colloïdales pouvant être quelconque et leur taille couvrant un très large domaine de dimensions (quelques $m\mu$ à quelques μ), nous allons tout d'abord écrire les équations générales de la diffusion lumineuse.

Le chapitre I s'occupera uniquement des équations générales de la diffusion de la lumière sans faire d'hypothèse sur la taille et la forme des particules diffusantes.

Le chapitre II envisagera les équations du chapitre I appliquées au cas de particules de taille et de forme bien définies.

Ensuite, pour les différents cas particuliers qui sont traités au chapitre II, nous calculerons le facteur de dépolarisation qui est le rapport entre les intensités des composantes horizontale et verticale de la lumière diffusée, la particule diffusante étant éclairée soit en lumière naturelle, soit en lumière polarisée horizontalement ou verticalement. Le facteur de dépolarisation est une grandeur accessible à l'expérience et fera l'objet d'une étude expérimentale approfondie. L'étude théorique du facteur de dépolarisation sera réalisée au chapitre III.

Nous devons encore attirer l'attention sur les hypothèses restrictives qui limitent la portée de la théorie reprise ici. Lorsqu'un faisceau lumineux parallèle, c'est-à-dire une onde électromagnétique plane, tombe sur de la matière, le champ électrique associé au rayonnement lumineux induit l'oscillation périodique des électrons de la substance. Cette oscillation sert de source

secondaire et émet de l'énergie sous forme d'ondes sphériques qui constituent la lumière diffusée.

— La première hypothèse consiste à considérer que la lumière diffusée a une longueur d'onde identique à celle de la lumière incidente. Les effets Raman ou, plus généralement, toutes transitions quantiques, sont exclus.

— La deuxième hypothèse, plus importante, consiste à ne considérer que des particules indépendantes. Pour un système de particules indépendantes, l'intensité totale de la lumière diffusée est la somme des intensités de la lumière diffusée par chaque particule constitutive du système. Toutefois, il faut remarquer que les ondes diffusées dans une même direction par des particules différentes à partir du même faisceau incident ont des relations de phases et peuvent interférer. Toutefois, vu l'hypothèse des particules indépendantes, on peut considérer qu'il n'y a pas de relation systématique entre les différentes phases des ondes diffusées. Les déphasages relatifs des ondes diffusées sont distribués au hasard par suite des fluctuations thermiques de chaque particule et la superposition des ondes diffusées est non cohérente. Nous pouvons donc additionner les intensités de la lumière diffusée par chaque particule sans tenir compte des relations de phase.

— La troisième hypothèse consiste à négliger les effets de diffusion multiple. De ce fait, il y a proportionnalité entre l'intensité totale de la lumière diffusée et l'intensité diffusée par chaque particule, cette proportionnalité étant le nombre de particules diffusantes.

Dans les cas expérimentaux, ces deux dernières hypothèses ne seront approchées que si on étudie des systèmes de fraction volumique extrêmement faible.

I. THEORIE GENERALE DE LA DIFFUSION DE LA LUMIERE

Tout au long de notre travail, nous avons adopté dans une large mesure les notations que H.C. Van De Hulst emploie dans son ouvrage "Light Scattering by Small Particles" (1).

Ce chapitre nous donne les équations générales de la diffusion de la lumière par des particules de taille et de forme quelconques. Une attention particulière est cependant portée au cas des particules sphériques. La diffusion de la lumière est entièrement définie par les fonctions amplitude S_1 , S_2 , S_3 et S_4 qui sont des fonctions complexes de la direction de la lumière incidente et de la lumière diffusée. Leur connaissance permet le calcul de l'intensité et de l'état de polarisation de la lumière diffusée.

1. Diagramme de diffusion (1)

Dans cette première partie du Chapitre I, nous considérons tout d'abord l'intensité, qui est le paramètre le plus important pour la détermination de la lumière diffusée, car elle est directement accessible à l'expérience. Toutefois, la lumière incidente ainsi que la lumière diffusée ne sont pas complètement caractérisées par leur intensité. Il faut leur associer une relation de phase et un état de polarisation, ce qui sera fait dans les autres parties de ce même chapitre.

Par intensité, nous entendons un flux d'énergie par unité de surface, c'est-à-dire, en unités c.g.s., des $\text{erg.cm}^{-2}.\text{sec}^{-1}$.

L'onde diffusée a le caractère d'une onde sphérique se propageant à partir de la particule. La direction de l'onde diffusée, c'est-à-dire la direction à partir de la particule jusqu'à un point d'observation éloigné de la particule, est caractérisée par

l'angle θ qu'elle fait avec l'onde incidente (Fig. I.1) et également par l'angle φ qui est l'angle d'azimuth.

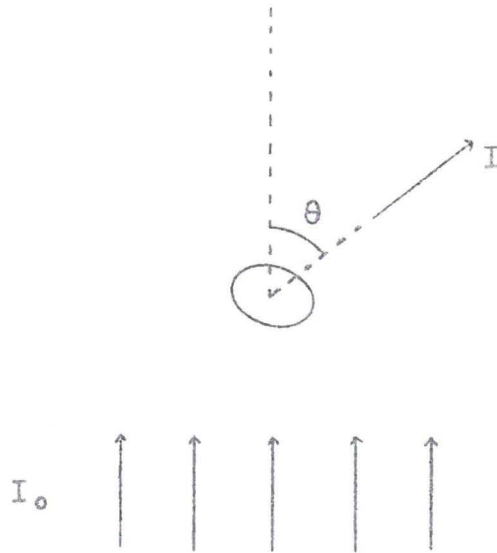


Fig. I.1

Définition de l'angle de diffusion

Soient I_0 l'intensité de la lumière incidente, I , l'intensité de la lumière diffusée en un point situé à une grande distance r de la particule, ν^* le nombre d'onde défini par $\nu^* = 2\pi/\lambda$, où λ est la longueur d'onde de la lumière dans le milieu environnant la particule.

I est proportionnel à I_0 et à r^{-2}

$$I = \frac{I_0 F(\theta, \varphi)}{\nu^{*2} r^2} \quad (\text{I.1})$$

$F(\theta, \varphi)$ est une fonction sans dimension de la direction mais pas de r (F/ν^{*2} est une surface). Cette fonction dépend également de l'orientation de la particule par rapport à l'onde incidente et de l'état de polarisation de l'onde incidente.

La valeur relative de I ou de F peut être portée sur un diagramme polaire en fonction de θ dans un plan contenant la direction de l'onde incidente. Ce diagramme est appelé diagramme de diffusion.

2. Conservation de l'énergie, sections efficaces et facteurs

d'efficacités

Nous pouvons calculer l'énergie totale diffusée dans toutes les directions. Cette énergie totale est équivalente à la fraction de l'énergie de l'onde incidente qui est interceptée dans le faisceau incident par une surface normale à celui-ci, que l'on définit comme étant la section efficace de la particule. En d'autres termes, nous pouvons dire que l'énergie totale diffusée est équivalente à l'énergie de l'onde incidente tombant sur la surface égale à la section efficace de diffusion $C_{\text{diff.}}$. Nous pouvons donc écrire, compte tenu de (I.1) :

$$C_{\text{diff.}} = \frac{1}{\nu^2} \int F(\theta, \varphi) d\omega \quad (\text{I.2})$$

où $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ est l'élément d'angle solide.

L'intégrale est prise dans toutes les directions.

De même, l'énergie absorbée à l'intérieur de la particule peut par définition être égale à l'énergie tombant sur l'aire $C_{\text{abs.}}$ et l'énergie enlevée du faisceau incident peut par définition être égale à l'énergie de l'onde incidente tombant sur la surface $C_{\text{ext.}}$.

Par la loi de conservation de l'énergie, nous avons :

$$C_{\text{ext.}} = C_{\text{diff.}} + C_{\text{abs.}} \quad (\text{I.3})$$

Ces quantités sont donc appelées sections efficaces de la particule. Elles ont les dimensions d'une surface et, tout comme l'intensité, elles sont généralement fonction de l'orientation de la particule et de l'état de polarisation de la lumière incidente.

La plupart des particules ont une section géométrique G évidente. Pour une sphère de rayon a , on a $G = \pi a^2$. Dans ce cas, on peut encore introduire des paramètres réduits :

$$Q_{\text{ext.}} = C_{\text{ext.}}/G \quad (\text{I.4})$$

$$Q_{\text{diff.}} = C_{\text{diff.}}/G \quad (\text{I.5})$$

$$Q_{\text{abs.}} = C_{\text{abs.}}/G \quad (\text{I.6})$$

Ce sont les facteurs d'efficience, constantes sans dimensions. Ces facteurs dépendent également de l'orientation de la particule et de l'état de polarisation de la lumière incidente. Pour les sphères, ils sont indépendants des deux paramètres précités. Dans tous les cas, nous avons :

$$Q_{\text{ext.}} = Q_{\text{diff.}} + Q_{\text{abs.}} \quad (\text{I.7})$$

3. Diffusion par plusieurs particules indépendantes

Considérons un milieu diffusant constitué par plusieurs particules indépendantes dont l'épaisseur est suffisamment faible pour que chaque particule reçoive la même intensité de lumière incidente I_0 . Chaque particule est identifiée par un indice i . Nous pouvons écrire, pour chacune d'elles, compte tenu de l'éq.(I.1)

$$I_i = \frac{1}{v^2 r^2} F_i(\theta, \varphi) I_0 \quad (\text{I.8})$$

Les particules ne doivent pas nécessairement être toutes semblables.

Par sommation, on trouve une formule de la même forme que (I.1) :

$$F(\theta, \varphi) = \sum_i F_i(\theta, \varphi) \quad (\text{I.9})$$

Les effets de phase sont supposés négligeables compte tenu des limitations que nous avons exposées dans l'avant propos.

Cette formule peut être appliquée à un élément de volume V qui contient N particules identiques par unité de volume, chaque particule étant caractérisée par la même fonction $F(\theta, \varphi)$.

L'intensité diffusée est donnée par :

$$I = \frac{NV}{v^2 r^2} F(\theta, \varphi) I_0 \quad (\text{I.10})$$

4. Propagation de l'onde dans un milieu contenant des particules

diffusantes

Nous avons jusqu'à présent uniquement considéré les intensités diffusées. La quatrième partie de ce chapitre contient les relations générales dans lesquelles on tient compte de la phase de l'onde diffusée.

a. Fonction amplitude

Lorsque nous avons une onde plane se propageant suivant un axe z et tombant sur une particule fixe de taille quelconque, la perturbation de l'onde incidente peut être écrite :

$$u_0 = e^{-i\nu^*z + i\omega t} \quad (\text{I.11})$$

L'origine des coordonnées est choisie quelque part dans la particule. L'onde diffusée est sphérique et son amplitude est inversement proportionnelle à la distance r , ce que nous écrivons sous la forme :

$$u = S(\theta, \varphi) \frac{e^{-i\nu^*r + i\omega t}}{i\nu^*r} \quad (\text{I.12})$$

$S(\theta, \varphi)$ est appelé fonction amplitude.

Le facteur i est ajouté pour des convenances ultérieures et le facteur ν^* est ajouté pour que $S(\theta, \varphi)$ soit une grandeur sans dimension.

En combinant (I.11) et (I.12), nous avons :

$$u = S(\theta, \varphi) \frac{e^{-i\nu^*r - i\nu^*z}}{i\nu^*r} u_0 \quad (\text{I.13})$$

La fonction amplitude est en général complexe et peut aussi s'écrire de la manière suivante :

$$S(\theta, \varphi) = s \cdot e^{i\varepsilon} \quad (\text{I.14})$$

où s est positif et ε , la phase, est réelle, les deux étant fonctions de θ et de φ . La phase dépend évidemment du choix de l'origine du système de référence.

L'intensité est proportionnelle au carré de l'amplitude. Nous avons donc :

$$I_{\text{diff.}} = \frac{s^2(\theta, \varphi)}{y^2 r^2} I_0 \quad (\text{I.15})$$

b. La formule fondamentale pour l'extinction (2) à (11)

Dans la direction de propagation du faisceau incident, $\theta = 0$. Il est impossible de dissocier expérimentalement les images du faisceau incident et de la lumière diffusée à 0° car celles-ci coïncident évidemment dans cette direction. Mais cependant, nous pouvons calculer l'intensité des deux images combinées à grande distance en additionnant l'intensité du faisceau incident à celle du faisceau diffusé à 0° . Le plan d'observation des deux images correspondra à une valeur particulière de z .

Soit un point (x, y, z) du plan d'observation. Si x et $y \ll z$, la distance de la particule au point d'observation $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ peut s'écrire :

$$r = z + \frac{x^2 + y^2}{2z} \quad (\text{I.16})$$

On additionne les amplitudes u_0 et u données par l'éq.(I.13) des ondes incidente et diffusée en tenant compte de l'éq.(I.16).

Il vient :

$$u + u_0 = u_0 \left\{ 1 + \frac{S(0)}{i\nu^* z} e^{-i\nu^*(x^2+y^2)/2z} \right\} \quad (\text{I.17})$$

où $S(0)$ est la fonction amplitude pour un angle de diffusion nul ($\theta = 0^\circ$). La grande distance entre la particule diffusante et le plan d'observation implique que le second terme entre parenthèses est $\ll 1$.

L'intensité est trouvée en élevant le module de l'amplitude au carré:

$$|u_0 + u|^2 = 1 + \frac{2}{\nu^* z} \operatorname{Re} \left\{ \frac{S(0)}{i} e^{-i\nu^*(x^2+y^2)/2z} \right\} \quad (\text{I.18})$$

Passons à un milieu contenant beaucoup de particules identiques et orientées de la même manière, de sorte que $S(0)$ soit identique pour toutes les particules.

Soient l , l'épaisseur de l'échantillon

N , le nombre de particules par unité de volume

z , suffisamment grand pour que seuls les petits angles soient considérés.

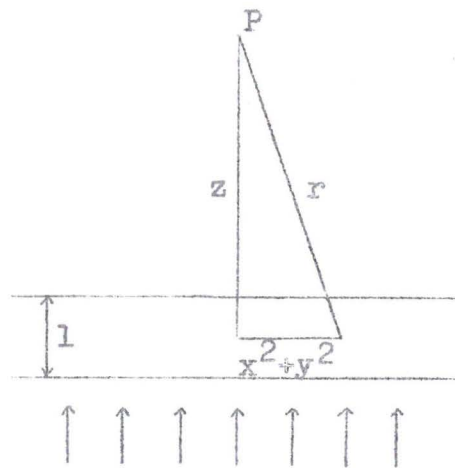


Fig. I.2

Extinction par un milieu contenant plusieurs particules :
définition des symboles

L'amplitude totale en P (voir Fig. I.2) est :

$$u = u_0 \left\{ 1 + S(0) \sum \frac{1}{i\nu^* z} e^{-i\nu^*(x^2+y^2)/2z} \right\} \quad (\text{I.19})$$

Si les particules sont très nombreuses, le signe \sum peut être remplacé par $\int N dx dy dz$. On obtient alors :

$$u = u_0 \left\{ 1 + \frac{N S(0)}{i\nu^*} \iiint \frac{1}{z} e^{-i\nu^*(x^2+y^2)/2z} dx dy dz \right\} \quad (\text{I.20})$$

On peut décomposer l'intégrale triple de la manière suivante :

$$\int \frac{1}{z} dz \iint e^{-i\nu^*(x^2+y^2)/2z} dy dx \quad (\text{I.21})$$

L'intégrale double contient deux intégrales de Fresnel (voir à ce sujet Van de Hulst (1), Born et Wolf (12) ou tout livre sur l'optique physique théorique) qui, si les limites sont étendues à l'infini, donnent un facteur

$$\left(\frac{2\pi z}{i\nu^*} \right)^{1/2} \quad (\text{I.22})$$

En effet :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\nu^*x^2/2z} dx = \left(\frac{2\pi z}{i\nu^*} \right)^{1/2} \quad (\text{I.23})$$

L'intégrale triple prend alors la forme suivante :

$$\int \frac{1}{z} \frac{2\pi z}{i\nu^*} dz = \frac{2\pi}{i\nu^*} \int_z^{z+1} dz = \frac{2\pi l}{i\nu^*} \quad (\text{I.24})$$

L'amplitude totale vaudra donc :

$$u = u_0 \left\{ 1 - \frac{2\pi}{\nu^* l} N l S(0) \right\} \quad (\text{I.25})$$

Ce résultat peut être formellement représenté comme la propriété du milieu considéré comme un tout homogène possédant un certain indice de réfraction complexe. En effet, si le milieu est homogène avec un indice de réfraction m proche de 1, l'amplitude de l'onde est modifiée de la manière suivante :

$$e^{-i\nu^*l(m-1)} = 1 + i\nu^*l(m-1) \quad (\text{I.26})$$

En comparant (I.25⁵) et (I.26⁶), on peut écrire que :

$$m = 1 - i S(0) 2\pi\nu^* l^{-3} \quad (\text{I.27})$$

L'indice de réfraction complexe peut être séparé en une partie réelle et une partie imaginaire :

$$m = n - ik \quad (\text{I.28})$$

La partie réelle de l'indice détermine un retard ou une avance de phase de l'onde à travers le milieu. C'est le phénomène de dispersion : la vitesse de phase de l'onde devient c/n .

$$n = 1 + 2\pi N \nu^{*-3} \text{Im } S(0) \quad (\text{I.29})$$

La partie imaginaire donne la diminution de l'intensité :

$$k = 2\pi N \nu^{*-3} \text{Re } S(0) \quad (\text{I.30})$$

En général, le coefficient d'extinction d'un milieu d'indice de réfraction complexe est de la forme :

$$\gamma = 2 \nu^* k \quad (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{I.31})$$

En effet, le champ électrique traversant un milieu d'indice m dans la direction z est proportionnel à :

$$e^{+i\omega t - im\nu^*z} \quad (\text{I.32})$$

Le vecteur de Poynting qui représente le flux d'énergie par unité de surface, donc l'intensité de l'onde, est proportionnel à :

$$e^{-2\nu^*kz} = e^{-\gamma z} \quad (\text{I.33})$$

La quantité $\gamma = 2\nu^*k$ est le coefficient d'extinction dont la dimension est en cm^{-1} .

En reprenant l'équation (I.27), on trouve :

$$\gamma = 4\pi N \nu^{*-2} \text{Re} \{S(0)\} \quad (\text{I.34})$$

Comme

$$\gamma = N C_{\text{ext.}} \quad (\text{I.35})$$

$$C_{\text{ext.}} = 4\pi \nu^{*-2} \text{Re} \{S(0)\} \quad (\text{I.36})$$

A partir de la section efficace d'extinction, nous pouvons calculer le facteur d'efficiencia pour une particule sphérique, comme nous l'avons fait plus haut.

$$Q_{\text{ext.}} = \frac{C_{\text{ext.}}}{\pi a^2} \quad (\text{I.37})$$

$$Q_{\text{ext.}} = \frac{4}{\alpha^2} \operatorname{Re} \{ S(0) \} \quad (\text{I.38})$$

où $\alpha = 2\pi a/\lambda$, c'est-à-dire la dimension réduite de la particule sphérique.

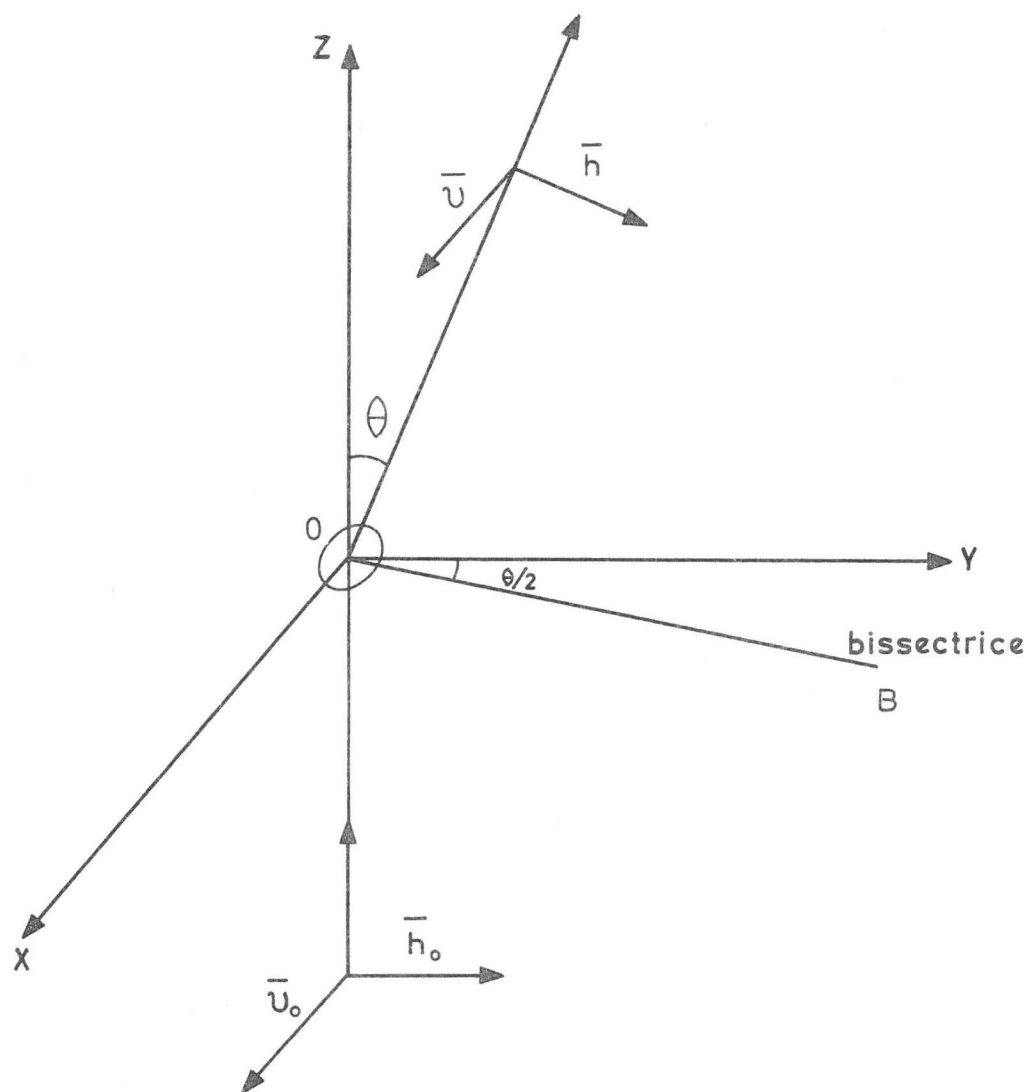
5. Lumière polarisée (1) (12)

Tous les problèmes de diffusion de la lumière sont liés à l'état de polarisation de la lumière incidente et de la lumière diffusée. La cinquième partie de ce chapitre décrira tout d'abord l'état de polarisation dans le cas le plus général et envisagera ensuite les différents cas particuliers. Finalement, ces notions seront appliquées au cas de la lumière diffusée par des particules discrètes.

a. Les différents états de polarisation de la lumière

Nous allons brièvement décrire l'essentiel de la théorie de la lumière polarisée d'après l'ouvrage de M. Born et E. Wolf : "Principles of Optics" (12).

Nous considérons un faisceau lumineux d'une fréquence donnée et se propageant dans une seule direction. Nous choisissons comme plan de référence le plan de diffusion ZOY (Fig. I.3) qui contient évidemment la direction de propagation de l'onde incidente. Par \bar{v} , nous entendons le vecteur unitaire perpendiculaire au plan de référence, et par \bar{h} le vecteur unitaire dans le plan de référence et perpendiculaire à la direction de propagation. Le sens de \bar{v} est arbitraire, et \bar{h} est déterminé de telle sorte que $\bar{v} \cdot \bar{h}$ soit dirigé



Représentation des vecteurs unitaires de l'onde incidente et diffusée, de l'angle et du plan de diffusion.

selon la direction de propagation.

Nous considérons, avec Van de Hulst (1), le cas d'une onde plane dont le vecteur électrique est représenté par l'expression :

$$\bar{E} = \text{Re} \left\{ E_h \bar{h} + E_v \bar{v} \right\} \quad (\text{I.39})$$

E_h et E_v sont des fonctions périodiques complexes :

$$E_h = a_h e^{i\xi_1} e^{-i\nu^*z + i\omega t} \quad (\text{I.40})$$

$$E_v = a_v e^{i\xi_2} e^{-i\nu^*z + i\omega t} \quad (\text{I.41})$$

a_h et a_v sont les amplitudes, et ξ_1 , ξ_2 les phases.

E_h et E_v peuvent évidemment être définis suivant un autre formalisme :

$$E_h = a_h \cos(\omega t - \nu^*z + \xi_1) \quad (\text{I.42})$$

$$E_v = a_v \cos(\omega t - \nu^*z + \xi_2) \quad (\text{I.43})$$

On peut faire subir à ces deux expressions quelques transformations trigonométriques. Il vient :

$$\frac{E_h}{a_h} = \cos(\omega t - \nu^*z) \cos \xi_1 - \sin(\omega t - \nu^*z) \sin \xi_1 \quad (\text{I.44})$$

$$\frac{E_v}{a_v} = \cos(\omega t - \nu^*z) \cos \xi_2 - \sin(\omega t - \nu^*z) \sin \xi_2 \quad (\text{I.45})$$

En multipliant (I.44) par $\sin \xi_2$ et (I.45) par $\sin \xi_1$, et en faisant la soustraction, puis en faisant les mêmes opérations mais en remplaçant $\sin \xi_2$ par $\cos \xi_2$ et $\sin \xi_1$ par $\cos \xi_1$, on trouve :

$$\frac{E_h}{a_h} \sin \xi_2 - \frac{E_v}{a_v} \sin \xi_1 = \cos(\omega t - \nu^*z) \sin(\xi_2 - \xi_1) \quad (\text{I.46})$$

$$\frac{E_h}{a_h} \cos \xi_2 - \frac{E_v}{a_v} \cos \xi_1 = \sin(\omega t - \nu^*z) \sin(\xi_2 - \xi_1) \quad (\text{I.47})$$

En élevant au carré et en additionnant, on obtient l'expression :

$$\left(\frac{E_h}{a_h}\right)^2 + \left(\frac{E_v}{a_v}\right)^2 + 2 \frac{E_h E_v}{a_h a_v} \cos \delta = \sin^2 \delta \quad (\text{I.48})$$

$$\text{où } \delta = \epsilon_2 - \epsilon_1. \quad (\text{I.49})$$

A partir des expressions (I.42) et (I.43) nous avons ainsi éliminé la variable temps et obtenu l'équation d'une conique. Pour en déterminer le type, nous devons calculer le déterminant associé à l'équation (I.48) :

$$\begin{vmatrix} 1/a_h^2 & -\cos \delta / a_h a_v \\ -\cos \delta / a_h a_v & 1/a_v^2 \end{vmatrix} = \left(\frac{1 - \cos^2 \delta}{a_h^2 a_v^2} \right) = \frac{\sin^2 \delta}{a_h^2 a_v^2} \geq 0$$

Nous voyons qu'il ne peut être négatif. L'équation (I.48) est donc l'équation d'une ellipse qui est inscrite dans un rectangle qui a les côtés parallèles aux axes h et v et dont la base et la hauteur valent respectivement $2 a_h$ et $2 a_v$.

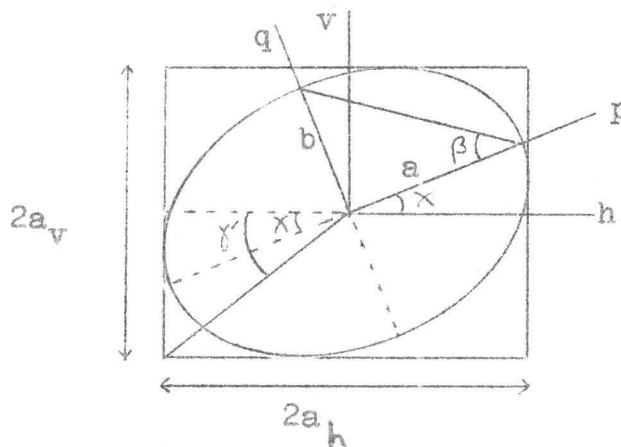


Fig. I.4

Paramètres définissant l'état de polarisation d'une onde

En effet, les axes de l'ellipse ne coïncident avec les axes de référence que si l'ellipse a une équation du type $x^2/a^2 + y^2/b^2 = 1$, c'est-à-dire sans double produit. On voit tout de suite que la différence de phase doit pour cela avoir une valeur déterminée : $\delta = \pi/2$, cette valeur ne correspondant qu'à quelques cas fortuits de lumière diffusée; vu la complexité des relations de phase, nous devons considérer le cas le plus général du point de vue polarisation de la lumière.

L'ellipse précitée touche les côtés du rectangle aux points $(\pm a_h, \pm a_v \cos \delta)$ et $(\pm a_h \cos \delta, a_v)$.

L'onde est dite polarisée elliptiquement et l'ellipse est dite ellipse de polarisation. Dans le cas général, les axes de l'ellipse ne coïncident pas avec les axes h et v. Soient p et q les nouveaux axes de référence confondus avec les axes de l'ellipse. Soient E_p et E_q les composantes du champ électrique par rapport aux axes p et q. L'équation de l'ellipse devient :

$$\left(\frac{E_p}{a}\right)^2 + \left(\frac{E_q}{b}\right)^2 = 1 \quad (\text{I.50})$$

L'angle entre h et p est χ ($0 \leq \chi < \pi$). Les relations entre E_h et E_p et entre E_v et E_q sont :

$$\begin{aligned} E_p &= E_h \cos \chi + E_v \sin \chi \\ E_q &= -E_h \sin \chi + E_v \cos \chi \end{aligned} \quad (\text{I.51})$$

Si $2a$ et $2b$ ($a \geq b$) sont les longueurs des axes de l'ellipse, l'équation de l'ellipse par rapport aux axes p et q est :

$$\begin{aligned} E_p &= a \cos (\omega t - \nu^* z + \delta_0) \\ E_q &= \pm b \sin (\omega t - \nu^* z + \delta_0) \end{aligned} \quad (\text{I.52})$$

où δ_0 est la phase.

Les deux signes représentent les deux sens possibles dans lesquels l'extrémité du vecteur électrique peut décrire l'ellipse.

En comparant (I.51) et (I.52) et en utilisant (I.44) et (I.45) nous avons :

$$\begin{aligned}
 a \left\{ \cos (\omega t - \nu^* z) \cos \sigma_0 - \sin (\omega t - \nu^* z) \sin \sigma_0 \right\} &= a_h \left\{ \cos (\omega t - \nu^* z) \right. \\
 \cdot \cos \xi_1 - \sin (\omega t - \nu^* z) \sin \xi_1 \left. \right\} \cos \chi + a_v \left\{ \cos (\omega t - \nu^* z) \cos \xi_2 - \right. \\
 \left. \sin (\omega t - \nu^* z) \sin \xi_2 \right\} \sin \chi \\
 \pm b \left\{ \sin (\omega t - \nu^* z) \cos \sigma_0 + \cos (\omega t - \nu^* z) \sin \sigma_0 \right\} &= -a_h \left\{ \cos (\omega t - \nu^* z) \right. \\
 \cdot \cos \xi_1 - \sin (\omega t - \nu^* z) \sin \xi_1 \left. \right\} \sin \chi + a_v \left\{ \cos (\omega t - \nu^* z) \cos \xi_2 - \right. \\
 \left. \sin (\omega t - \nu^* z) \sin \xi_2 \right\} \cos \chi . \quad (I.53)
 \end{aligned}$$

Nous avons deux expressions du type $A \cos x + B \sin x = C \cos x + D \sin x$.

En égalant les coefficients de $\cos (\omega t - \nu^* z)$ dans les deux membres et procédant de même pour ceux de $\sin (\omega t - \nu^* z)$, nous avons :

$$a \cos \sigma_0 = a_h \cos \xi_1 \cos \chi + a_v \cos \xi_2 \sin \chi \quad (I.54)$$

$$a \sin \sigma_0 = a_h \sin \xi_1 \cos \chi + a_v \sin \xi_2 \sin \chi \quad (I.55)$$

$$\pm b \cos \sigma_0 = a_h \sin \xi_1 \sin \chi - a_v \sin \xi_2 \cos \chi \quad (I.56)$$

$$\pm b \sin \sigma_0 = -a_h \cos \xi_1 \sin \chi + a_v \cos \xi_2 \cos \chi \quad (I.57)$$

On élève au carré et on additionne (I.54) et (I.55) en utilisant (I.49); on obtient :

$$a^2 = a_h^2 \cos^2 \chi + a_v^2 \sin^2 \chi + 2 a_h a_v \cos \chi \sin \chi \cos \sigma_0 \quad (I.58)$$

De la même manière, en partant de (I.51) et (I.52), on obtient :

$$b^2 = a_h^2 \sin^2 \chi + a_v^2 \cos^2 \chi - 2 a_h a_v \cos \chi \sin \chi \cos \sigma_0 \quad (I.59)$$

ou bien, en appliquant des fonctions trigonométriques simples :

$$a^2 = \frac{1}{2} (a_h^2 + a_v^2) + \frac{1}{2} (a_h^2 - a_v^2) \cos 2 \chi + 2 a_h a_v \cos \sigma_0 \sin 2 \chi \quad (I.60)$$

$$b^2 = \frac{1}{2} (a_h^2 + a_v^2) - \frac{1}{2} (a_h^2 - a_v^2) \cos 2\chi - 2 a_h a_v \cos \mathcal{J} \sin 2\chi \quad (\text{I.61})$$

En additionnant (I.58) et (I.59), ou (I.60) et (I.61), on obtient :

$$a^2 + b^2 = a_h^2 + a_v^2 \quad (\text{I.62})$$

Nous remarquons donc que la somme des carrés des amplitudes des deux composantes du champ ne dépend pas du système de coordonnées. Il faut rappeler que cette somme est proportionnelle à l'intensité de l'onde. Il est donc logique qu'elle soit invariante du choix des coordonnées.

Ensuite, en multipliant (I.54) par (I.56) et (I.55) par (I.57), et en les additionnant, nous avons :

$$\pm a b = a_h a_v \sin \mathcal{J} \quad (\text{I.63})$$

Si l'on divise (I.56) par (I.54) et (I.57) par (I.55), on obtient :

$$\pm \frac{b}{a} = \frac{a_h \sin \xi_1 \sin \chi - a_v \sin \xi_2 \cos \chi}{a_h \cos \xi_1 \cos \chi + a_v \cos \xi_2 \sin \chi} \quad (\text{I.64})$$

$$= \frac{-a_h \cos \xi_1 \sin \chi + a_v \cos \xi_2 \cos \chi}{a_h \sin \xi_1 \cos \chi + a_v \sin \xi_2 \sin \chi} \quad (\text{I.65})$$

Ces relations nous donnent :

$$(a_h^2 - a_v^2) \sin 2\chi = 2 a_h a_v \cos \mathcal{J} \cos 2\chi \quad (\text{I.66})$$

$$\text{tg } 2\chi = \frac{2a_h a_v}{a_h^2 - a_v^2} \cos \mathcal{J} \quad (\text{I.67})$$

Il peut être utile d'introduire un angle auxiliaire γ' ($0 \leq \gamma' \leq \frac{\pi}{2}$) tel que :

$$\frac{a_v}{a_h} = \text{tg } \gamma' \quad (\text{I.68})$$

L'équation (I.67) devient alors :

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{2 \operatorname{tg} \gamma'}{1 - \operatorname{tg}^2 \gamma'} \cos \delta \quad (\text{I.69})$$

$$\operatorname{tg} 2\chi = (\operatorname{tg} 2\gamma') \cos \delta \quad (\text{I.70})$$

A partir de (I.62) et (I.63), nous avons :

$$\pm \frac{2ab}{a^2 + b^2} = \frac{2a_h a_v}{a_h^2 + a_v^2} \sin \delta = \sin 2\gamma' \sin \delta \quad (\text{I.71})$$

Si β ($-\frac{\pi}{4} \leq \beta \leq \frac{\pi}{4}$) est un autre angle auxiliaire tel que :

$$\pm \frac{b}{a} = \operatorname{tg} \beta \quad (\text{I.72})$$

Les signes indiquent les deux sens dans lesquels l'ellipse peut être parcourue.

L'équation (I.71) nous donne avec la définition de β :

$$\sin 2\beta = (\sin 2\gamma') \sin \delta \quad (\text{I.73})$$

En résumé : Si a_h et a_v et δ sont donnés par rapport à des axes de référence arbitraires et si γ' est défini de telle manière que $\operatorname{tg} \gamma' = a_v/a_h$, nous avons :

$$a^2 + b^2 = a_h^2 + a_v^2$$

$$\operatorname{tg} \gamma' = a_v/a_h$$

(I.74)

$$\sin 2\beta = \frac{2a_h a_v}{a_h^2 + a_v^2} \sin \delta = (\sin 2\gamma') \sin \delta$$

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{2a_h a_v}{a_h^2 - a_v^2} \cos \delta = \operatorname{tg} 2\gamma' \cos \delta$$

où a et b sont les deux demi-axes principaux de l'ellipse, χ , l'angle que fait l'axe majeur avec l'axe h et β un angle spécifiant la forme et l'orientation de l'ellipse de polarisation tel que

$$\operatorname{tg} \beta = \pm \frac{b}{a}$$

Envisageons maintenant les différents cas de polarisation : l'ellipse de polarisation peut dégénérer soit en une droite, soit en un cercle (Fig. I.5). On obtient une droite lorsque :

$$\delta = \xi_2 - \xi_1 = m\pi \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (\text{I.75})$$

d'où

$$\frac{E_y}{E_x} = (-1)^m \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{I.76})$$

\vec{E} est alors polarisé linéairement.

On obtient un cercle lorsque :

$$a_1 = a_2 = a \quad (\text{I.77})$$

$$\text{et } \delta = \xi_2 - \xi_1 = m\pi/2 \quad (m = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots) \quad (\text{I.78})$$

L'équation (I.43) devient alors l'équation d'un cercle.

$$E_x^2 + E_y^2 = a^2 \quad (\text{I.79})$$

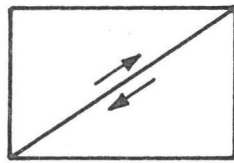
Nous avons une vibration circulaire droite lorsque $\sin \delta > 0$ et gauche lorsque $\sin \delta < 0$.

b. Les paramètres de Stokes (13)(14)(15)(16)(17)(18)

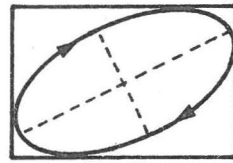
Pour caractériser l'ellipse de polarisation, nous venons de voir que trois grandeurs indépendantes sont nécessaires, par exemple, les amplitudes a_h et a_v et la différence de phase δ , ou le grand et le petit axe a et b de l'ellipse et l'angle χ qui donne l'orientation de l'ellipse par rapport au système de référence.

Pour des raisons pratiques, il est intéressant de caractériser l'état de polarisation par des paramètres ayant la même dimension et introduits par G.G. Stokes en 1852 (13).

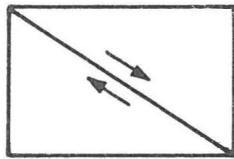
Les quatre paramètres de Stokes pour une onde électromagnétique plane sont définis par les relations :



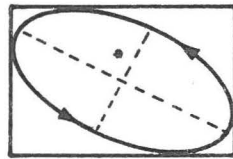
$$\delta = 0$$



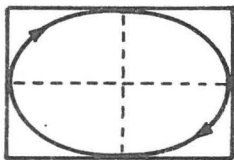
$$0 < \delta < \frac{\pi}{2}$$



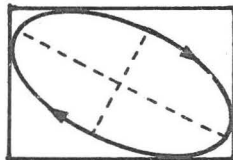
$$\delta = \pi$$



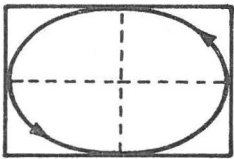
$$\pi < \delta < \frac{3\pi}{2}$$



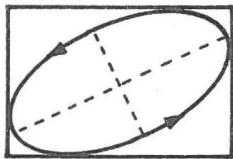
$$\delta = \frac{\pi}{2}$$



$$\frac{\pi}{2} < \delta < \pi$$



$$\delta = \frac{3\pi}{2}$$



$$\frac{3\pi}{2} < \delta < 2\pi$$

Représentation de différents états de polarisation d'une onde en fonction des valeurs de la phase δ

$$\begin{aligned}
 I &= a_h^2 + a_v^2 \\
 P_1 &= a_h^2 - a_v^2 \\
 P_2 &= 2 a_h a_v \cos \delta \\
 P_3 &= 2 a_h a_v \sin \delta
 \end{aligned}
 \tag{I.80}$$

ou encore par les expressions :

$$\begin{aligned}
 I &= E_h E_h^* + E_v E_v^* \\
 P_1 &= E_h E_h^* - E_v E_v^* \\
 P_2 &= E_h E_v^* + E_v E_h^* \\
 P_3 &= i(E_h E_v^* - E_v E_h^*)
 \end{aligned}
 \tag{I.80 bis}$$

où l'astérisque signifie que l'on prend la valeur complexe conjuguée du champ électrique.

Toutefois, nous utiliserons souvent, pour plus de facilité, les quatre paramètres définis de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 H &= E_h E_h^* \\
 V &= E_v E_v^* \\
 P_2 &= E_h E_v^* + E_v E_h^* \\
 P_3 &= i(E_h E_v^* - E_v E_h^*)
 \end{aligned}
 \tag{I.81}$$

Seulement trois des paramètres (I.80) sont indépendants. Dans le cas d'une lumière entièrement polarisée, ils sont reliés par la relation suivante :

$$I^2 = P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 \tag{I.82}$$

Le paramètre I étant égal à la somme de carrés des amplitudes de l'onde est évidemment proportionnel à son intensité. Les trois

autres paramètres décrivent les relations de phases et peuvent être reliés à l'angle χ et à l'angle β .

La représentation de l'ellipse par l'équation (I.48) peut être comparée à la représentation de l'ellipse par l'équation (I.50) à l'aide des équations (I.74). Ces équations nous permettent d'exprimer les paramètres de Stokes en fonction de $(a, b, \delta, \beta, \chi)$.

En effet, les équations (I.68) et (I.73) nous donnent, compte tenu de la définition des paramètres de Stokes (I.80) :

$$P_3 = I \sin 2\beta \quad (\text{I.83})$$

Le remplacement dans l'équation (I.69) de $a_h^2 - a_v^2$ par P_1 et de $2 a_h a_v \cos \delta$ par P_2 nous donne :

$$P_2 = P_1 \operatorname{tg} 2\chi \quad (\text{I.84})$$

La substitution de (I.83) et (I.84) dans (I.82) nous donne :

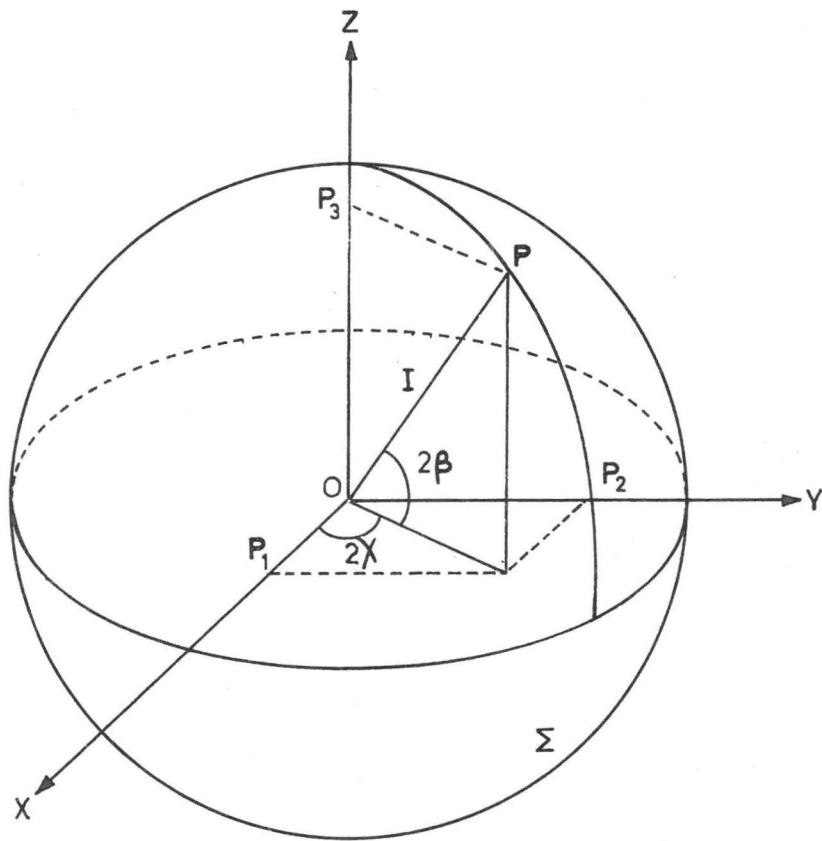
$$P_1 = I \cos 2\beta \cos 2\chi \quad (\text{I.85})$$

Nous avons donc pour les paramètres de Stokes :

$$\begin{aligned} P_1 &= I \cos 2\beta \cos 2\chi \\ P_2 &= I \cos 2\beta \sin 2\chi \\ P_3 &= I \sin 2\beta \end{aligned} \quad (\text{I.86})$$

Nous voyons que si un autre plan de référence est choisi, seul l'angle χ change et I , $P_1^2 + P_2^2$ et P_3 sont invariants.

Les différents états de polarisation peuvent être représentés géométriquement par l'intermédiaire de P_1 , P_2 et P_3 . Poincaré (19) a en effet considéré P_1 , P_2 et P_3 comme les coordonnées cartésiennes d'un point P sur une sphère Σ de rayon I dite sphère de Poincaré (Fig. I.6). Les angles 2χ et 2β sont les coordonnées sphériques angulaires du point P. A chaque état de polarisation d'une onde plane et une intensité donnée correspond un point sur la sphère Σ et vice-versa. Lorsque β est positif, le point P se trouve au-dessus du plan équatorial (plan XY). Il correspond à une polarisation elliptique droite. Lorsque β est négatif, le point P se trouve en



Sphère de POINCARÉ

dessous du plan équatorial et correspond à une polarisation elliptique gauche. Une polarisation linéaire, pour laquelle $\delta = 0$ ou un multiple entier de π , est représentée par un point dans le plan équatorial car $P_3 = 0$. Pour la polarisation circulaire, nous avons $a_h = a_v$ et $\delta = \pi/2$ ou $-\pi/2$ ce qui nous donne $P_1 = P_2 = 0$ et $I = P_3$ pour la polarisation circulaire droite et $P_1 = P_2 = 0$ et $I = -P_3$ pour la polarisation circulaire gauche.

Nous avons considéré jusqu'à présent les paramètres de Stokes pour une onde plane. Il est évident qu'expérimentalement on mesure toujours la superposition de plusieurs millions d'ondes planes avec leur propre phase. Par les paramètres de Stokes d'un faisceau lumineux incident ou diffusé nous entendrons les sommes suivantes :

$$I = \sum I_i \quad P_1 = \sum P_1^i \quad P_2 = \sum P_2^i \quad P_3 = \sum P_3^i \quad (I.87)$$

où l'indice i représente chaque onde plane indépendante. Ceci est basé sur l'additivité des paramètres de Stokes.

Nous allons maintenant appliquer les paramètres de Stokes pour déterminer l'intensité et l'état de polarisation de la lumière produite par diffusion d'une lumière incidente d'intensité et de polarisation données.

Prenons une onde plane de polarisation arbitraire qui passe à travers un instrument d'optique qui produit une onde plane émergente. L'appareil peut provoquer de la diffusion, de la réflexion ou de la réfraction. Il peut comprendre des cristaux biréfringents, des nicols, des polaroïdes, des lames quart d'onde. L'onde incidente est caractérisée par les deux composantes du champ électrique E_{h_0} et E_{v_0} . L'onde émergente, elle, est caractérisée par les deux composantes E_h et E_v . Comme dans les instruments d'optique, les transformations sont toujours linéaires; nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} E_h &= A_2 E_{h_0} + A_3 E_{v_0} \\ E_v &= A_4 E_{h_0} + A_1 E_{v_0} \end{aligned} \quad (I.88)$$

où A_1, A_2, A_3 et A_4 sont les coefficients de transformation linéaires. Ils seront explicités plus tard lorsque nous envisagerons le cas particulier de la diffusion de la lumière. Ces coefficients de transformation peuvent être représentés par la matrice \bar{A} :

$$\bar{A} = \begin{pmatrix} A_2 & A_3 \\ A_4 & A_1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.89})$$

A partir des composantes du champ électrique de l'onde émergente (I.88), nous pouvons calculer les paramètres de Stokes en appliquant les équations (I.81). Nous trouvons alors qu'ils sont reliés linéairement aux paramètres de Stokes de l'onde incidente (I_0, P_1^0, P_2^0, P_3^0). Les coefficients de transformation sont représentés par une matrice \bar{F} dite matrice d'intensité. Elle est composée de seize éléments dont chacun est un nombre réel qui consiste en une expression quadratique des coefficients A_1, A_2, A_3 et A_4 . Nous pouvons écrire :

$$(I, P_1, P_2, P_3) = \bar{F} (I_0, P_1^0, P_2^0, P_3^0) \quad (\text{I.90})$$

Si nous définissons les nombres réels suivants :

$$\begin{aligned} M_k &= A_k A_k^* = |A_k|^2 \\ S_{kj} &= S_{kj}^* = \frac{1}{2} (A_j A_k^* + A_k A_j^*) \\ -D_{kj} &= D_{jk} = \frac{i}{2} (A_j A_k^* - A_k A_j^*) \end{aligned} \quad (\text{I.91})$$

où $j, k = 1, 2, 3, 4$ et l'astérisque signifie que l'on prend la valeur complexe conjuguée des coefficients A .

Nous obtenons comme expression de \bar{F} :

$$\bar{F} = \left\{ \begin{array}{cccc} \frac{1}{2} (M_2^+ M_3^+ M_4^+ M_1), & \frac{1}{2} (M_2^- M_3^+ M_4^- M_1), & S_{23}^+ S_{41}, & -D_{23}^- D_{41} \\ \frac{1}{2} (M_2^+ M_3^- M_4^- M_1), & \frac{1}{2} (M_2^- M_3^- M_4^+ M_1), & S_{23}^- S_{41}, & -D_{23}^+ D_{41} \\ S_{24}^+ S_{31} & , & S_{24}^- S_{31} & , S_{21}^+ S_{34}, -D_{21}^+ D_{34} \\ D_{24}^+ D_{31} & , & D_{24}^- D_{31} & , D_{21}^+ D_{34}, S_{21}^- S_{34} \end{array} \right\} \quad (\text{I.92})$$

Si la matrice est définie de la manière suivante :

$$(H, V, P_2, P_3) = \bar{F}^0 (H_0, V_0, P_2^0, P_3^0) \quad (\text{I.93})$$

Nous obtenons :

$$\bar{F}^0 = \left\{ \begin{array}{cccc} M_2 & , & M_3 & , & S_{23} & , & -D_{23} \\ M_4 & , & M_1 & , & S_{41} & , & -D_{41} \\ 2 S_{24} & , & 2 S_{31} & , & S_{21} + S_{34} & , & -D_{21} + D_{34} \\ 2 D_{24} & , & 2 D_{31} & , & D_{21} + D_{34} & , & S_{21} - S_{34} \end{array} \right\} \quad (\text{I.94})$$

Envisageons le cas où $A_3 = A_4 = 0$ qui est particulièrement important. Il correspond au fait que la composante verticale du champ émergent n'a pas de contribution provenant de la diffusion, de la réflexion ou de la réfraction de la composante horizontale du champ incident et vice-versa. La direction initiale de chaque composante du champ incident est conservée après diffusion, réflexion ou réfraction. Ceci sera applicable à la lumière diffusée par des particules sphériques et isotropes. Les équations de transformation du champ (I.88) se réduisent alors aux deux expressions suivantes :

$$\begin{aligned} E_h &= A_2 E_{h_0} \\ E_v &= A_1 E_{v_0} \end{aligned} \quad (\text{I.95})$$

Dans ce cas, la matrice \bar{F}^0 devient :

$$\bar{F}^0 = \left\{ \begin{array}{cccc} M_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & M_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{21} & -D_{21} \\ 0 & 0 & D_{21} & S_{21} \end{array} \right\} \quad (\text{I.96})$$

c. Diffusion de la lumière (1)

Nous avons vu que tout processus optique linéaire, parmi lesquels la diffusion de la lumière, transforme les composantes du

champ suivant la matrice \bar{A} , composée de quatre éléments A_1, A_2, A_3 et A_4 . Dans le cas particulier de la diffusion de la lumière, par une particule quelconque dans n'importe quelle direction, nous remplaçons la matrice \bar{A} par la matrice $\bar{S}(\theta, \varphi)$ composée des quatre fonctions amplitude S_1, S_2, S_3 et S_4 . Le calcul des paramètres de Stokes à partir de la matrice \bar{A} peut évidemment être directement transposé au cas de la matrice \bar{S} . La définition de $S(\theta, \varphi)$ de la formule (I.12) est remplacée par la matrice \bar{S} pour une onde vectorielle :

$$\bar{S} = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.97})$$

et nous avons pour les composantes du champ diffusé :

$$\begin{pmatrix} E_h \\ E_v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \frac{e^{-i\nu^*r + i\nu^*z}}{i\nu^*r} \begin{pmatrix} E_{h_0} \\ E_{v_0} \end{pmatrix} \quad (\text{I.98})$$

La matrice d'intensité correspondante \bar{F} à seize éléments est celle figurant en (I.92). L'intensité et l'état de polarisation de la lumière diffusée se définissent à partir de l'intensité et de l'état de polarisation de la lumière incidente par la relation suivante :

$$(I, P_1, P_2, P_3) = \frac{1}{\nu^*2r^2} \bar{F} (I_0, P_1^0, P_2^0, P_3^0) \quad (\text{I.99})$$

6. Relation de symétrie de la lumière diffusée (1) (14)

Lorsque nous avons plusieurs particules diffusantes identiques, orientées différemment dans l'espace, il en résulte des simplifications dans la matrice amplitude \bar{S} , si toutefois des hypothèses simplificatrices sont faites concernant la distribution de ces différentes orientations. Nous discuterons notamment du cas où deux types de particules sont présents en nombre égal, l'un étant

l'image dans un miroir de l'autre. Cette condition est remplie lorsque nous avons des particules qui ont un plan de symétrie. Elles sont alors leur propre image dans un miroir.

La méthode générale de détermination des relations de symétrie repose sur le fait que si la matrice amplitude d'une particule dans une position particulière est connue pour une direction de diffusion donnée (pour un θ donné), la matrice de diffusion de la même particule ou de son image dans un miroir, dans certaines positions symétriques, est aussi connue. Ceci est valable pour les quatre fonctions amplitude qui composent la matrice \bar{S} . Nous avons vu dans la cinquième partie de ce chapitre comment l'on pouvait calculer la matrice d'intensité \bar{I} à partir de \bar{S} .

Si nous prenons un angle de diffusion différent de 0° et de 180° , les directions incidente et de diffusion définissent le plan de diffusion qui est pris comme plan de référence (plan ZOY de la Fig. I.3). Les vecteurs unitaires \bar{v}_0 et \bar{v} sont perpendiculaires à ce plan et de sens arbitraire; les vecteurs unitaires \bar{h}_0 et \bar{h} sont dans ce plan et leur sens est fixé de manière que $\bar{v}_0 \cdot \bar{h}_0$ soit la direction de propagation de l'onde incidente et que $\bar{v} \cdot \bar{h}$ soit la direction de propagation de l'onde diffusée. La droite qui, dans le plan de diffusion, coupe l'angle $\pi - \theta$ en deux est la bissectrice. Le plan qui passe par la bissectrice et qui est normal au plan de diffusion ZOY est le plan bissecteur XOB (cf. Fig. I.3). On prend une position particulière de la particule comme position initiale (a). Il y a trois autres positions pour lesquelles la matrice de diffusion peut être exprimée avec les mêmes coefficients que pour la position (a). Nous pouvons représenter la particule avec les directions de l'onde incidente et diffusée par une poupée dont le bras gauche, pour la position initiale (a), donne la direction de la lumière diffusée, la lumière incidente se dirigeant des pieds vers la tête de la poupée. Le bras fait, avec le corps de la poupée, un angle θ équivalent à l'angle de diffusion.

Une rotation de 180° autour de la bissectrice donne la même particule dans la position (b) qui est appelée position réciproque de (a). L'image dans un miroir de (a) par rapport au plan de diffusion donne la position (c). L'image dans un miroir de (a) par rapport au plan bissecteur donne la position (d). L'application de deux quelconques de ces transformations permet de trouver la troisième (cf. Fig. I.7). Les matrices amplitude correspondantes sont :

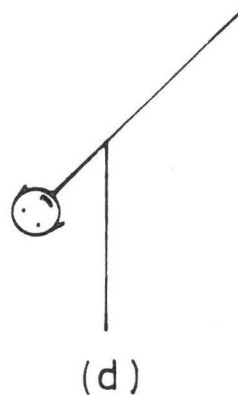
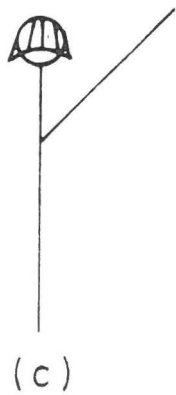
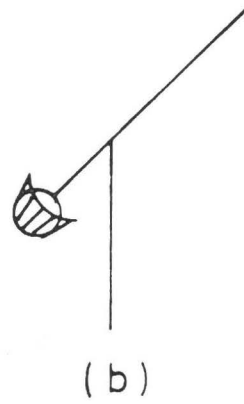
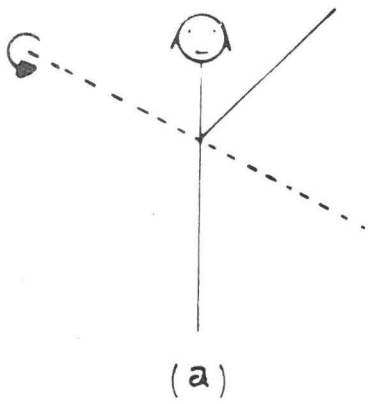
$$\begin{array}{cccc} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} S_2 & -S_4 \\ -S_3 & S_1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} S_2 & -S_3 \\ -S_4 & S_1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} S_2 & S_4 \\ S_3 & S_1 \end{pmatrix} & (I.100) \\ (a) & (b) & (c) & (d) & \end{array}$$

La transformation (a) \rightarrow (c) est simple car, sauf le changement de signe d'une coordonnée, c'est le même problème de diffusion lumineuse. La transformation (a) \rightarrow (b) s'obtient par application du théorème de réciprocité pour les ondes vectorielles (20, 21) qui est une extension du théorème de réciprocité pour les ondes scalaires (22, 8). Le théorème de réciprocité a été exprimé sous sa forme la plus simple par Lord Rayleigh (23) et par R.S. Krishnan (24). La transformation (a) \rightarrow (d) se fait par application successive des deux transformations précédentes.

Il est évident que si nous avons des particules sphériques, les quatre positions différentes pour une particule que nous venons d'envisager se réduiront en une seule position vu la symétrie de la sphère. Les matrices de diffusion correspondant aux quatre positions devront donc être égales. Pour cela, il faut que $S_3 = S_4 = 0$.

D'autres cas de symétrie et de distribution d'orientation des particules sont envisagés par Van de Hulst (1). Il calcule à partir des matrices amplitude les matrices d'intensité. Ces éléments des matrices \bar{F} sont alors sommés compte tenu de l'additivité des paramètres de Stokes (I.87), ce qui provoque la disparition de certains des éléments ou leur égalité suivant les cas envisagés. Cette

fig I 7



Détermination des relations de symétrie : la particule avec les directions de l'onde incidente et diffusée est représentée par une poupée

addition des matrices repose sur le fait que les ondes diffusées sont essentiellement incohérentes (cf. avant-propos et troisième partie de ce chapitre).

Considérons maintenant le cas des particules sphériques compte tenu des relations de symétrie de la lumière diffusée. Nous venons de voir que, pour des particules diffusantes sphériques, $S_3 = S_4 = 0$.

En tenant compte de l'équation (I.98), nous pouvons écrire les composantes du champ de la lumière diffusée :

$$E_h = S_2(\theta) \frac{e^{-i\nu^*r + i\nu^*z}}{i\nu^*r} E_{h_0} \quad (\text{I.101})$$

$$E_v = S_1(\theta) \frac{e^{-i\nu^*r + i\nu^*z}}{i\nu^*r} E_{v_0} \quad (\text{I.102})$$

En prenant le carré des modules des équations (I.101) et (I.103), nous obtenons l'intensité pour une polarisation horizontale de la lumière incidente.

$$I = \frac{i_2}{\nu^{*2} r^2} I_0 \quad (\text{I.103})$$

pour une polarisation verticale de la lumière incidente

$$I = \frac{i_1}{\nu^{*2} r^2} I_0 \quad (\text{I.104})$$

et pour une lumière incidente naturelle :

$$I = \frac{1}{2} \frac{i_1 + i_2}{\nu^{*2} r^2} I_0 \quad (\text{I.105})$$

$$\text{où } i_1 = |S_1(\theta)|^2 \quad \text{et} \quad i_2 = |S_2(\theta)|^2 \quad (\text{I.106})$$

II. REVUE DES DIVERS TYPES DE PARTICULES

Nous venons de voir, dans le Chapitre I, que la diffusion de la lumière par n'importe quelle particule de dimension finie est entièrement caractérisée par les quatre fonctions amplitude qui composent la matrice de diffusion \bar{S} . Nous calculerons, dans ce chapitre, les fonctions amplitude compte tenu de la forme et de la taille des particules que nous pouvons rencontrer en chimie colloïdale.

Tout d'abord, le domaine des dimensions des particules colloïdales est très large. Pour des hydrosols d'or, dont le poids spécifique est très élevé, nous pouvons avoir des particules dont le diamètre s'étend de quelques $m\mu$ à environ une centaine de $m\mu$. Pour des hydrosols constitués par des latex de polystyrène, dont le poids spécifique est très proche de celui de l'eau, nous avons des particules dont le diamètre s'étend de quelques dizaines de $m\mu$ à plusieurs μ . Les longueurs d'onde de la lumière incidente qui sont le plus couramment employées en diffusion de la lumière sont celles du spectre visible qui s'étend de 350 $m\mu$ à 600 $m\mu$. Nous avons donc à considérer le cas des particules qui sont très petites devant la longueur d'onde de la lumière incidente et le cas des particules dont le diamètre est comparable ou plus grand que la longueur d'onde de la lumière incidente.

D'autre part, les particules colloïdales ne sont pas nécessairement de forme sphérique. Nous devons également envisager la diffusion lumineuse par des particules ellipsoïdales et cylindriques, pour lesquelles le calcul de la matrice de diffusion est sensiblement plus compliqué.

1. Particules petites devant la longueur d'onde

Les particules peuvent avoir des formes diverses mais leurs tailles doivent être petites devant la longueur d'onde au dehors et à l'intérieur de la particule.

a. Diffusion de Rayleigh (156)

Vu sa petite taille, on peut considérer la particule comme étant dans un champ homogène \bar{E}_0 . Le champ appliqué induit un moment dipolaire \bar{p} qui est relié à \bar{E}_0 par g , la polarisabilité de la particule

$$\bar{p} = g \bar{E}_0 \quad (\text{II.1})$$

On considère que les directions de \bar{p} et \bar{E}_0 coïncident si le champ est dirigé suivant l'une des trois directions perpendiculaires caractérisées par les vecteurs de champ unitaires \bar{n}_1 , \bar{n}_2 et \bar{n}_3 . La particule est caractérisée par les trois composantes g_1 , g_2 et g_3 de la polarisabilité

$$\bar{E}_0 = E_1 \bar{n}_1 + E_2 \bar{n}_2 + E_3 \bar{n}_3 \quad (\text{II.2})$$

$$\bar{p} = g_1 E_1 \bar{n}_1 + g_2 E_2 \bar{n}_2 + g_3 E_3 \bar{n}_3 \quad (\text{II.3})$$

Si le champ appliqué est le champ périodique d'une onde polarisée dans un plan, le champ et le moment dipolaire induit sont dès lors de la forme suivante :

$$\bar{E}_0 e^{i\omega t} \quad \text{et} \quad \bar{p} e^{i\omega t} \quad (\text{II.4})$$

Ce dipôle oscillant induit irradie dans toutes les directions. X
Si l'on considère la propagation de l'onde incidente suivant un axe z et si l'on prend un point P à une distance r de la particule tel que $r \gg \lambda$ et dans une direction qui fait un angle γ avec \bar{p} (fig. II.1) le champ électrique de l'onde diffusée est donné par :

$$E = \frac{\nu^{*2}}{r} p \sin \delta e^{-i \nu^{*} r + i \omega t} \quad (\text{II.5})$$

En remplaçant p par gE_0 , nous avons :

$$E = \frac{\nu^{*2}}{r} \sin \delta e^{-i \nu^{*} r + i \nu^{*} z} g E_0 \quad (\text{II.6})$$

où $E_0 = e^{-i \nu^{*} z + i \omega t}$.

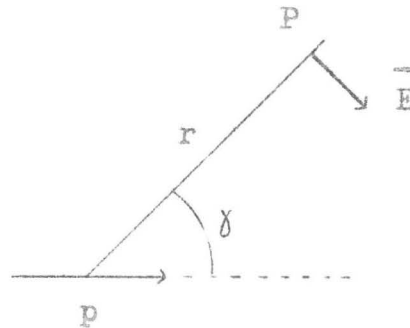


Fig. II. 1.

Dipôle électrique diffusant

Les intensités correspondantes pour la lumière incidente et diffusée s'obtiennent en calculant la valeur moyenne sur le temps du vecteur de Poynting (système d'unité de Gauss) :

$$I_0 = \frac{c}{8\pi} |E_0|^2 \quad I = \frac{c}{8\pi} |E|^2 \quad (\text{II.7})$$

En intégrant I sur une sphère, nous trouvons l'énergie totale diffusée dans toutes les directions par unité de temps :

$$W = \frac{1}{3} \nu^{*4} c |p|^2 \quad (\text{II.8})$$

En divisant par I_0 , nous obtenons la section efficace de diffusion :

$$C_{\text{diff.}} = \frac{8}{3} \pi \nu^{*4} |g|^2 \quad (\text{II.9})$$

où $|g|^2$ est défini par :

$$|g|^2 = l^2 |g_1|^2 + m^2 |g_2|^2 + n^2 |g_3|^2 \quad (\text{II.10})$$

l , m et n sont les cosinus directeurs de \vec{E}_0 par rapport au trois axes principaux du tenseur de polarisabilité.

1°. Cas d'une particule optiquement isotrope

Si la polarisabilité est isotrope, nous pouvons écrire

$$g_1 = g_2 = g_3 = g \quad (\text{II.11})$$

Dans cette circonstance, \vec{p} et \vec{E}_0 coïncident toujours et g peut être considéré comme un scalaire.

Nous pouvons écrire l'éq. (II.6) de la manière suivante :

$$E = g v^{*2} \cdot i v^* \frac{e^{-i v^* r + i v^* z}}{i v^* r} \sin \gamma E_0 \quad (\text{II.12})$$

Nous pouvons alors la comparer avec l'équation suivante si $\gamma = 90^\circ$ pour E_h et $\gamma = 90^\circ - \theta$ pour E_v :

$$\begin{pmatrix} E_h \\ E_v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \cdot \frac{e^{-i v^* r + i v^* z}}{i v^* r} \begin{pmatrix} E_{h_0} \\ E_{v_0} \end{pmatrix} \quad (\text{II.13})$$

Nous trouvons alors pour la matrice d'amplitude :

$$\begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} = i v^{*3} g \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{II.14})$$

d'où

$$i_1 = \frac{v^{*4} |g|^2}{r^2} \quad (\text{II.15})$$

$$i_2 = \frac{v^{*4} |g|^2 \cos^2 \theta}{r^2} \quad (\text{II.16})$$

et

$$I = \frac{(1 + \cos^2 \theta) v^{*4} |g|^2}{2r^2} I_0 \quad (\text{II.17})$$

rement imaginaire et nous obtenons pour $C_{\text{ext.}}$ une valeur nulle ce qui veut dire que la diffusion n'y est pas incluse. La section efficace d'extinction n'est en fait qu'une section efficace d'absorption et l'eq. (II.18) doit s'écrire :

$$C_{\text{abs.}} = 4\pi \nu^* \text{Re}(i.g) \quad (\text{II.20})$$

Ceci est dû au fait que nous avons négligé la réaction de radiation sur le dipôle oscillant. Cette réaction provoque un petit retard de phase de π par rapport à E_0 même si la particule est non absorbante. Il est facile de calculer la section efficace de diffusion définie par l'eq. (II.9) et en l'additionnant à la relation (II.19) nous obtenons alors la vraie valeur de $C_{\text{ext.}}$:

$$C_{\text{ext.}} = 4\pi \nu^* \text{Re}(i.g) + \frac{8\pi}{3} \nu^* 4 \text{Re}(g^2) \quad (\text{II.21})$$

Compte tenu de ceci, la fonction $S(0)$ est redéfinie et comprend la réaction de radiation. On obtient alors l'expression

$$S(0) = 1 \nu^* 3 g + \frac{2}{3} \nu^* 6 g^2 \quad (\text{II.22})$$

3°. Particule d'indice de réfraction proche de 1

D'une manière générale, le champ macroscopique \bar{E} à l'intérieur d'une particule solide peut être relié à la polarisation \bar{P} qui est le moment dipolaire par unité de volume. Nous avons :

$$\bar{E}(m^2 - 1) = 4\pi \bar{P} \quad (\text{II.23})$$

où m est l'indice de réfraction de la particule.

Le moment dipolaire \bar{p} d'une particule solide dans un champ électrique est égal à :

$$\bar{p} = \int \bar{P} dV \quad (\text{II.24})$$

où dV est l'élément de volume de la particule.

Si m est proche de 1, \bar{E} peut être pris comme égal à \bar{E}_0 et nous avons :

$$\bar{p} = \frac{1}{4\pi} \bar{E}_0 \int (m^2 - 1) dV \quad (\text{II.25})$$

Comme $\bar{p} = g \bar{E}_0$, nous avons pour polarisabilité de la particule en tenant compte de l'eq.(II.25) :

$$g = \frac{1}{4\pi} \int (m^2 - 1) dV \quad (\text{II.26})$$

Si la particule est homogène :

$$g = (m^2 - 1) \frac{V}{4\pi} \quad (\text{II.27})$$

g est indépendant de la direction (particule isotrope) et indépendant de la forme de la particule.

On obtient à partir de (II.9) et de (II.20)

$$C_{\text{diff.}} = \frac{\nu^* 4 V^2}{6\pi} |m^2 - 1|^2 \quad (\text{II.28})$$

$$C_{\text{abs.}} = -\nu^* V \text{Im} (m^2 - 1) \quad (\text{II.29})$$

4°. Sphères

Dans le cas d'une sphère, Lorentz a donné la valeur suivante à la polarisabilité :

$$g = \frac{3}{4\pi} \frac{(m^2 - 1)}{(m^2 + 2)} \cdot V = \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \cdot a^3 \quad (\text{II.30})$$

En combinant successivement (II.30) à (II.9) et à (II.29) et πa^3 pour trouver les facteurs d'efficiences on obtient respectivement

$$Q_{\text{diff.}} = \frac{8}{3} \alpha^4 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (\text{II.31})$$

$$Q_{\text{abs.}} = -4 \alpha \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (\text{II.32})$$

avec $\alpha = \nu^* a$.

Si m est très grand, nous avons :

$$g = a^3, \quad Q_{\text{diff.}} = \frac{8}{3} \alpha^4 \quad (\text{II.33})$$

Si m est proche de 1, nous pouvons écrire que :

$$m^2 - 1 = (m - 1)(m + 1) = 2(m - 1)$$

et $m^2 + 2 = 3$

D'où nous avons pour $Q_{\text{diff.}}$ et $Q_{\text{abs.}}$:

$$Q_{\text{diff.}} = \frac{32}{27} \alpha^4 |m - 1|^2, \quad Q_{\text{abs.}} = -\frac{8\alpha}{3} \text{Im}(m - 1) \quad (\text{II.34})$$

5°. Ellipsoïde (25)(26)(27)

Si \vec{E}_0 est dirigé suivant l'un des axes de l'ellipsoïde ($j = 1, 2, 3$) \vec{E} est donné pour n'importe quel point à l'intérieur de l'ellipsoïde par la relation :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - L_j \cdot 4\pi \vec{P} \quad (\text{II.35})$$

L_j sont les trois facteurs dépendant du rapport des axes et qui seront définis plus loin.

En combinant (II.35) avec l'équation (II.24) et en se rappelant que $\vec{p} = \vec{P}V = g_j \vec{E}_0$, on trouve que :

$$g_j = \frac{V}{4\pi} \cdot \frac{m^2 - 1}{1 + L_j(m^2 - 1)} \quad (\text{II.36})$$

ou bien :

$$\frac{V}{4\pi g_j} = L_j + \frac{1}{m^2 - 1} \quad (\text{II.37})$$

Nous avons toujours $L_1 + L_2 + L_3 = 1$ (II.38)

Pour une sphère, $L = \frac{1}{3}$ et est indépendant de la direction.

Lorsqu'on remplace $L_j = \frac{1}{3}$ dans (II.37) on retrouve (II.39).

Pour les ellipsoïdes de révolution ($b = c$), nous avons :

$$1) a > b \quad e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2} \quad L_1 = \frac{1-e^2}{e^2} \left(-1 + \frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} \right) \quad (\text{II.39})$$

$$2) a < b \quad f^2 = \frac{b^2}{a^2} - 1 \quad L_1 = \frac{1+f^2}{f^2} \left(1 - \frac{1}{f} \arctg f \right) \quad (\text{II.40})$$

$$3) a \simeq b \quad L_1 = \frac{1}{3} + \frac{4}{15} \frac{b-a}{a} \quad (\text{II.41})$$

Les facteurs L_1 , L_2 et L_3 ont été tabulés pour les deux premiers cas d'ellipsoïde de révolution (1).

Pour les ellipsoïdes non repris ci-dessus, des abaques ont été construits par Osborn (28).

b. Diffusion de la lumière par des petites particules sans orientation privilégiée (29).

Nous effectuerons seulement le calcul de la matrice de diffusion pour une seule particule.

La particule est caractérisée par les trois composantes du tenseur de polarisabilité g_1 , g_2 et g_3 . Son orientation dans l'espace est caractérisée par les trois vecteurs unitaires perpendiculaires les uns aux autres \bar{n}_1 , \bar{n}_2 et \bar{n}_3 .

La lumière incidente se propage suivant l'axe z et nous considérons la lumière diffusée dans le plan zOy (fig.I.3) \bar{n}_x , \bar{n}_y et \bar{n}_z sont les vecteurs unitaires sur les trois axes x , y et z . θ est l'angle de diffusion.

Nous avons :

$$(\bar{h}_0, \bar{v}_0) = (\bar{n}_y, \bar{n}_x) \quad (\text{II.42})$$

pour la lumière incidente et :

$$(\bar{h}, \bar{v}) = (\bar{n}_y \cos \theta - \bar{n}_z \sin \theta, \bar{n}_x) \quad (\text{II.43})$$

pour la lumière diffusée.

Le vecteur électrique de la lumière incidente s'écrit d'une manière générale

$$\vec{E}_0 = E_{0h} \vec{n}_y + E_{0v} \vec{n}_x \quad (\text{II.44})$$

Nous pouvons relier les vecteurs \vec{n}_x , \vec{n}_y et \vec{n}_z aux vecteurs \vec{n}_1 , \vec{n}_2 et \vec{n}_3 par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{n}_x &= c_{11} \vec{n}_1 + c_{12} \vec{n}_2 + c_{13} \vec{n}_3 \\ \vec{n}_y &= c_{21} \vec{n}_1 + c_{22} \vec{n}_2 + c_{23} \vec{n}_3 \\ \vec{n}_z &= c_{31} \vec{n}_1 + c_{32} \vec{n}_2 + c_{33} \vec{n}_3 \end{aligned} \quad (\text{II.45})$$

Comme nous l'avons déjà vu, $\vec{p} = g \vec{E}_0$.

En combinant (II.44) et (II.45) nous avons :

$$\vec{E}_0 = E_{0h} (c_{21} \vec{n}_1 + c_{22} \vec{n}_2 + c_{23} \vec{n}_3) + E_{0v} (c_{11} \vec{n}_1 + c_{12} \vec{n}_2 + c_{13} \vec{n}_3) \quad (\text{II.46})$$

d'où nous pouvons calculer \vec{p} :

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \vec{n}_1 (E_{0h} c_{21} g_1 + E_{0v} c_{11} g_1) + \\ &\quad \vec{n}_2 (E_{0h} c_{22} g_2 + E_{0v} c_{12} g_2) + \\ &\quad \vec{n}_3 (E_{0h} c_{23} g_3 + E_{0v} c_{13} g_3) \end{aligned} \quad (\text{II.47})$$

\vec{n}_1 , \vec{n}_2 et \vec{n}_3 peuvent s'exprimer en fonction de \vec{n}_x , \vec{n}_y et \vec{n}_z :

$$\begin{aligned} \vec{n}_1 &= c_{11} \vec{n}_x + c_{12} \vec{n}_y + c_{13} \vec{n}_z \\ \vec{n}_2 &= c_{21} \vec{n}_x + c_{22} \vec{n}_y + c_{23} \vec{n}_z \\ \vec{n}_3 &= c_{31} \vec{n}_x + c_{32} \vec{n}_y + c_{33} \vec{n}_z \end{aligned} \quad (\text{II.48})$$

d'où on obtient en considérant les composantes p_x , p_y et p_z du vecteur \vec{p} :

$$\begin{aligned}
 p_x &= E_{o_v} P_{11} + E_{o_h} P_{12} \\
 p_y &= E_{o_v} P_{21} + E_{o_h} P_{22} \\
 p_z &= E_{o_v} P_{31} + E_{o_h} P_{32}
 \end{aligned}
 \tag{II.49}$$

$$\text{où } P_{ik} = P_{ki} = c_{i1} c_{k1} g_1 + c_{i2} c_{k2} g_2 + c_{i3} c_{k3} g_3
 \tag{II.50}$$

\bar{E} peut s'écrire de la forme suivante :

$$\bar{E} = E_h (\bar{n}_y \cos \theta - \bar{n}_z \sin \theta) + E_v \bar{n}_x
 \tag{II.50}$$

Par conséquent :

$$E_h = (p_y \cos \theta - p_z \sin \theta) \nu^{*2} e^{-i\nu^*r} / r
 \tag{II.52}$$

$$E_v = p_x \nu^{*2} e^{-i\nu^*r} / r
 \tag{II.53}$$

La matrice de transformation s'écrit sous la forme :

$$\begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} = i\nu^{*3} \begin{pmatrix} P_{22} \cos \theta - P_{23} \sin \theta & P_{12} \cos \theta - P_{13} \sin \theta \\ & P_{11} \end{pmatrix}
 \tag{II.54}$$

2. Diffusion de Rayleigh-Gaus (30) (31)

Les hypothèses de départ sont :

- 1°) L'indice de réfraction qui peut être complexe et qui s'exprime par rapport à l'indice du milieu entourant la particule est proche de 1 :

$$|m - 1| \ll 1$$

- 2°) On peut négliger la déformation des surfaces d'onde à l'intérieur des particules et y confondre le champ électrique avec celui de la vibration incidente c'est à dire que :

$$2 \nu^* a |m - 1| \ll 1$$

a est une grandeur de l'ordre de la taille de la particule (dans le cas d'une particule sphérique, a = rayon de la particule). Toutefois la restriction concernant la taille est moins drastique que pour la diffusion Rayleigh ($a \ll \lambda$). Ici, on a seulement une limitation de taille déterminée par la condition

$$a \ll \frac{\lambda}{m-1}$$

- 3°) On considère que chaque élément de volume diffuse la lumière suivant la théorie de Rayleigh et ceci indépendamment des autres éléments de volume.

a. Formule générale

La base de la théorie de Rayleigh-Gaus est la théorie ordinaire de Rayleigh.

Nous avons trouvé dans la première partie du chapitre que n'importe quel élément de volume dV d'une petite particule a les fonctions de diffusion suivantes :

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \end{pmatrix} = i \nu^*{}^3 g \begin{pmatrix} 1 \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{II.55})$$

et pour la polarisabilité :

$$g = \frac{m^2 - 1}{4\pi} dV = \frac{m-1}{2\pi} dV \quad (\text{II.56})$$

Toutefois, vu l'hypothèse de départ 3°, nous devons considérer que les ondes diffusées dans une direction donnée interfèrent à cause des différentes positions dans l'espace de chaque élément de volume de la particule. Pour calculer ces effets d'interférences nous devons considérer les phases de chaque onde diffusée par rapport à une origine commune. Ceci veut dire qu'à la combinaison des équations (II.53) et (II.13) il faut encore ajouter un facteur de phase $e^{i\delta}$. Nous avons pour chaque élément de volume :

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \end{pmatrix} = \frac{i \nu^* 3 (m-1)}{2 \pi} e^{i\delta} dV \begin{pmatrix} 1 \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{II.57})$$

et pour la particule entière, on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \end{pmatrix} = \frac{i \nu^* 3 (m-1)}{2 \pi} \int e^{i\delta} dV \begin{pmatrix} 1 \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{II.58})$$

ou bien :

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \end{pmatrix} = \frac{i \nu^* 3 (m-1)}{2 \pi} V \cdot R(\theta, \varphi) \begin{pmatrix} 1 \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{II.59})$$

avec :

$$R(\theta, \varphi) = \frac{1}{V} \int e^{i\delta} dV \quad (\text{II.60})$$

La fonction normalisée sans dimension $R(\theta, \varphi)$ tient compte de toutes les interférences dues aux diverses relations de phase à l'intérieur de la particule.

La phase δ d'un élément de volume dépend de θ et de la position de l'élément de volume considéré (P) (fig.II.3)

\vec{n} est le vecteur unitaire de propagation dans la direction du faisceau diffusé. Posons O une origine arbitraire et $\overline{OP} = \vec{r}$.

La différence de chemin parcouru entre O et P à partir de la source est $\vec{r} \cdot \vec{n}$ et la différence du chemin parcouru à partir de O et de P jusqu'au plan d'observation de la lumière diffusée est $\vec{r} \cdot \vec{m}$.

Le retard de phase sera la somme des deux effets multipliée par v^* :

$$\delta = v^* \bar{r} \cdot (\bar{m} - \bar{n}) \quad (\text{II.61})$$

Le vecteur $(\bar{m} - \bar{n})$ a une longueur égale à $2 \sin \theta / 2$ sur la bissectrice des directions \bar{m} et $-\bar{n}$ (fig. II.4).

En effet, si nous mettons bout-à-bout les vecteurs \bar{m} et $-\bar{n}$ au point O, leur somme sera égale au vecteur $(\bar{m} - \bar{n})$ dirigé suivant la bissectrice de l'angle AOB. La longueur de ce vecteur sera la somme des projections de \bar{m} et $-\bar{n}$ sur la bissectrice, c'est-à-dire $2 \times \sin \theta / 2$. A présent sur la figure II.3 la bissectrice de l'angle AOB est OQ.

Le plan passant par P et perpendiculaire à la bissectrice coupe celle-ci en Q. $OQ = b$. Tous les points de ce plan ont le même retard de phase car celui-ci est proportionnel au produit scalaire du vecteur $(\bar{m} - \bar{n})$ avec le vecteur \bar{r} (cf. eq. II.61) qui vaut $2 \sin \theta / 2 \cdot r \cos(\widehat{POQ}) = b \cdot 2 \sin \theta / 2$ (fig. II.3) quelque que soit \bar{r} pour autant que son extrémité soit dans le plan passant par P et Q et soit normal au plan de diffusion. Nous avons donc :

$$\delta = v^* b \cdot 2 \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{II.62})$$

Ceci suggère une intégration par des tranches perpendiculaires à la bissectrice, chaque tranche ayant une aire B et une épaisseur db :

$$R(\theta, \varphi) = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} B e^{i v^* b \cdot 2 \sin \frac{\theta}{2}} db \quad (\text{II.63})$$

L'intensité est obtenue en multipliant l'intensité diffusée relative au cas des petites particules isotropes (diffusion de Rayleigh) par le facteur $|R(\theta, \varphi)|^2$.

A partir de (II.17) et (II.27) on trouve

$$I = \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \frac{v^{*4} v^2}{r^2} \left(\frac{m-1}{2\pi} \right)^2 |R(\theta, \varphi)|^2 I_0 \quad (\text{II.64})$$

Le facteur $R(\theta, \varphi)$ pourra être calculé par simple intégration dans le cas de particules de forme bien définie et simple.

fig II 3

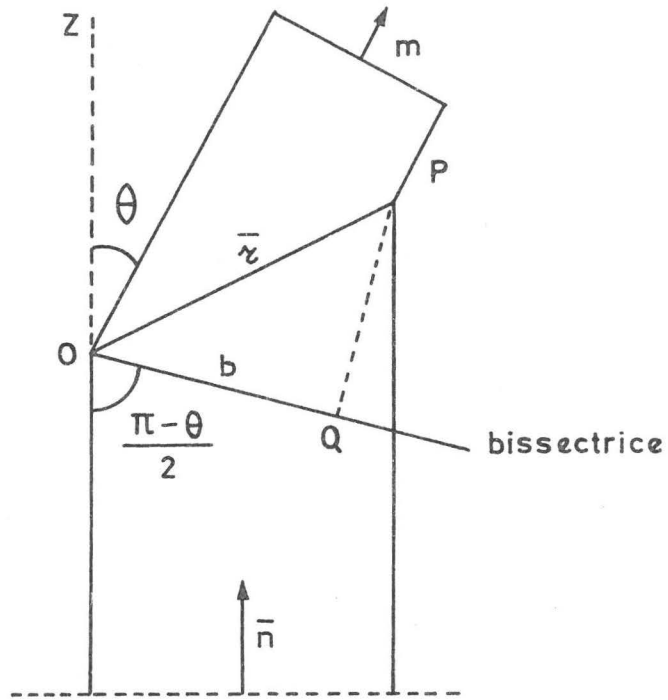
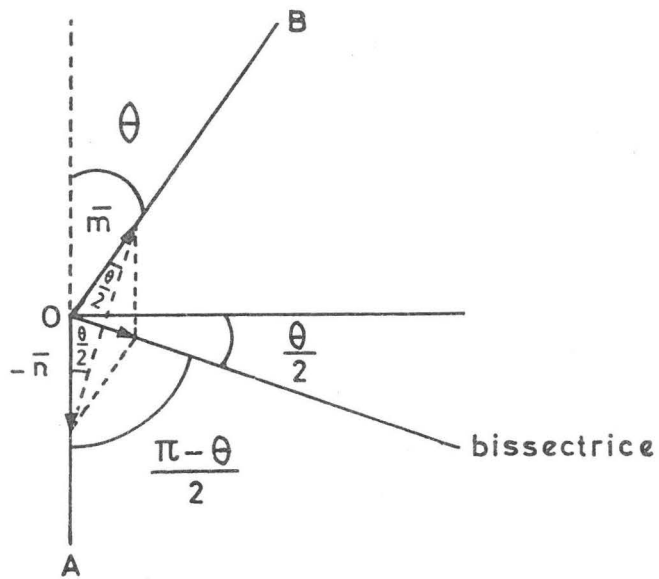


fig II 4



On voit dans (II.59) que pour $\Theta = 0$, nous avons $R(\Theta, \varphi) = 1$. Pour les autres valeurs de Θ on peut montrer que $|R(\Theta, \varphi)| < 1$. Il en résulte que le diagramme de la lumière diffusée en fonction de l'angle est assymétrique, les intensités les plus fortes se trouvant aux petits angles. Comme $R(\Theta, \varphi) = 1$ pour $\Theta = 0$, nous retournons dans ce cas les formules de la diffusion de Rayleigh.

Le problème de la sommation des ondes diffusées par chaque élément de volume et de leurs interférences peut être abordé formellement d'une autre manière.

Le problème a été résolu par Debye en 1915 (32) en comparant ce problème ci à celui de la diffusion des rayons X par les gaz.

On considère que chaque électron peu lié dans un atome, une molécule ou une grande particule diffuse la lumière suivant la formule de diffusion de Thomson. Si nous avons Z électrons diffusants, nous pouvons faire le même raisonnement que plus haut et nous devons multiplier

$$\text{l'amplitude par } Z \cdot R(\Theta, \varphi) = f \quad (\text{II.65})$$

$$\text{l'intensité par } Z^2 |R(\Theta, \varphi)|^2 = |f|^2 = F \quad (\text{II.66})$$

Les facteurs f et F sont appelés facteurs de forme.

Si nous considérons chaque électron comme étant un centre de diffusion discret, l'intégrale (II.60) peut être remplacée par une somme sur les Z électrons

$$f = \sum_j e^{i\delta_j} \quad (\text{II.67})$$

δ_j = déplacement de phase pour le j^{e} électron.

$$F = |f|^2 = \sum_j \sum_k \cos(\delta_j - \delta_k) \quad (\text{II.68})$$

La double somme comprend toutes les combinaisons pour lesquelles $j \neq k$. Elle a Z^2 termes au total. Si les atomes dans lesquels sont "fixés" les électrons sont distribués au hasard, il est possible de calculer la valeur moyenne de F :

$$F = \sum_j \sum_k \frac{\sin(2ka_{jk} \sin \frac{\Theta}{2})}{2ka_{jk} \sin \frac{\Theta}{2}} \quad (\text{II.69})$$

b. Application aux particules de formes définies

Nous envisageons maintenant le cas des particules sphériques pour lesquelles la fonction $R(\Theta, \varphi)$ a été calculée (33)(34)

(35)(36). Il est évident que les résultats sont identiques quelle que soit la formulation employée.

Soit α le diamètre de la particule sphérique rapporté à la valeur de la longueur d'onde :

$$\alpha = \frac{2\pi a}{\lambda} = \nu^* a \quad (\text{II.70})$$

Soient $b = z a$, $u = 2\alpha \sin \theta / 2$ et $\delta = z u$. L'épaisseur de la tranche sur laquelle on intègre vaut adz , le rayon de son aire B vaut $a\sqrt{1-z^2}$. En remplaçant toutes ces valeurs dans l'équation (II.59) de $R(\theta, \varphi)$, nous trouvons :

$$R(\theta, \varphi) = \frac{1}{V} \int_{-1}^{+1} e^{izu} \pi a^2 (1-z^2) adz = G(u) \quad (\text{II.71})$$

La fonction $G(u)$ a été calculée pour quelques valeurs particulières de u par Van der Hulst (1) à partir de fonction de Bessel (37). L'intensité de la lumière diffusée pour une lumière incidente naturelle est donnée par la relation :

$$I = \frac{\nu^*{}^4 v^2 |m-1|^2}{8\pi^2 r^2} I_0 \cdot G(2\alpha \sin \frac{\theta}{2}) \cdot (1 + \cos^2 \theta) \quad (\text{II.72})$$

La courbe $I = f(u)$ a l'allure des courbes de diffraction classique. La diffusion aux grands angles est plus faible que celles aux petits angles. Nous obtenons un diagramme de diffusion d'autant plus dissymétrique que α est grand. Nous pourrions calculer le facteur d'efficacité de diffusion par intégration de I sur une grande sphère, intégration que l'on divise par πa^2 . On trouve :

$$Q_{\text{diff.}} = |m-1|^2 \varphi(\alpha) \quad (\text{II.73})$$

avec :

$$\varphi(\alpha) = \frac{4}{9} \alpha^4 \int_0^\pi G^2(u) (1 + \cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (\text{II.74})$$

la fonction $\varphi(\alpha)$ a été calculée et tabulée par Ryde et Cooper (35).

Pour $\alpha \ll 1$, nous retrouvons le facteur d'efficience de la diffusion de Rayleigh pour les sphères :

$$\varphi(\alpha) = \frac{32}{27} \alpha^4 \quad (\text{II.75})$$

$$Q_{\text{diff.}} = \frac{32}{27} (m - 1)^2 \alpha^4 \quad (\text{II.76})$$

Le calcul de $R(\theta, \varphi)$ pour des ellipsoïdes a été réalisé par plusieurs auteurs (38)(39)(40)(41)(42)(43). Le problème est à peu près le même que pour les sphères. C'est uniquement l'argument de la fonction $G(u)$ qui change. Les calculs sont toutefois plus compliqués.

Le cas du cylindre de longueur finie a également été envisagé. Il a été résolu par Neugebauer (44) et Van de Hulst (1).

Si nous avons des particules cylindriques orientées au hasard, la fonction $R(\theta, \varphi)$ devient :

$$\overline{R^2} = \frac{1}{4\pi} \int R^2(\theta, \varphi) d\omega \quad (\text{II.77})$$

L'intégration sur les angles solides se réfère aux différentes orientations que les particules peuvent avoir. $\overline{R^2}$ a été calculé pour des cylindres minces (44)(45)(46) et des disques (47).

3. Théorie exacte de diffusion de la lumière pour des sphères de diamètre quelconque (Théorie de Mie)

a. Les équations de Maxwell (1)(48)

Tous les problèmes d'optique théorique sont basés sur la théorie de Maxwell. Les deux premières équations de Maxwell ont pour expressions :

$$\overline{\text{rot}} \overline{H} = \frac{4}{c} \overline{I} + \frac{1}{c} \frac{d\overline{D}}{dt} \quad (\text{II.79})$$

où $\overline{D} = \epsilon \overline{E}$ et $\overline{I} = \sigma \overline{E}$

$$\overline{\text{rot}} \overline{E} = - \frac{1}{c} \frac{d\overline{H}}{dt} \quad (\text{II.80})$$

la signification des symboles dans ces trois équations est la suivante :

t = temps

c = vitesse de la lumière

\overline{H} = vecteur de champ magnétique

\overline{E} = vecteur de champ électrique

\overline{I} = intensité de courant

ϵ = constante diélectrique

σ = conductivité

μ = perméabilité magnétique

Mie a posé $\mu = 1$; cette approximation est applicable à un grand nombre de systèmes réels.

La troisième équation confirme la conservation de la charge :

$$\text{div} \overline{I} + \frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (\text{II.81})$$

où ρ = densité de charge.

Considérons, à présent, des phénomènes périodiques de fréquence angulaire ω .

Il est extrêmement commode d'exprimer les variables sous la forme de fonctions complexes du temps :

$$A = (B + iC) e^{i\omega t} \quad (\text{II.82})$$

La grandeur physique représentée par A correspond évidemment à la partie réelle de A (ReA). Tant que nous n'effectuons que des opérations linéaires sur les variables, il n'est pas nécessaire d'explicitement les parties réelle et imaginaire. On pourra opérer avec les variables complexes telles quelles.

Grâce à cette périodicité, les équations de Maxwell prennent des formes beaucoup plus simples, car la dérivée du facteur $e^{i\omega t}$ par rapport au temps, nous donne $i\omega e^{i\omega t}$

l'équation (II.78) devient :

$$\overline{\text{rot}} \bar{H} = i\nu^* m^2 \bar{E} \quad (\text{II.83})$$

l'équation (II.80) devient :

$$\overline{\text{rot}} \bar{E} = -i\nu^* \bar{H} \quad (\text{II.84})$$

où :

$$\nu^* = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad \text{et} \quad m^2 = \epsilon - \frac{4\pi i\sigma}{\omega}$$

ν^* et m sont les paramètres importants dans la théorie de Mie.

ν^* est la constante de propagation ou le nombre d'onde dans le vide. λ est donc la longueur d'onde dans le vide.

m est l'indice de réfraction complexe du milieu.

Il faut remarquer que m ne peut être déterminé à partir des valeurs statiques de ϵ et de σ mais devra être déterminé par des mesures à la fréquence angulaire ω .

b. Résolution de l'équation vectorielle (49)(50)(51)(52)

1°. Equation scalaire

A partir des équations (II.83) et (II.84), on peut montrer que dans un milieu homogène où m est identique en tout point, toute composante rectangulaire de \bar{E} et \bar{H} satisfait à l'équation d'onde scalaire :

$$\Delta \psi = -\nu^{*2} m^2 \psi \quad (\text{II.85})$$

Le type de solution le plus simple correspond à une onde plane.

Une onde plane qui se propage dans la direction z est de la forme :

$$\psi = e^{-i\nu^* m z + i\omega t} \quad (\text{II.86})$$

Ceci montre que ν^*m est la constante de propagation dans un milieu d'indice m . L'onde est absorbée si m a une partie imaginaire négative et reste inchangée si m est réel. Dans ce dernier cas, λ/m est la longueur d'onde dans le milieu. Les coordonnées sphériques d'un point P sont exprimées par (r, θ, φ) . Le vecteur \overline{OP} , qui a pour composante (x, y, z) ou, en coordonnées sphériques,

$$(r \cos \varphi \sin \theta, r \sin \varphi \sin \theta, r \cos \theta)$$

est appelé \overline{r} (cf. Fig. II. 5).

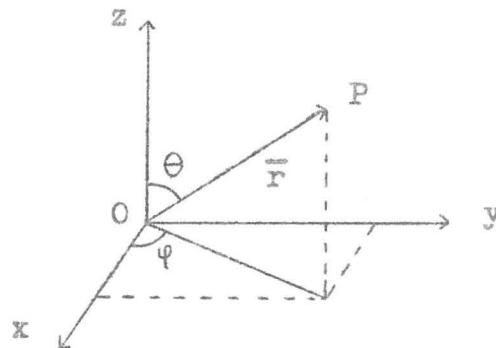


Fig. II. 5

Coordonnées sphériques

L'équation d'onde peut se représenter dans ce système de coordonnées; elle y a des solutions élémentaires du type :

$$\Psi_{ln} = \begin{matrix} \cos l\varphi \\ \sin l\varphi \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \cos l\varphi \\ \sin l\varphi \end{matrix}} \right\} P_l^n(\cos \theta) z_n(m \nu^* r) \quad (\text{II.87})$$

où n et l sont des nombres entiers $n \geq l \geq 0$.

Le premier facteur peut être un cos ou un sin.

Le deuxième facteur est un polynôme de Legendre associé. C'est par l'intermédiaire du polynôme de Legendre associé et de sa dérivée que l'intensité de la lumière diffusée dépendra de l'angle de diffusion.

Le troisième facteur peut-être toute fonction de Bessel sphérique du type :

$$z_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} z_{n+\frac{1}{2}}(\rho) \quad (\text{II.88})$$

exprimée en termes de fonctions de Bessel ordinaire Z .

La solution générale de l'équation d'onde scalaire est une combinaison de solutions élémentaires.

2° Equation vectorielle

A l'aide des équations (II.83) et (II.84) on peut montrer que les vecteurs \bar{E} et \bar{H} dans un milieu homogène satisfont à l'équation d'onde vectorielle

$$\Delta \bar{A} + \nu^2 m^2 \bar{A} = 0 \quad (\text{II.89})$$

On peut trouver des solutions élémentaires de cette équation à partir du théorème suivant :

Si ψ satisfait à l'équation d'onde scalaire, les vecteurs \bar{M}_ψ et \bar{N}_ψ , définis par :

$$\bar{M}_\psi = \overline{\text{rot}}(\bar{r} \cdot \psi) \quad (\text{II.90})$$

$$m\nu^* \bar{N} = \overline{\text{rot}} \bar{M}_\psi \quad (\text{II.91})$$

satisfont à l'équation d'onde vectorielle et de plus sont liés par la relation :

$$m\nu^* \bar{M} = \overline{\text{rot}} \bar{N}_\psi \quad (\text{II.92})$$

Une simple substitution montre d'ailleurs que si u et v sont deux solutions de l'équation d'onde scalaire et si \bar{M}_u , \bar{N}_u , \bar{M}_v et \bar{N}_v sont des vecteurs champ dérivés, les équations de Maxwell (II.83) et (II.84) sont satisfaites par les solutions :

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \bar{M}_v + i \bar{N}_u \\ \bar{H} &= m(-\bar{M}_u + i \bar{N}_v) \end{aligned} \quad (\text{II.93})$$

c. Onde plane

Nous allons considérer maintenant la diffusion d'une onde plane par une sphère homogène. Pour simplifier les expressions, nous allons faire plusieurs hypothèses :

- 1°. Nous posons l'indice de réfraction du milieu extérieur égal à 1. Nous considérons donc en fait une particule sphérique dans le vide.
- 2°. Nous supposons que l'onde incidente est polarisée linéairement.
- 3°. L'origine du système de coordonnées est prise au centre de la sphère, l'axe z le long de la direction de propagation de l'onde incidente, l'axe x dans le plan de la vibration électrique de l'onde électrique.

L'onde incidente (d'amplitude = 1) est alors décrite par les relations :

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \bar{a}_x e^{-i\nu^*z + i\omega t} \\ \bar{H} &= \bar{a}_y e^{-i\nu^*z - i\omega t}\end{aligned}\tag{II.94}$$

où \bar{a}_x et \bar{a}_y sont les vecteurs champ unitaires le long des axes x et y.

L'expression des champs électrique et magnétique peut être divisée en trois parties : nous devons en effet d'abord considérer l'onde incidente extérieure plane exprimée en termes de fonctions sphériques, ensuite considérer l'onde à l'intérieur de la particule sphérique, et finalement l'onde diffusée extérieure à la particule.

On peut montrer que les champs exprimés par les équations (II.94) peuvent s'écrire sous la forme postulée en (II.93) en choisissant pour u et v les fonctions suivantes :

$$\begin{aligned}1^\circ. \text{ Onde incidente extérieure } \\ u &= e^{i\omega t} \cos \psi \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) j_n(\nu^* r) \\ v &= e^{i\omega t} \sin \psi \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) j_n(\nu^* r)\end{aligned}$$

où j_n est la fonction de Bessel sphérique dérivée de la fonction de Bessel de première espèce $J_{n+1/2}$.
 Cette expression de l'onde incidente fixe aussi la forme de la solution complète. Le champ extérieur à la sphère est constitué de l'onde incidente et de l'onde diffusée.

2°. Onde diffusée extérieure

$$\begin{aligned}
 u &= e^{i\omega t} \cos \varphi \sum_{n=1}^{\infty} - a_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) h_n^{(2)}(\nu^* r) \\
 v &= e^{i\omega t} \sin \varphi \sum_{n=1}^{\infty} - b_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) h_n^{(2)}(\nu^* r)
 \end{aligned}
 \tag{II.96}$$

a_n et b_n sont des coefficients qui seront déterminés ultérieurement. La fonction sphérique de Bessel $h_n^{(2)}(\nu^* r)$ est liée à la fonction de Bessel de deuxième espèce $H_{n+1/2}^{(2)}(\nu^* r)$ et a été choisie à cause de son comportement asymptotique.

En effet :

$$h_n^{(2)}(\nu^* r) \sim \frac{i^{n+1}}{\nu^* r} e^{-i\nu^* r}
 \tag{II.97}$$

Lorsqu'elle est combinée avec le facteur $e^{i\omega t}$, elle représente une onde sphérique sortante, comme il est requis pour l'onde diffusée.

De la même manière, le champ à l'intérieur de la sphère peut être représenté sous une forme analogue.

3°. Onde intérieure

$$\begin{aligned}
 u &= e^{i\omega t} \cos \varphi \sum_{n=1}^{\infty} m c_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) j_n(m\nu^* r) \\
 v &= e^{i\omega t} \sin \varphi \sum_{n=1}^{\infty} m d_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) j_n(m\nu^* r)
 \end{aligned}
 \tag{II.98}$$

c_n et d_n sont deux autres coefficients indéterminés et le choix de $j_n(m\nu^* r)$ est basé sur le fait que l'indice de réfraction à l'intérieur de la particule est m .

d. Recherche des coefficients à partir des conditions limites.

Nous recherchons les coefficients indéterminés à partir des conditions limites pour l'onde à l'intérieur de la sphère et l'onde extérieure lorsque $r = a$. Dans ces conditions, les composantes des champs électrique et magnétique en coordonnées sphériques, (E_θ, E_φ) et (H_θ, H_φ) doivent y être identiques. Les notations sont simplifiées en introduisant un nouveau groupe de fonctions qui diffèrent des fonctions de Bessel sphériques par un facteur supplémentaire z :

$$\Psi_n(z) = z j_n(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(z) = S_n(z) \quad (\text{II.99})$$

$$\mathcal{X}_n(z) = -z n_n(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} N_{n+\frac{1}{2}}(z) = C_n(z) \quad (\text{II.100})$$

$$\mathcal{Y}_n(z) = z h_n^{(2)}(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{\frac{1}{2}} H_{n+\frac{1}{2}}^{(2)}(z) \quad (\text{II.101})$$

Ce sont des fonctions de Riccati-Bessel et les notations S_n et C_n sont employées très couramment pour les représenter.

Nous utiliserons Ψ_n , \mathcal{X}_n et \mathcal{Y}_n , les notations introduites par Debye en 1909.

A l'aide de $H_n^{(2)}(z) = J_n(z) - i N_n(z)$ (II.102)

nous obtenons $\mathcal{Y}_n(z) = \Psi_n(z) + i \mathcal{X}_n(z)$ (II.103)

Les dérivées de ces fonctions sont appelées respectivement $\Psi_n'(z)$, $\mathcal{X}_n'(z)$ et $\mathcal{Y}_n'(z)$. Les arguments sont :

$$\alpha = v^* a = \frac{2\pi a}{\lambda} \quad (\text{II.104})$$

$$\beta = m v^* a = m\alpha \quad (\text{II.105})$$

Rappelons que λ est la longueur d'onde de la lumière incidente dans le milieu entourant la particule. Pour la théorie de Mie, nous avons pris une particule sphérique dans le vide.

Le paramètre α , qui est égal au rapport de la circonférence de la sphère à la longueur d'onde est le paramètre le plus important ici et dans les chapitres suivants. Il représente en fait la dimension réduite de la particule. Avec ces notations, les conditions limites exprimées par la continuité des fonctions précitées, prennent les formes suivantes :

$$\begin{aligned} \Psi_n(\alpha) - a_n J(\alpha) &= m c_n \Psi_n(\beta) \\ \Psi_n'(\alpha) - a_n J'(\alpha) &= c_n \Psi_n'(\beta) \\ \Psi_n(\alpha) - b_n J(\alpha) &= d_n \Psi_n(\beta) \\ \Psi_n'(\alpha) - b_n J'(\alpha) &= m d_n \Psi_n'(\beta) \end{aligned} \quad (\text{II.106})$$

En éliminant c_n de la première paire d'équations et d_n de la seconde, nous obtenons les solutions suivantes :

$$a_n = \frac{\Psi_n'(\beta) \Psi_n(\alpha) - m \Psi_n(\beta) \Psi_n'(\alpha)}{\Psi_n'(\beta) J(\alpha) - m \Psi_n(\beta) J'(\alpha)} \quad (\text{II.107})$$

$$b_n = \frac{m \Psi_n'(\beta) \Psi_n(\alpha) - \Psi_n(\beta) \Psi_n'(\alpha)}{m \Psi_n'(\beta) J(\alpha) - \Psi_n(\beta) J'(\alpha)} \quad (\text{II.108})$$

Pour c_n et d_n , nous trouvons :

$$c_n = \frac{i}{\Psi_n'(\beta) J(\alpha) - m \Psi_n(\beta) J'(\alpha)} \quad (\text{II.109})$$

$$d_n = \frac{i}{m \Psi_n'(\beta) J(\alpha) - \Psi_n(\beta) J'(\alpha)} \quad (\text{II.110})$$

Ceci complète la solution du problème. Le champ est maintenant exprimé à l'aide des fonctions connues, à l'intérieur comme à l'extérieur de la sphère.

e. Fonction amplitude

La solution de Mie exprimée au chapitre précédent donne l'expression des champs électrique et magnétique en tout point à l'intérieur et à l'extérieur de la particule. Si on étudie le champ diffusé à grande distance de la sphère, on peut remplacer $h_n^{(2)}(v^*r)$ par l'expression asymptotique (II.97). On trouve alors pour l'onde diffusée :

$$u = -\frac{i}{v^*r} e^{-iv^*r + i\omega t} \cos \varphi \sum_{n=1}^{\infty} a_n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \theta) \quad (\text{II.111})$$

$$v = -\frac{i}{v^*r} e^{-iv^*r + i\omega t} \sin \varphi \sum_{n=1}^{\infty} b_n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \theta)$$

On peut écrire directement les composantes du champ résultant sous la forme :

$$E_\theta = H_\varphi = -\frac{i}{v^*r} e^{-iv^*r + i\omega t} \cos \varphi S_2(\theta) \quad (\text{II.112})$$

$$-E_\varphi = H_\theta = -\frac{i}{v^*r} e^{-iv^*r + i\omega t} \sin \varphi S_1(\theta)$$

où

$$S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{ a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta) \right\} \quad (\text{II.113})$$

$$S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \left\{ b_n \pi_n(\cos \theta) + a_n \tau_n(\cos \theta) \right\}$$

avec

$$\pi_n(\cos \theta) = \frac{1}{\sin \theta} P_n^1(\cos \theta) \quad (\text{II.114})$$

$$\tau_n(\cos \theta) = \frac{d}{d\theta} P_n^1(\cos \theta) \quad (\text{II.115})$$

ou encore

$$\pi_n(\cos \theta) = \frac{d P_n(\cos \theta)}{d \cos \theta} \quad (\text{II.116})$$

$$\tau_n(\cos \theta) = \cos \theta \cdot \pi_n(\cos \theta) - \sin \theta \frac{d \pi_n(\cos \theta)}{d \cos \theta} \quad (\text{II.117})$$

Ces champs représentent une onde sphérique émergente, dont l'amplitude et la polarisation dépendent de la direction.

$S_1(\theta)$ et $S_2(\theta)$ sont les fonctions amplitude correspondantes.

Ce sont des nombres complexes qui décrivent l'amplitude et la phase des ondes diffusées.

Si le plan de référence contient les directions de propagation de l'onde incidente et de l'onde diffusée (cfr. Fig. II.6), les composantes du champ horizontal et vertical sont pour l'onde incidente :

$$E_{ov} = \sin \varphi \quad , \quad E_{oh} = \cos \varphi \quad (\text{II.118})$$

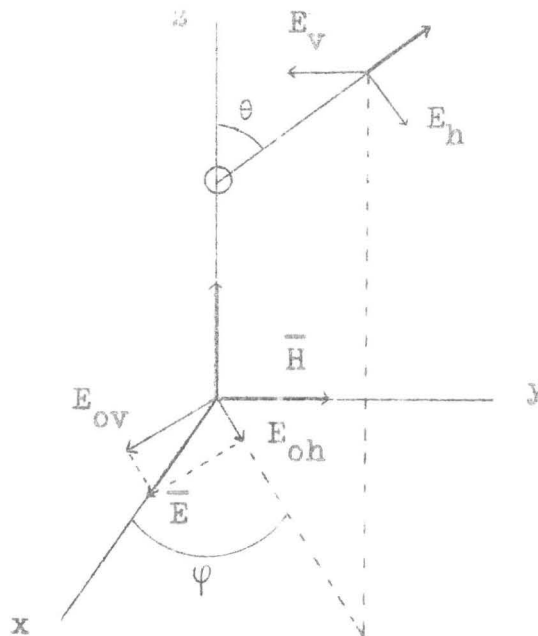


Fig. II. 6.

Composantes du champ électrique des ondes incidente et diffusée

Nous avons alors pour l'onde diffusée :

$$E_V = -E_\varphi \quad , \quad E_h = E_\theta \quad (\text{II.119})$$

Comme nous l'avons vu plus haut, les intensités de la lumière diffusée sont proportionnelles à i_1 et i_2 qui sont définies de la manière suivante :

$$i_1 = |S_1(\theta)|^2 \quad , \quad i_2 = |S_2(\theta)|^2 \quad (\text{II.120})$$

f. Les facteurs d'efficacité

Les facteurs d'efficacité pour l'extinction $Q_{\text{ext.}}$ peut être déterminée à partir des fonction amplitude pour $\theta = 0$. $S_1(\theta)$ et $S_2(\theta)$ ont alors la même valeur :

$$S(0) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(a_n + b_n) \quad (\text{II.121})$$

En effet, lorsque $\theta = 0$,

$$\pi_n(1) = \tau_n(1) = \frac{1}{2} n(n+1) \quad (\text{II.122})$$

Nous avons vu que la section efficace d'extinction pour une particule quelconque vaut :

$$C_{\text{ext.}} = \frac{4\pi}{y^*2} \text{Re} [S(0)] \quad (\text{II.123})$$

Dans le cas d'une particule sphérique, nous pourrions aisément calculer le facteur d'efficacité en divisant par πa^2 :

$$Q_{\text{ext.}} = \frac{C_{\text{ext.}}}{\pi a^2} = \frac{4}{\alpha^2} \text{Re} [S(0)] \quad (\text{II.124})$$

En remplaçant $S(0)$ par sa valeur (II.121), nous avons

$$Q_{\text{ext.}} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re} (a_n + b_n) \quad (\text{II.125})$$

Rappelons que le coefficient d'extinction χ est relié à la section efficace d'extinction par le nombre N de particules par unité de volume :

$$\chi = N C_{\text{ext.}} \quad (\text{II.126})$$

D'autre part, Mie (49) a défini une grandeur K qui n'est autre que le coefficient d'extinction par unité de fraction volumique. Si V est le volume d'une particule diffusante, $N.V$ est la fraction volumique du système diffusant. K vaut :

$$\frac{\chi}{NV} = K \quad (\text{II.127})$$

ou :

$$K = \frac{3}{\nu^* 2 a^3} \text{Re} [S(0)] \quad (\text{II.128})$$

K s'exprime dans le système c.g.s. en cm^{-1} . C'est une grandeur directement accessible à l'expérience.

On peut également exprimer le facteur d'efficacité pour la diffusion $Q_{\text{diff.}}$ en fonction des coefficients de Mie :

$$Q_{\text{diff.}} = \frac{2}{\alpha^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (\text{II.129})$$

Enfin, le facteur d'efficacité pour l'absorption s'obtient par différence

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{diff}} \quad (\text{II.130})$$

Dans le cas d'une particule incolore, $Q_{\text{abs}} = 0$. Nous avons

$$Q_{\text{diff.}} = Q_{\text{ext.}}$$

Heller (53) a introduit pour les particules incolores la grandeur τ qui n'est autre que le coefficient d'extinction. Il la relie à la section efficace de diffusion C_{diff} de la manière suivante :

$$\tau = N C_{\text{diff.}} \quad (\text{II.131})$$

Si $\phi = N V$, c'est à dire la fraction volumique du système, nous avons :

$$\frac{\tau}{\phi} = \frac{C_{diff}}{V} \quad (II.132)$$

Il est évident que, pour des particules incolores, nous avons :

$$\gamma = \tau \quad \text{et} \quad K = \frac{\tau}{\phi} \quad (II.133)$$

III. DEPOLARISATION DE LA LUMIERE DIFFUSEE

1. Définition

Nous prendrons comme définition des facteurs de dépolari-
sation celle que Subbaramaiya a introduite en 1935 (54) et qui, de-
puis lors, a toujours été employée.

Le facteur de dépolari-
sation ρ est le rapport entre les
intensités des composantes horizontale et verticale de la lumière
diffusée par une particule, l'intensité la plus faible étant pla-
cée au numérateur :

$$\begin{aligned}\rho_v &= \frac{H_v}{V_v} \\ \rho_h &= \frac{V_h}{H_h} \\ \rho_u &= \frac{H_h + H_v}{V_h + V_v} = \frac{H_u}{V_u}\end{aligned}\tag{III.1}$$

H : intensité de la composante horizontale de la lumière diffusée

V : intensité de la composante verticale de la lumière diffusée

indice h : lumière incidente polarisée horizontalement

indice v : lumière incidente polarisée verticalement

indice u : lumière incidente naturelle.

Physiquement, on voit que plus ces facteurs s'approchent de
l'unité, plus la lumière diffusée est naturelle; plus les facteurs
s'écartent de l'unité, plus la lumière diffusée est polarisée.

Il faut remarquer que la seconde partie de la définition
souffre toutefois d'exceptions dans le cas de la lumière incidente
non polarisée. En effet, si elle est toujours vérifiée pour des

particules de diamètres relativement petits pour lesquelles H_u est toujours plus petit que V_u , il n'en est pas de même pour des particules dont le diamètre devient de l'ordre de $200 \text{ m}\mu$. Nous avons alors $H_u > V_u$ et un facteur de dépolarisation ρ_u plus grand que 1. Nous gardons évidemment, pour des raisons de facilité, la définition première de ρ_u .

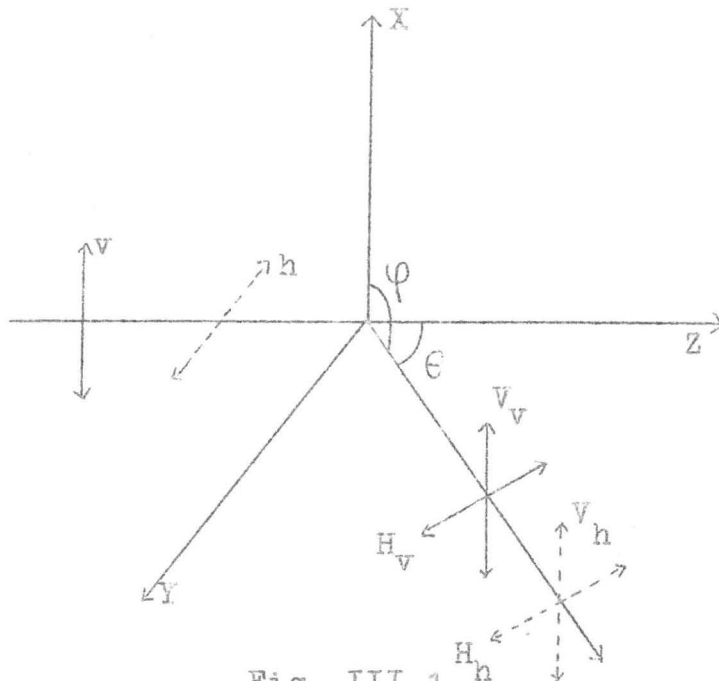


Fig. III.1

Composantes horizontales et verticales de l'onde incidente et diffusée

2. Particule petite devant la longueur d'onde

a. Particule sphérique et isotrope : diffusion de Rayleigh

Rappelons la matrice de diffusion que nous avons trouvée au Chapitre II pour une particule sphérique, isotrope et petite devant la longueur d'onde :

$$\begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} = iy^3 g \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{III.2})$$

Nous pouvons, à partir de la matrice \bar{S} , calculer la matrice d'intensité \bar{F} dans le cas particulier où $S_3(\theta) = S_4(\theta) = 0$ (I.96).

Nous trouvons :

$$\bar{F} = \nu^6 g^2 \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{III.3})$$

Nous avons pour l'intensité de la lumière diffusée :

$$\begin{pmatrix} H \\ V \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{\nu^2 r^2} \bar{F} \begin{pmatrix} H_0 \\ V_0 \\ P_2^0 \\ P_3^0 \end{pmatrix} \quad (\text{III.4})$$

Rappelons, avant de calculer les facteurs de dépolarisation, qu'une onde incidente polarisée horizontalement a, par définition, la composante verticale de l'amplitude nulle. De ce fait, les paramètres de Stokes (I.81) V_0 , P_2^0 et P_3^0 sont nuls et nous pouvons représenter cette onde par $(I_0, 0, 0, 0)$.

Inversement, une onde polarisée verticalement a la composante horizontale de l'amplitude nulle. Les paramètres de Stokes H_0 , P_2^0 et P_3^0 sont nuls. Nous pouvons représenter cette onde par $(0, I_0, 0, 0)$.

La lumière naturelle ou non polarisée peut se décomposer en deux ondes d'égale amplitude polarisées linéairement, l'une verticalement, l'autre horizontalement. Nous avons donc, pour les paramètres de Stokes $(\frac{1}{2} I_0, \frac{1}{2} I_0, 0, 0)$.

Calculons maintenant les facteurs de dépolarisation à 90° , à partir de la matrice d'intensité \bar{F} (III.3).

1°. Lumière incidente naturelle $(\frac{1}{2} I_0, \frac{1}{2} I_0, 0, 0)$

La lumière diffusée a les paramètres suivants :

$$\frac{1}{2} I_0 \nu^4 g^2 r^{-2} (\cos^2 \theta, 1, 0, 0) \quad (\text{III.5})$$

d'où

$$\rho_u = \cos^2 \theta \quad (\text{III.6})$$

Remarquons que le facteur de dépolarisation à 90° est nul.

2°. Lumière incidente polarisée verticalement $(0, I_0, 0, 0)$

La lumière diffusée est représentée par :

$$I_0 \nu^4 g^2 r^{-2} (0, 1, 0, 0) \quad (\text{III.7})$$

d'où

$$\rho_v = 0 \quad (\text{III.8})$$

3°. Lumière incidente polarisée horizontalement $(I_0, 0, 0, 0)$

La lumière diffusée est représentée par :

$$I_0 \nu^4 g^2 r^{-2} (\cos^2 \theta, 0, 0, 0) \quad (\text{III.9})$$

d'où

$$\rho_h = 0 \quad (\text{III.10})$$

Le facteur de dépolarisation ρ_u dépend de l'angle de diffusion θ , les deux autres sont nuls quel que soit θ .

La figure III.2 représente la variation de ρ_u , ρ_h et ρ_v en fonction de θ .

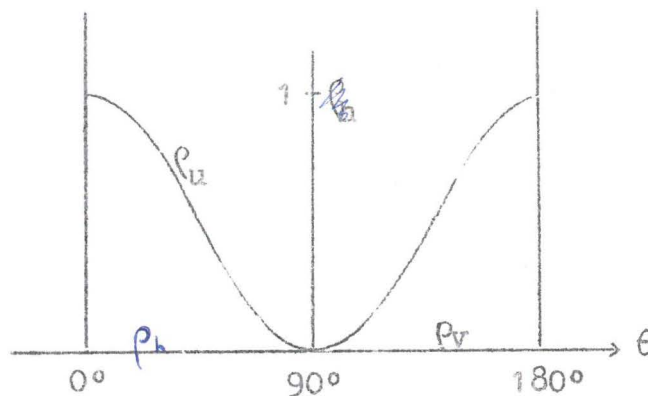


Fig. III.2

Les facteurs de dépolarisation en fonction de θ .

(diffusion de Rayleigh)

Nous constatons donc que la lumière diffusée à 90° est complètement polarisée même si la lumière incidente est naturelle. Dans ce cas, la vibration de l'onde diffusée est évidemment perpendiculaire au plan d'observation.

b. Particules anisotropes sans orientation privilégiée

La matrice amplitude pour une particule a été calculée au Chapitre II (II.54).

$$\begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} = i\nu^*3 \begin{pmatrix} P_{22} \cos\theta - P_{23} \sin\theta & P_{12} \cos\theta - P_{13} \sin\theta \\ P_{12} & P_{11} \end{pmatrix}$$

Rappelons que $P_{ik} = P_{ki} = c_{i1} c_{k1} g_1 + c_{i2} c_{k2} g_2 + c_{i3} c_{k3} g_3$ où les termes en c sont les cosinus directeurs du système de référence par rapport aux vecteurs unitaires caractérisant le tenseur de polarisabilité et ceux en g représentent la polarisabilité de la particule. Nous supposons maintenant que nous avons plusieurs particules orientées au hasard. Pour calculer l'intensité de la lumière diffusée, nous devons trouver la matrice de transformation des paramètres de Stokes (matrice \bar{F} , I.92). Les éléments de cette matrice sont des produits des éléments de la matrice (II.54). Ces produits sont quadratiques en P , c'est-à-dire du 4^è degré en c_{ik} et du 2^è degré de la polarisabilité g . Nous devons prendre les valeurs moyennes de ces produits pour toutes les orientations possibles des particules. On peut montrer, pour des raisons de symétrie, que plusieurs de ces produits donnent des valeurs moyennes nulles. Ce sont uniquement les termes du 4^è degré qui subsistent.

c_{11}^4	valeur moyenne =	1/5	
$c_{11}^2 c_{12}^2$	" "	= 1/15	
$c_{11}^2 c_{22}^2$	" "	= 2/15	(III.11)
$c_{11} c_{12} c_{21} c_{22}$	" "	= -1/30	

Pour les mêmes raisons de symétrie, seules subsistent deux expressions du second degré en g :

$$15 A = g_1 g_1^* + g_2 g_2^* + g_3 g_3^* \quad (\text{III.12})$$

$$15 B = \frac{1}{2} (g_1 g_2^* + g_2 g_3^* + g_3 g_1^* + g_2 g_1^* + g_3 g_2^* + g_1 g_3^*)$$

où l'astérisque signifie que l'on prend la valeur complexe conjuguée de g .

Nous avons gardé dans ce calcul la possibilité d'avoir des polarisabilités complexes. A et B sont réels.

Nous pouvons maintenant écrire les valeurs moyennes des produits de P qui nous restent :

$$\left. \begin{array}{l} P_{11} P_{11}^*, P_{22} P_{22}^*, P_{33} P_{33}^* \\ P_{12} P_{12}^*, P_{23} P_{23}^*, P_{31} P_{31}^* \\ P_{11} P_{22}^*, P_{22} P_{33}^*, P_{33} P_{11}^* \\ P_{22} P_{11}^*, P_{33} P_{22}^*, P_{11} P_{33}^* \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{valeur moyenne} = 3 A + 2 B \\ " \quad " \quad = A - B \\ " \quad " \quad = A + 4 B \end{array} \quad (\text{III.13})$$

où l'astérisque signifie que l'on prend la valeur complexe conjuguée de P .

Par substitution dans la matrice de transformation \bar{F} (I.94), nous obtenons :

$$\left(\begin{array}{c} H \\ V \\ P_1 \\ P_3 \end{array} \right) = \frac{y^* 4}{r^2} \left(\begin{array}{cccc} (2A+3B) \cos^2 \theta, & A - B, & A - B, & 0 \\ A - B, & 3A+2B, & 0, & 0 \\ 0, & 0, & (2A+3B) \cos \theta, & 0 \\ 0, & 0, & 0, & 5B \cos \theta \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} H_0 \\ V_0 \\ P_2^0 \\ P_3^0 \end{array} \right) \quad (\text{III.14})$$

Cette formule contient l'information complète sur l'intensité et la polarisation de la lumière diffusée, quel que soit l'état de polarisation de la lumière incidente.

Calculons maintenant les facteurs de dépolarisation à partir de la matrice d'intensité (III.14).

1°. Lumière incidente naturelle $(\frac{1}{2} I_0, \frac{1}{2} I_0, 0, 0)$

La lumière diffusée a les paramètres suivants :

$$\frac{1}{2} I_0 \nu^* 4 r^{-2} \left\{ (2A + 3B) \cos^2 \theta + 2A - 2B, 4A + B, 0, 0 \right\} \quad (\text{III.15})$$

$$\text{d'où} \quad \rho_u = \frac{(2A + 3B) \cos^2 \theta + 2A - 2B}{4A + B} \quad (\text{III.16})$$

Nous remarquons que $\rho_u = 1$ lorsque $\theta = 0^\circ$ et 180° .

2°. Lumière incidente polarisée verticalement $(0, I_0, 0, 0)$

La lumière diffusée a les paramètres suivants :

$$I_0 \nu^* 4 r^{-2} (A - B, 3A + 2B, 0, 0) \quad (\text{III.17})$$

$$\text{d'où} \quad \rho_v = \frac{A - B}{3A + 2B} \quad (\text{III.18})$$

Nous remarquons que ρ_v ne dépend pas de l'angle de diffusion θ .

3°. Lumière incidente polarisée horizontalement $(I_0, 0, 0, 0)$

La lumière diffusée est représentée par :

$$I_0 \nu^* 4 r^{-2} \left\{ (2A + 3B) \cos^2 \theta + A - B, A - B, 0, 0 \right\} \quad (\text{III.19})$$

$$\text{d'où} \quad \rho_h = \frac{A - B}{(2A + 3B) \cos^2 \theta + A - B} \quad (\text{III.20})$$

4°. Dépolarisation de la lumière diffusée à 90°

Pour un angle de diffusion de 90° ($\theta = 90^\circ$), nous avons, pour les trois facteurs de polarisation :

$$\rho_u = \frac{2A - 2B}{4A + B} \quad (\text{III.21})$$

$$\rho_v = \frac{A - B}{3A + 2B} \quad (\text{III.22}) \quad \rho_h = \frac{A - B}{A - B} = 1 \quad (\text{III.23})$$

Nous pouvons relier ρ_u et ρ_v pour $\theta = 90^\circ$ de la manière suivante :

$$\rho_u = \frac{2\rho_v}{1 + \rho_v} \quad \rho_v = \frac{\rho_u}{2 - \rho_u} \quad (\text{III.24})$$

A cause de la relation entre ρ_u et ρ_v , il n'est pas possible de déterminer les grandeurs A et B. Nous pouvons seulement éliminer ρ_u et ρ_v des équations (III.21) et (III.22), et établir ainsi une relation entre A et B. Comme A et B sont reliés aux polarisabilités g_1 , g_2 et g_3 , nous pouvons donc, à partir de ρ_u et ρ_v , établir une seule relation entre les trois polarisabilités de la particule. La diffusion de la lumière ne suffit donc pas pour nous renseigner sur les trois polarisabilités d'une particule.

Considérons deux cas particuliers :

(a) L'ellipsoïde des polarisabilités est de révolution : $g_1 = g$ et $g_2 = g_3 = g'$. Dans ce cas, les grandeurs A et B deviennent :

$$\begin{aligned} 15 A &= g^2 + 2 g'^2 \\ 15 B &= g'^2 + 2 g g' \end{aligned} \quad (\text{III.25})$$

et les facteurs de dépolarisation de la lumière diffusée à 90° sont reliés au rapport g/g' par les relations :

$$\rho_u = \frac{2 g^2 - 4 g g' + 2 g'^2}{4 g^2 + 2 g g' + g g'^2} = \frac{2(g - g')^2}{4 g^2 + 2 g g'^2 + g g'^2} \quad (\text{III.26})$$

$$\rho_v = \frac{g^2 - 2 g g' + g'^2}{3 g^2 + 4 g g' + 8 g'^2} = \frac{(g - g')^2}{3 g^2 + 4 g g' + 8 g'^2} \quad (\text{III.27})$$

A partir du rapport g/g' , en se rappelant que (II.36) :

$$g_j = \frac{v}{4\pi} \frac{m^2 - 1}{L_j(m^2 - 1) + 1}$$

on peut déterminer l'excentricité de la particule par le facteur de forme L_j (II.36, II.37 ou II.38).

(b) L'ellipsoïde de polarisabilité est une sphère : $g_1 = g_2 = g_3 = g$. Dans ce cas, $15 A = 3 g^2$
 $15 B = 3 g^2$ (III.28)

Nous trouvons alors $\rho_u = \rho_v = \rho_h = 0$, comme nous l'avons déjà vu dans la première partie de ce chapitre lorsque nous avons envisagé le cas des particules isotropes. Il est évidemment impossible alors de calculer la polarisabilité de la particule. La figure III.3 représente la variation de ρ_u , ρ_v et ρ_h en fonction de θ , l'angle de diffusion.

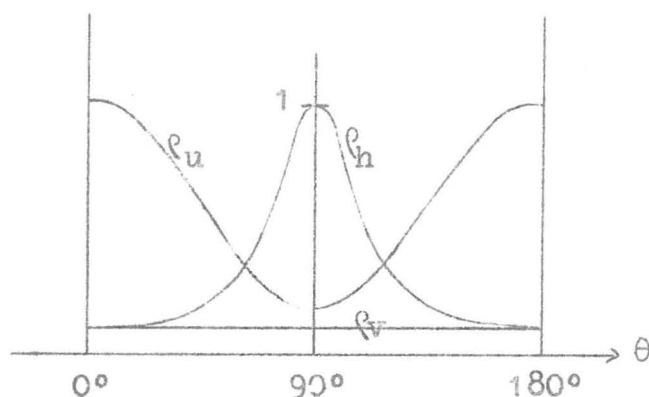


Fig. III.3

Les facteurs de dépolarisation en fonction de θ .
(particules petites et anisotropes)

3. Diffusion de Rayleigh - Gans

Il faut rappeler ici que la base de la théorie de Rayleigh - Gans est la théorie classique de Rayleigh pour les petites particules isotropes. Cependant, comme la particule peut avoir des dimensions comparables à la longueur d'onde de la lumière incidente, il y a lieu d'introduire un facteur correctif $R(\theta, \varphi)$ qui tient

compte des interférences destructrices des ondes diffusées par chaque élément de volume de la particule (II.59 et II.60). Ce facteur $R(\theta, \varphi)$ ne modifie en rien l'état de polarisation de l'onde diffusée. Nous trouvons donc les mêmes facteurs de dépolarisation que dans le cas de la diffusion de Rayleigh.

4. Théorie de Mie

La théorie de Mie nous a permis de calculer les fonctions amplitude $S_1(\theta)$ et $S_2(\theta)$ à partir de l'indice de réfraction m de la particule et de $\alpha = 2\pi a/\lambda$. Comme cette théorie s'applique à des particules sphériques, $S_3(\theta)$ et $S_4(\theta) = 0$.

La matrice amplitude ne comprend que deux termes :

$$\bar{S} = \begin{pmatrix} S_2(\theta) & 0 \\ 0 & S_1(\theta) \end{pmatrix} \quad (\text{III.29})$$

A partir de cette matrice \bar{S} nous pouvons calculer la matrice intensité \bar{F} dans le cas particulier où $S_3(\theta) = S_4(\theta) = 0$, ce qui a déjà été fait (I.96). Nous avons :

$$\bar{F} = \begin{pmatrix} M_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & M_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{21} & -D_{21} \\ 0 & 0 & D_{21} & S_{21} \end{pmatrix} \quad (\text{III.30})$$

Dans le cadre de la théorie de Mie, $M_2 = i_2$ et $M_1 = i_1$.

Nous avons donc pour l'intensité de la lumière diffusée :

$$\begin{pmatrix} H \\ V \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{\nu^* r^2} \bar{F} \begin{pmatrix} H_0 \\ V_0 \\ P_2^0 \\ P_3^0 \end{pmatrix} \quad (\text{III.31})$$

Nous envisagerons maintenant trois cas différents :

1°. Lumière incidente naturelle $(\frac{1}{2} I_0, \frac{1}{2} I_0, 0, 0)$

La lumière diffusée a les paramètres :

$$\frac{1}{2} I_0 v^{*-2} r^{-2} (i_2, i_1, 0, 0) \quad (\text{III.32})$$

Le facteur de dépolarisation $\rho_u = \frac{i_2}{i_1}$ (III.33)

2°. Lumière incidente polarisée verticalement $(0, I_0, 0, 0)$

La lumière diffusée a les paramètres :

$$I_0 v^{*-2} r^{-2} (0, i_1, 0, 0) \quad (\text{III.34})$$

Le facteur de dépolarisation $\rho_v = 0$ (III.35)

3°. Lumière incidente polarisée horizontalement $(I_0, 0, 0, 0)$

La lumière diffusée a les paramètres :

$$I_0 v^{*-2} r^{-2} (i_2, 0, 0, 0) \quad (\text{III.36})$$

Le facteur de dépolarisation $\rho_h = 0$ (III.37)

5. Cas des grosses particules anisotropes

A défaut de théorie complète et rigoureuse de la diffusion lumineuse par des particules grandes devant la longueur d'onde, anisotropes et orientées au hasard, Krishnan(55) a admis comme hypothèse de travail la règle d'additivité. Une grosse particule anisotrope diffuserait la lumière comme une particule petite devant la longueur d'onde, anisotrope et orientée au hasard (cf. Chapitre II, 1, b) d'une part et comme une particule du même ordre de grandeur que la longueur d'onde et sphérique d'autre part (cf. Chapitre II, 3).

Envisageons les trois facteurs de dépolarisation successivement, pour un angle de diffusion de 90° :

1°. Lumière incidente polarisée verticalement ($\theta = 90^\circ$)

L'intensité de la composante horizontale de la lumière diffusée H_V est due uniquement à l'anisotropie de la particule. En effet, pour des particules sphériques, H_V est toujours nul. Nous avons donc, d'après Rayleigh : $H_V = A - B$.

L'intensité de la composante verticale de la lumière diffusée V_V est due à un effet de taille (Mie) et à un effet d'anisotropie de la particule (Rayleigh).

Nous avons donc la somme des deux effets : $V_V = i_1 + 3A + 2B$.

Il en résulte que :

$$\rho_V = \frac{A - B}{i_1 + 3A + 2B} \quad (\text{III.38})$$

2°. Lumière incidente polarisée horizontalement ($\theta = 90^\circ$)

L'intensité de la composante horizontale de la lumière diffusée H_h est due à un effet de la taille de la particule (Mie) et à un effet de l'anisotropie de la particule (Rayleigh). Nous avons donc : $H_h = i_2 + A - B$.

L'intensité de la composante verticale de la lumière diffusée V_h est due uniquement à l'anisotropie de la particule. L'intensité H_V est toujours nulle pour les particules sphériques. Nous avons donc, d'après Rayleigh : $V_h = A - B$.

Il en résulte que :

$$\rho_h = \frac{A - B}{i_2 + A - B} \quad (\text{III.39})$$

3°. Lumière incidente naturelle ($\theta = 90^\circ$)

Nous avons par définition :

$$\rho_u = \frac{H_h + H_V}{V_h + V_V} \quad (\text{III.40})$$

Il en résulte que :

$$\rho_h = \frac{i_2 + 2A - 2B}{i_1 + 4A + B} \quad (\text{III.41})$$

Tableau récapitulatif

Polarisation lumière incidente	Polarisation lumière diffusée	Symboles	Mie (49)	Rayleigh (29)	Particules grandes et anisotropes
verticale	verticale	V_v	i_1	$3A + 2B$	$i_1 + 3A + 2B$
	horizontale	H_v	0	$A - B$	$A - B$
horizontale	verticale	V_h	0	$A - B$	$A - B$
	horizontale	H_h	i_2	$A - B$	$i_2 + A - B$

6. La relation de R.S. Krishnan

Krishnan a établi théoriquement dès 1935 (56)(56), et vérifié expérimentalement une relation reliant les trois facteurs de dépolarisation de la lumière diffusée, uniquement valable pour un milieu symétrique. Nous entendons par milieu symétrique un milieu pour lequel le centre d'une sphère de grandeur quelconque est centre de symétrie et n'importe quel plan passant par ce centre est plan de symétrie.

En appliquant à la diffusion de la lumière par les solutions colloïdales le principe de réciprocité que Rayleigh a établi (23) et qui n'est autre que le principe du retour inverse de la lumière, Krishnan (55) a obtenu la relation suivante :

$$H_v = V_h \quad (\text{III.42})$$

d'où, compte tenu des définitions de ρ_u , ρ_v et ρ_h , nous pouvons

relier les trois facteurs de dépolarisation :

$$\rho_u = \frac{1 + 1/\rho_h}{1 + 1/\rho_v} \quad (\text{III.43})$$

Dans le cas de la diffusion de la lumière à 90° par des petites particules anisotropes, $\rho_h = 1$ (III.23), et nous retrouvons la relation (III.24) :

$$\rho_u = \frac{2\rho_v}{1 + \rho_v} \quad (\text{III.44})$$

Tableau récapitulatif des composantes de la lumière diffusée et des facteurs de dépolarisation en fonction des différents types de particules envisagés - $\theta = 90^\circ$.

Type de particule (indice quelconque)	H_v	V_v	H_h	V_h	ρ_u	ρ_v	ρ_h
petite et isotrope	0	+	0	0	0	0	0
grande et isotrope	0	+	+	0	+	0	0
petite et anisotrope	+(a)	+	+	+(a)	+	+	1(b)
grande et anisotrope	+(a)	+	+	+(a)	+	+	+

(a) $H_v = V_h$ (théorème de réciprocité)

(b) $H_h = V_h$ car $\rho_h = \frac{V_h}{H_h} = 1$

Rappelons que les grandeurs ρ_v , ρ_h et ρ_u sont accessibles à l'expérience.

Dans les chapitres suivants, nous envisagerons les possibilités de calculs, à partir de la théorie de Mie, du facteur de dépolarisation ρ_u et ceci plus spécialement pour des hydrosols de sélénium car ceux-ci entrent dans la catégorie des particules grandes et isotropes. Finalement, nous comparerons ces calculs théoriques avec des résultats expérimentaux.

DEUXIEME PARTIE : APPLICATION THEORIQUE

IV. APPLICATIONS DE LA THEORIE DE MIE

1. Indice de réfraction complexe

Comme nous l'avons vu, la propagation des ondes électromagnétiques de fréquence angulaire ω dans un milieu homogène de conductivité σ , de constante diélectrique ϵ et de perméabilité magnétique 1, peut être caractérisée par l'indice de réfraction complexe :

$$m = \sqrt{\epsilon - \frac{4\pi i \sigma}{\omega}} \quad (\text{IV.1})$$

Si l'on pose :

$$m = n - i.k \quad (\text{IV.2})$$

on trouve :

$$n^2 - k^2 = \epsilon \quad (\text{IV.3})$$

$$2 n k = \frac{4 \pi \sigma}{\omega} \quad (\text{IV.4})$$

A partir de ces relations, on peut exprimer n et k en fonction de ϵ , σ et ω .

Les amplitudes des champs électrique et magnétique d'une onde se propageant dans la direction z sont proportionnelles à :

$$e^{i\nu^*(ct - mz)} = e^{i\omega t - im\nu^*z} \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{où } \nu^* = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$$

ν^* est, rappelons-le, le nombre d'onde et exprime le nombre de

pulsations compris dans 1 cm le long de la direction de propagation. Ainsi le vecteur de Poynting déterminant l'intensité des ondes est proportionnel à :

$$e^{-4\pi kz/\lambda} = e^{-\gamma z} \quad (\text{IV.6})$$

La grandeur $\gamma = 4\pi k/\lambda$ est le coefficient d'extinction. Ses dimensions sont exprimées en cm^{-1} . Les constantes ξ et σ dépendent de ω et ne tendent vers leur valeur statique que pour de très basses fréquences hors du domaine visible. Il convient donc d'effectuer des mesures pour chaque fréquence considérée.

De telles mesures ont été effectuées pour différentes matières à de nombreuses longueurs d'ondes (1).

Envisageons maintenant le cas du sélénium. Pour des longueurs d'ondes inférieures à $630 \text{ m}\mu$, le sélénium a un indice de réfraction complexe, tandis qu'aux longueurs d'ondes supérieures, il est parfaitement incolore (57). Vu le domaine de longueur d'onde relativement restreint du point de vue expérimental où le sélénium est incolore, nous ne pouvons utiliser les méthodes de calcul de la théorie de Mie propres aux colloïdes incolores. Il nous reste à connaître, pour appliquer la théorie de Mie à une substance d'indice de réfraction complexe, les valeurs précises de l'indice de réfraction du sélénium en fonction de la longueur d'onde. Cet indice a tout d'abord été mesuré par différents auteurs comme Wood (58), Meir (59), et Foersterling (60). Ils ont préparé leurs échantillons par refroidissement accéléré du sélénium fondu, par réduction chimique, par dépôt électrolytique, par pulvérisation cathodique, etc.... Ces procédés entraînent souvent des erreurs à cause des impuretés qui peuvent s'introduire dans la couche déposée et à cause des variations d'épaisseur d'un point à un autre (les mesures de transmission dépendent de n, k et de l'épaisseur d) et à cause des lacunes qui peuvent exister entre les agrégats de matière, etc.... De plus, les auteurs précités ont fait leurs mesures à quelques longueurs d'ondes inférieures à $600 \text{ m}\mu$. Ils n'ont donc pas

constaté la transparence du sélénium aux grandes longueurs d'ondes.

La concordance entre les résultats des divers auteurs est assez mauvaise, et il est souvent impossible de tracer une courbe continue pour les valeurs qu'ils obtiennent.

Par contre, Koehler, Odencrantz et White (57) ont repris tout le problème avec soin.

Leurs films de sélénium sont préparés par évaporation thermique du sélénium, sous une pression inférieure à $2 \cdot 10^{-5}$ mm de Hg pour éviter toute contamination. La vitesse de dépôt est de $120 \text{ m}\mu$ par minute. Pour obtenir des films d'épaisseur uniforme, ils ont fait tourner le support en quartz optiquement plat à une distance de 50 cm de la source pour régulariser le dépôt. Par diffraction électronique, on obtient des anneaux larges et diffus, ce qui indique que les films sont amorphes. Un examen au microscope électronique révèle une structure poreuse pour les films d'épaisseur inférieure à $100 \text{ m}\mu$. Toutes les mesures ont donc été faites sur des films d'épaisseur supérieure à $100 \text{ m}\mu$. Les grandeurs mesurées sont la transmittance pour des longueurs d'ondes comprises entre 240 et $800 \text{ m}\mu$, la réflectance entre 240 et $2600 \text{ m}\mu$. Les auteurs ont d'abord déterminé l'indice de réfraction dans la région non absorbante à l'aide de films dont l'épaisseur est comprise entre 200 et $1000 \text{ m}\mu$. Dans la région colorée, les mesures ont été réalisées sur des films de 100 à $200 \text{ m}\mu$ d'épaisseur.

La théorie électromagnétique (48) fournit une équation qui exprime la diminution d'intensité d'une onde plane lors de son passage d'un milieu diélectrique semi-infini à un milieu absorbant semi-infini. L'intensité transmise est proportionnelle à la distance d parcourue par l'onde plane :

$$T = T_0 e^{-4\pi kd/\lambda} \quad (\text{IV.7})$$

où T_0 est la valeur de T lorsque $d = 0$ et k la partie imaginaire de l'indice de réfraction du milieu absorbant.

L'équation (IV.7) n'est valable pour le montage expérimental du film de sélénium schématisé par la figure IV.1 que si l'épaisseur

du film est suffisamment grande pour que la transmission de la lumière soit réduite jusqu'à une valeur inférieure à 0,03 et ceci afin d'éviter les réflexions multiples qui peuvent se produire aux interfaces. Les mesures de T permettent la détermination de k grâce à une transformation de l'équation (IV.7) :

$$k = 0,1832 \lambda (\log T_0 - \log T)/d \quad (\text{IV.8})$$

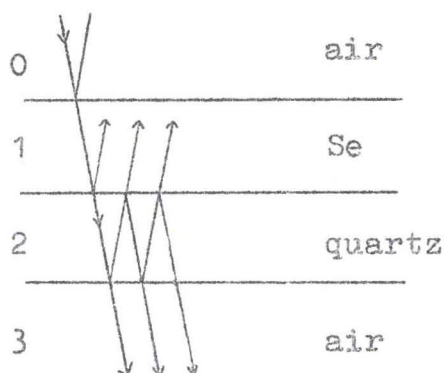


Fig. IV.1

Schéma du montage expérimental pour la détermination de l'indice de réfraction

Les mesures de la réflexion normale permettent, connaissant k, de calculer n. En effet, la théorie électromagnétique nous fournit l'équation suivante pour une réflexion normale sur une surface plane comprise entre un diélectrique semi-infini et un milieu absorbant semi-infini :

$$R = \frac{(1 - n)^2 + k^2}{(1 + n)^2 + k^2} \quad (\text{IV.9})$$

d'où nous tirons :

$$n = \frac{1 + R}{1 - R} \pm \left[\frac{1 + R^2}{1 - R^2} - (1 - k^2) \right]^{1/2} \quad (\text{IV.10})$$

R représente le coefficient de réflexion à l'interface 0-1 et n

et k les constantes optiques du milieu 1 (dans notre cas : le sélénium). Les valeurs de n qui ont été obtenues par interférométrie pour des longueurs d'ondes supérieures à $630 \text{ m}\mu$ dictent le choix du signe + dans l'équation (IV.10).

Les valeurs de m de Koehler et al., tout en étant compatibles avec les valeurs publiées précédemment, sont toutefois beaucoup plus précises et plus continues. C'est pourquoi nous les avons choisies pour les introduire dans le calcul des équations de Mie qui nous permettront de déterminer l'intensité de la lumière diffusée, du facteur de dépolarisation et des facteurs d'efficacité en fonction des dimensions des particules de sélénium. Une étude critique de ce problème a d'ailleurs déjà été effectuée au laboratoire (61). La méthode de calcul proprement dite fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

2. Méthode générale de calcul à l'aide de la théorie de Mie

Il convient tout d'abord de rappeler une règle primordiale : si la sphère est en suspension dans un milieu d'indice de réfraction réel n_0 différent de 1, la valeur de l'indice de réfraction à utiliser dans toutes les relations établies aux Chapitres I et II est la valeur de m divisée par n_0 ; de même, on doit employer la longueur d'onde λ de la lumière dans le milieu environnant la particule et non dans le vide pour calculer $\alpha = 2\pi a/\lambda$.

Si l'on veut appliquer d'une manière rigoureuse la théorie de Mie, les calculs se feront suivant le schéma suivant :

$$\left. \begin{array}{l} \alpha \\ m \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \psi_n \\ \varphi_n \end{array} \right. \text{ et leurs dérivées } \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} a_n \\ b_n \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} S_1(\theta), i_1 \\ S_2(\theta), i_2 \end{array} \right. \begin{array}{l} \rho(\theta), Q_{\text{abs.}}, Q_{\text{ext.}}, Q_{\text{diff.}} \\ \end{array} \quad (\text{IV.11})$$

Le calcul des fonctions de Riccati-Bessel ψ_n et φ_n à partir des valeurs de α et de m posent un problème car il n'existe pas de tables de ces fonctions pour des arguments complexes. Leur calcul

peut être résolu soit par leurs développements en série, soit par des formules de récurrence (52) (53). Le développement en série peut être étendu au calcul des coefficients de Mie a_n et b_n et aux facteurs d'efficacité Q . Toutefois, ceci n'est pratiquement réalisable que pour des $\alpha < 0,6$. E. Schoenberg et B. Jung (64) (65), de même que C. Schalen (66) ont appliqué ces développements en série pour des particules de platine, de fer, de cuivre, de nickel, d'argent, d'or, de zinc, de magnésium, d'aluminium, de sodium et de potassium, et ceci pour plusieurs longueurs d'onde du spectre visible.

Mais lorsque l'on veut calculer les facteurs d'efficacité pour des particules dont les α sont plus grands que 0,6 et tel sera notre cas, il est plus aisé d'utiliser les formules de récurrence.

3. Revue des calculs effectués à ce jour

Toutes les publications de calculs rigoureux de la théorie de Mie effectuées jusqu'à présent sont reprises, dans l'ordre chronologique, dans le tableau IV.1.

4. Méthode de calcul adoptée et résultats

La diffusion de la lumière par une particule résulte de l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec celle-ci. Cette diffusion sera donc entièrement déterminée si nous connaissons :

1°) la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique tombant sur la particule :

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{m_2} \quad (\text{IV.12})$$

m_2 est l'indice de réfraction réel ^{du milieu environnant la particule} ou complexe de la particule par rapport au vide.

λ_0 est la longueur d'onde dans le vide.

Tableau IV.1.

Réf	Auteurs	Indice de réfraction (1)	Elément	$\lambda^{(1)}$	$\alpha^{(1)(2)}$	Grandeurs calculées	Présentation
49	Mie 1908	$n=0,28-1,30$ $k=1,27-2,65$	Au ds H ₂ O	420-650 m μ	$\alpha(20)1,41$ m μ (a)	K/2	Tableau graphique
67	Müller 1911	$n=0,20-0,453$ $k=1,10-6,40$	Ag ds H ₂ O	350-800 m μ	0-1,58	a ₁	Tableau graphique
68	Schirmann 1918		Au ds H ₂ O Au ds Air Hg ds Air	450-650 m μ 500-650 m μ 350-650 m μ	0,74-1,1 0,81-1,3 0,81-1,9	a, b, l $\theta=0-180$	Tableau graphique
69	Senftleben Benedict 1919	$1,95-0,66$ i	C	491 m	1,12	l	Tableau graphique
70	Feick 1925	$n=0,16-0,33$ $k=2,46-4,42$	Ag	420-750 m μ	0,2-2	K	Tableau graphique
71	Gribnau 1936	$n=2,9$ $k=0,13-0,66$	Se	420-650 m μ	0-180 m μ (D)	K	Tableau graphique
72	Ryde 1946	valeur de Saxton	H ₂ O	1-10 cm	petit	K	Tableau graphique
73	Schalen 1939 1945 1945	$n=1,16-1,70$ $k=1,27-1,84$ $n=1,36-1,74$ $k=2,30-3,80$	Fe Ni	395-668 m μ 395-668 m μ	0-3,98 0-2,39	K K	Tableau Tableau

Tableau IV.1. (suite 1)

Réf.	Auteurs	Indice de réfraction (1)	Elément	λ (1)	(1)(2)	Grandeurs calculées	Présentation
		$n=0,84-2,62$ $k=2,91-5,08$	Zn	395-668 $m\mu$	0-3,57	K	Tableau
		$n=0,56-1,17$ $k=1,76-3,01$	Cu	395-630 $m\mu$	0-2,39	K	Tableau
		$0,06-1,84$ i $0,05-2,21$ i	Na	435 $m\mu$ 546 $m\mu$	0-2,14 0-1,71	K	Tableau
74	Lowan 1949	$n=3,41-8,90$ $k=0,96-2,85$	H ₂ O ds air	0,3-10 cm	0,1-5	a, b, Q _{ext.}	Tableau
62	Aden 1951	$9,01-0,43$ i	H ₂ O ds air	16,2 cm	0,6-6,0		Graphique
75	Chu 1952	m d'après Saxton	H ₂ O ds air	0,1-1 cm	0,05(0,05)0,5 (0,1)1,5(0,25)5		Tableau
76	Seraphin 1952	$n=1,006-1,487$ $k=1,361-1,7$	Au	250-500 $m\mu$	3-53 $m\mu$ (D)	K	Graphique
77	Kennough Sloan 1952	$n=3,41-8$ $k=0,69-2,85$	H ₂ O ds air	0,28-10 cm	0,1-5	K	Graphique
78	J Johnson Terrel 1955	$n=1,29$ $k=0,064-12,9$	H ₂ O ds air	3,6-13,5 μ	0-25	K	Tableau graphique
		$n=1,14-1,42$ $k=0,01-0,200$	H ₂ O ds air	3,6-13,5 μ	1-17,5	K	Tableau

Tableau IV.1. (suite 2)

Réf.	Auteurs	Indice de réfraction (1)	Elément	λ (1)	α (1)(2)	Grandeurs calculées	Présentation
79	Kerker 1955	1,46-4,30 i	Hg	Visible	0,2-0,5	i, $\theta = 130-140$ 150	Tableau
80	Gleze 1959	n=1,27-1,7 k=1,37-1,84 1,41-4,1 i	Fe Zn	440-668 m μ 508 m μ	0,25-16 1-12	i, $\theta = 0-180$ i, $\theta = 0(10)180$	Tableau Graphique Tableau
81	Chromey 1960	n=0,5(0,25)3 k=0(0,1)1			0,2(0,2)2	Z	Tableau
82	Stull Plass 1960		C	0,4 μ 20 μ	0,075-1,5 0,0015-0,01	K, Q_{diff} K, Q_{diff}	Graphique Graphique
83	Havard 1960		H ₂ O ds air	3,6-13,5 μ	1-15 m μ (a)	Q_{ext} , Q_{abs} i, $\theta = 0(10)180$	Tableau
84	Stephens 1960	n=1,78-9,01 k=0,0024-2,89	H ₂ O ds air glace	0,43-16,23 cm	0,02-40	i, $\theta = 180$	Tableau graphique
85	Herman Battan 1961	1,78-0,0024 i n=2-8,99	Glace H ₂ O ds air	1-10 cm	0,1-500 0-10	a, b, i. $\theta = 180^\circ$ i, $\theta = 180^\circ$	Tableau graphique Graphique
86	Olaf Robock 1961	1,75-0,125 i 2,0-0,25 i			2-26	i, $\theta = 0-180$	Graphique

Tableau IV.1. (suite 3)

Réf.	Auteurs	Indice de réfraction (1)	Élément	λ (1)	α (1)(2)	Grandeurs calculées	Présentation
87	Deirmendjan Clasen Vieze 1961	$n=1,111-1,44$ $k=0,0137-0,4$ $n=1,525$ $k=0,005-0,10$	H ₂ O Silicate	3, 90-16,6 Visible	0,5-20 0,5-7	a, b, S $i, \theta = 0-180^\circ$ $Q_{ext.}, Q_{diff.}$	Graphique
88	Gieze 1961	$1,525-0,0682 i$ $n=1,28-1,70$ $k=1,37-1,84$ $1,27-1,37 i$ $n=1,33$ $k=0-4$	H ₂ O Fe Fe	3,07 μ 441-668 $m\mu$	0,5-25 0,1-7	$i, \theta = 0-180^\circ$	Graphique Graphique
89	Stephens 1961	$n=1,187-1,53$ $k=0,0015-0,5145$	H ₂ O	4-90 μ	0,01-8	$Q_{ext.}, Q_{diff.}$ $Q_{abs.}$	Tableau Graphique
90	Stephens Gerhardt 1961	id.	H ₂ O	5-18 μ	0,05-5,0	$Q_{abs.}$	Tableau Graphique
91	Stephens 1961	id.	H ₂ O	4-90 μ	0,5-5	$Q_{ext.}, Q_{diff.}$ $Q_{abs.}$	Tableau Graphique
92	Herman 1962	$n=1,187-1,480$ $k=0,0015-0,4721$	H ₂ O	4-24 μ	0,1-30	"	Graphique
93	McDonald 1962	$1,9-0,684 i$ $2,0-0,66 i$	C C	436 $m\mu$ 623 $m\mu$	0,2-8 0,2-8	$Q_{ext.}, Q_{diff.}$ $Q_{abs.}, K$	Graphique

Tableau IV.1. (suite 4)

Réf.	Auteurs	Indice de réfraction (1)	Elément	λ (1)	α (1)(2)	Grandeurs calculées	Présentation
94	Adler Johnson 1962	1,45957-0,01897i 1,628-0,01953i	Teflon Lucite	5518-5800 Mc/sec " "	0,2(0,1)5 " "	$i, \theta = 180^\circ$ " "	Graphique Tableau Graphique Tableau
95	Deirmendjian Clasen 1962	1,98511-0,02481i 2,01284-0,03923i 8,18-1,96i	Bakelite H ₂ O	" " "	" " "	" " "	Graphique Tableau Graphique Tableau
		1,26-1,37i 1,51-1,63i	Fe	440 m μ 589 m μ	0,1-7	Q _{diff.}	Tableau
96	Deirmendjian 1963	n=1-1,525 k=0,005-0,472 1,70-1,84i	H ₂ O Fe	3,9-16,6 μ 668 m μ	0,5-20 0,1-7		
		1,55-0,155i 1,55-0,155i	H ₂ O	3,07 μ	1-40		
		1,78-0,0024i 2,20-0,0220i	H ₂ O (glace)	0,2-0,5cm	0,5-40		
97	Deirmendjian 1964	n=2,5604-5,8368 k=0,8947-3,0046 n=1,111-1,52 k=0,0059-0,4	H ₂ O H ₂ O	0,2-2 cm 3,7-16,6 μ	0,5-20	Q _{ext.} , Q _{diff.} i ₁ , i ₂	Graphique

Tableau IV.1. (suite 5)

Réf.	Auteurs	Indice de réfraction (1)	Élément	λ (1)	(1)(2)	Grandeurs calculées	Présentation
98	Bauer 1964	$n=1,213-1,423$ $k=0,0108-0,0768$		$2,7-6,3 \mu$	$5,3-12,4$	$Q_{ext.}, Q_{diff.}$ $Q_{abs.}$	Graphique
99	Plass 1965	$n=1,09-1,77$ $k=10^{-6}-5 \cdot 10^{-4}$	Al_2O_3	$0,5-10 \mu$	$0,1-10 \mu$	"	Tableau graphique
		$n=1,44-1,725$ $k=5 \cdot 10^{-6}-9 \cdot 10^{-4}$	MgO	$0,5-10 \mu$	$0,1-10 \mu$	"	Tableau graphique
100	Bauer Carlson 1964	$n=1,17-1,77$ $k=10^{-6}-5 \cdot 10^{-4}$	Al_2O_3	$0,5-10 \mu$	$0,544-12,6$ ($\bar{\alpha}$)	$Q_{diff.}, i$	Graphique
		$n=1,665-1,725$ $k=5 \cdot 10^{-6}-10^{-3}$	MgO	$0,5-8 \mu$	$0,682-10,9$ ($\bar{\alpha}$)		
101	Krasecille 1965	Graphiques $n=0-10$ $k=0-30$	C, N, Al. Pt	$0,25-4 \mu$	$0,05-1,00 \mu$ (a)	$C_{ext.}, C_{diff.}$ $C_{abs.}$	Graphique
102	Irvine	$n=1,20-1,50$ $k=2-5$			0-30	$Q_{ext.}$	Graphique
103	Plass 1965	$n=1,575-1,83$ $k=1,8 \cdot 10^{-7}-3,9 \cdot 10^{-3}$	Al_2O_3	$0,5-6 \mu$	$0,1-10 \mu$ (a)	$Q_{ext.}, Q_{abs.}$	Graphique
104	Plass 1966	$n=1,01-2$ $k=10^{-4}-10$			0-28	$Q_{abs.}, Q_{diff.}$ $Q_{ext.}$	Graphique

Tableau IV.1. (suite 6)

Réf.	Auteurs	Indice de réfraction (1)	Elément	λ (1)	α (1)(2)	Grandeurs calculées	Présentation
105	Dauchot Wattillon 1967	$n=1,881-3,051$ $k=0-1,285$ valeurs de Koelher (57)	Sélénium	240-1100 $m\mu$	0(20)500 $m\mu(D)$	K	Graphique

(1) Lorsqu'il y a plus de deux valeurs d'indice de réfraction, les parties réelles(n) et les parties imaginaires (k) sont données séparément.

Seules les valeurs extrêmes de n, k, λ et α sont inscrites.

(2) Lorsqu'il s'agit du rayon (a) du diamètre (D) ou de la valeur moyenne de α ($\bar{\alpha}$), le symbole est pris entre parenthèse.

- 2°) les dimensions de la particule. Nous considérons le cas d'une particule sphérique. La dimension considérée sera donc le rayon a de la particule ou le diamètre D .
- 3°) les propriétés physiques de la particule vis-à-vis d'un champ électromagnétique, propriétés qui nous sont données par l'indice de réfraction :

$$m = \frac{m_1}{m_2} = n - i k \quad (\text{IV.13})$$

m_1 est l'indice de réfraction réel ou complexe de la particule par rapport au vide.

Pour les raisons exposées précédemment, nous avons choisi comme valeur de l'indice de réfraction complexe du sélénium les valeurs publiées par W.F. Koehler et al. en 1959 (105).

Le calcul de a_n et b_n formulé en (II.119) et (II.120) exige le calcul des fonctions de Riccati-Bessel :

$$\Psi_n(z) = z j_n(z) = \left(\frac{\pi z}{2}\right)^{1/2} J_{n+\frac{1}{2}}(z) = S_n(z) \quad (\text{IV.14})$$

$$\chi_n(z) = -z n_n(z) = -\left(\frac{\pi z}{2}\right)^{1/2} N_{n+\frac{1}{2}}(z) = C_n(z) \quad (\text{IV.15})$$

$$\mathfrak{Y}_n(z) = z h_n^{(2)}(z) = -\left(\frac{\pi z}{2}\right)^{1/2} H_{n+\frac{1}{2}}^{(2)}(z) \quad (\text{IV.16})$$

$$\Psi_n'(z) = \frac{\partial \Psi_n}{\partial z} \quad \mathfrak{Y}_n'(z) = \frac{\partial \mathfrak{Y}_n}{\partial z} \quad (\text{IV.17})$$

Les relations de récurrence permettant d'obtenir $\Psi_n(z)$ et $\mathfrak{Y}_n(z)$ sont (63) :

$$z \cdot \Psi_n = (2n - 1) \Psi_{n-1} - z \cdot \Psi_{n-2} \quad (\text{IV.18})$$

$$z \cdot \mathfrak{Y}_n = (2n - 1) \mathfrak{Y}_{n-1} - z \cdot \mathfrak{Y}_{n-2} \quad (\text{IV.19})$$

$$\text{avec } \Psi_0(z) = \sin z \quad (\text{IV.20})$$

$$z \cdot \Psi_1(z) = \sin z - z \cos z \quad (\text{IV.21})$$

$$\mathfrak{Y}_0(z) = \sin z + i \cos z \quad (\text{IV.22})$$

$$z \cdot \mathfrak{Y}_1(z) = \sin z - z \cos z + i (\cos z + z \sin z) \quad (\text{IV.23})$$

Les relations de récurrence pour les fonctions dérivées s'obtiennent à partir de :

$$\frac{\Psi_n'(z)}{\Psi_n(z)} = \frac{\Psi_{n-1}(z)}{\Psi_n(z)} - \frac{n}{z} \quad (\text{IV.24})$$

$$\frac{\mathfrak{Y}_n'(z)}{\mathfrak{Y}_n(z)} = \frac{\mathfrak{Y}_{n-1}(z)}{\mathfrak{Y}_n(z)} - \frac{n}{z} \quad (\text{IV.25})$$

d'où, on a :

$$z \cdot \Psi_n'(z) = -n \cdot \Psi_n(z) + z \cdot \Psi_{n-1}(z) \quad (\text{IV.26})$$

$$z \cdot \mathfrak{Y}_n'(z) = -n \cdot \mathfrak{Y}_n(z) + z \cdot \mathfrak{Y}_{n-1}(z) \quad (\text{IV.27})$$

Nous avons ainsi tous les éléments nous permettant de calculer a_n et b_n . Le calcul a été programmé pour l'ordinateur I.B.M. 7040 du Laboratoire de Calcul de l'Université, en utilisant un nombre d'opérations partielles tel que les quatre conditions suivantes soient simultanément respectées :

$$\begin{aligned}
 \frac{|\operatorname{Re} a_{n+1}|}{\sum_n |\operatorname{Re} a_n|} &< 0,01 \% \\
 \frac{|\operatorname{Im} a_{n+1}|}{\sum_n |\operatorname{Im} a_n|} &< 0,01 \% \\
 \frac{|\operatorname{Re} b_{n+1}|}{\sum_n |\operatorname{Re} b_n|} &< 0,01 \% \\
 \frac{|\operatorname{Im} b_{n+1}|}{\sum_n |\operatorname{Im} b_n|} &< 0,01 \%
 \end{aligned}
 \tag{IV.28}$$

Pour calculer $S_1(\theta)$ et $S_2(\theta)$, nous devons utiliser les valeurs du polynôme de Legendre associé et de sa dérivée, $\pi_2(\cos \theta)$ et $\tau_n(\cos \theta)$ qui nous sont données par les formules de récurrence (63):

$$\pi_n(z) = \frac{(2n-1)}{n-1} \pi_{n-1}(z) z - \frac{n}{n-1} \pi_{n-2}(z) \tag{IV.29}$$

$$\begin{aligned}
 \tau_n(z) = z \left[\pi_n(z) - \pi_{n-2}(z) \right] - (2n-1)(1-z^2)\pi_{n-1}(z) \\
 + \tau_{n-2}(z) \tag{IV.30}
 \end{aligned}$$

avec

$$\begin{aligned}
 \pi_0(z) = 0 & & \tau_0(z) = 0 \\
 \pi_1(z) = 1 & & \tau_1(z) = z
 \end{aligned}$$

A partir de $S_1(\theta)$ et $S_2(\theta)$, nous avons calculé à l'ordinateur $i_1(\theta)$ et $i_2(\theta)$ et le facteur de dépolarisation $\rho(\theta) = i_2(\theta)/i_1(\theta)$. Pour chaque diamètre particulière que nous avons introduit dans les équations de Mie, nous avons calculé les fonctions amplitude $S_1(\theta)$

et $S_2(\theta)$, les fonctions $i_1(\theta)$ et $i_2(\theta)$, les facteurs d'effici-
 Q pour l'extinction, la diffusion et l'absorption et le facteur de
 dépolarisation $\rho_u(\theta)$.

Les figures IV.2 à IV.14 représentent les grandeurs i_1 , i_2
 et ρ_u en fonction de l'angle de diffusion θ , pour plusieurs
 diamètres D compris entre 120 et 500 $m\mu$, et à une longueur d'onde
 de 546 $m\mu$.

Nous constatons que les valeurs respectives de i_1 et i_2 sont
 plus grandes aux petits angles de diffusion qu'aux grands angles
 de diffusion. Nous retrouvons donc l'assymétrie des diagrammes de
 diffusion des particules grandes devant la longueur d'onde de la
 lumière. D'autre part, les courbes se compliquent à partir de
 220 $m\mu$ de diamètre par l'apparition d'extrema.

Pour ρ_u , nous constatons que pour les petits diamètres,
 nous nous rapprochons de la courbe de ρ_u en fonction de θ que
 nous avons établie pour les particules petites devant la longueur
 d'onde de la lumière incidente (Fig. III.2). D'autre part, le nom-
 bre d'extrema semble augmenter avec le diamètre particulaire.

On remarque que, sauf pour les petites particules, l'étude
 de ρ_u en fonction de θ à une seule longueur d'onde est une méthode
 peu praticable sur le plan expérimental car nous avons des fluc-
 tuations beaucoup trop importantes avec les dimensions particulières.
 Aussi, avons-nous également effectué une série de calculs pour un
 seul angle de diffusion de 90° et pour deux longueurs d'onde, 434
 et 546 $m\mu$, qui seront utilisées lors des mesures expérimentales
 du facteur de dépolarisation.

Les figures IV.15 et IV.16 représentent les facteurs d'effi-
 cience en fonction du diamètre des particules de sélénium.

Nous avons représenté par les figures IV.17 à IV.20 les
 fonctions amplitude en fonction du diamètre particulaire, en iso-
 lant les contributions des ondes partielles électriques et magné-
 tiques. Pour ce faire, il faut évidemment tenir compte du polynôme
 de Legendre associé et de sa dérivée, qui interviennent dans le
 calcul de S_1 et S_2 à partir de a_n et b_n (cf. éq. II.125).

fig IV 2

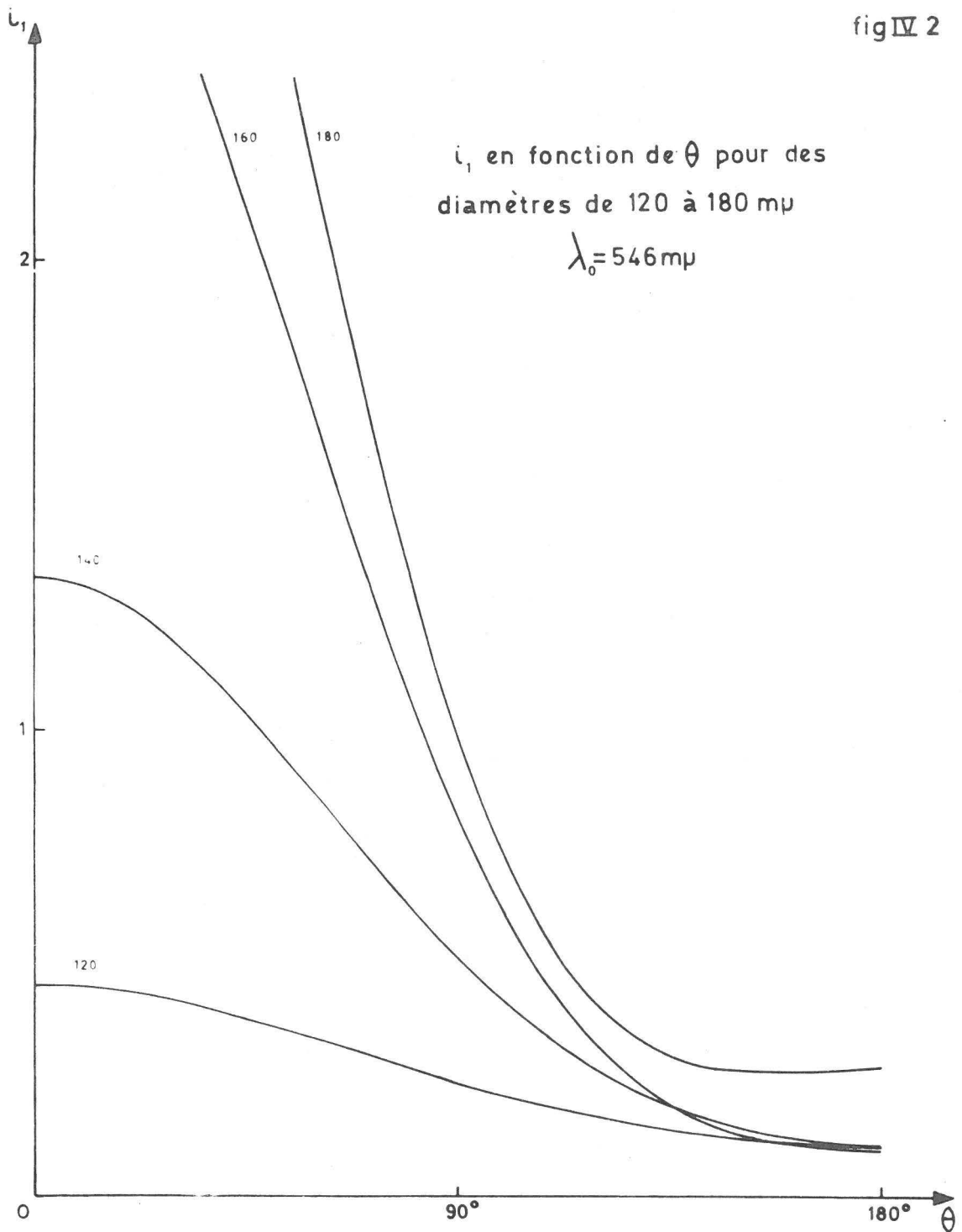


fig IV 3

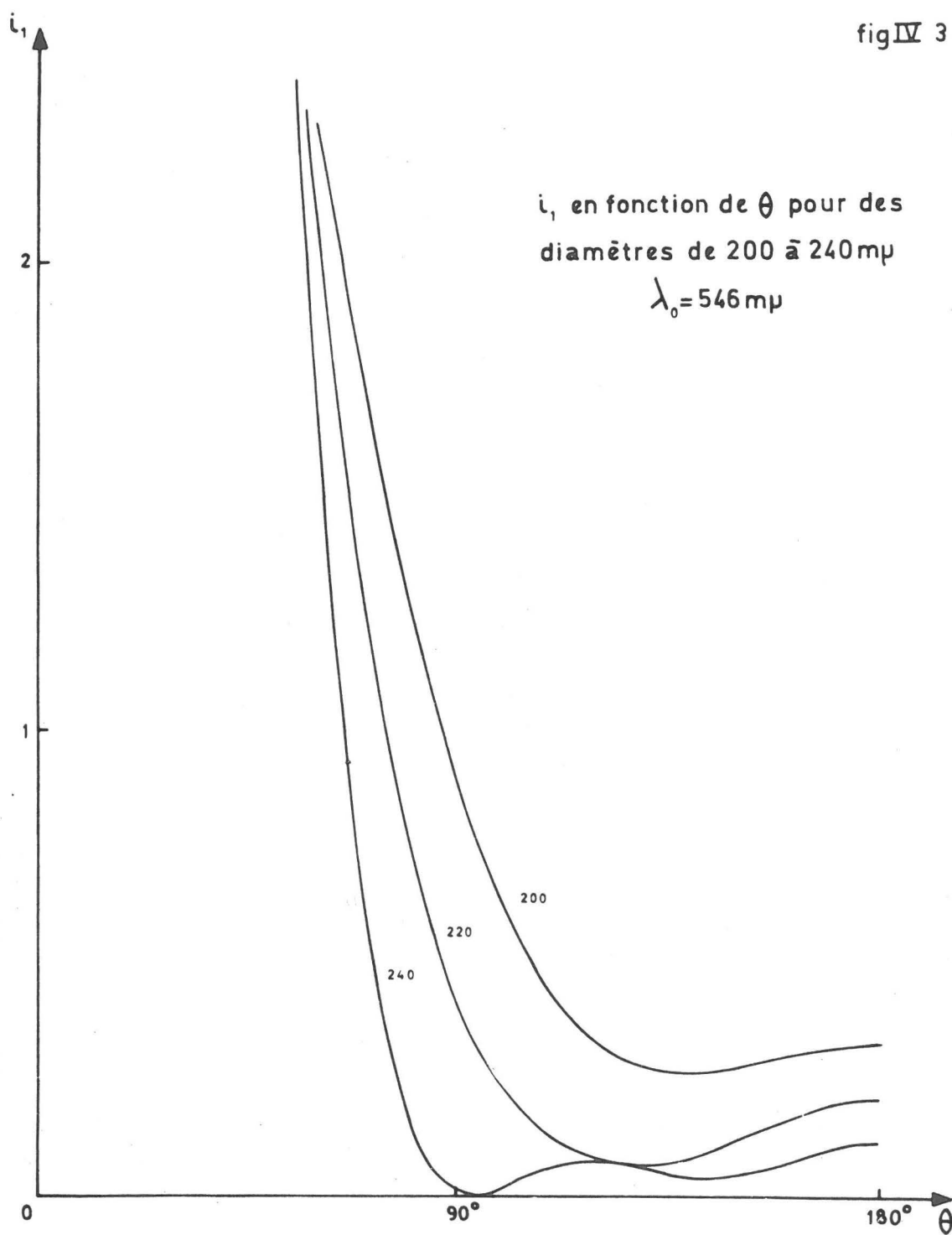


fig IV 4

i_1 en fonction de θ pour des diamètres de 260 à 300 μ

$$\lambda_0 = 546 \mu$$

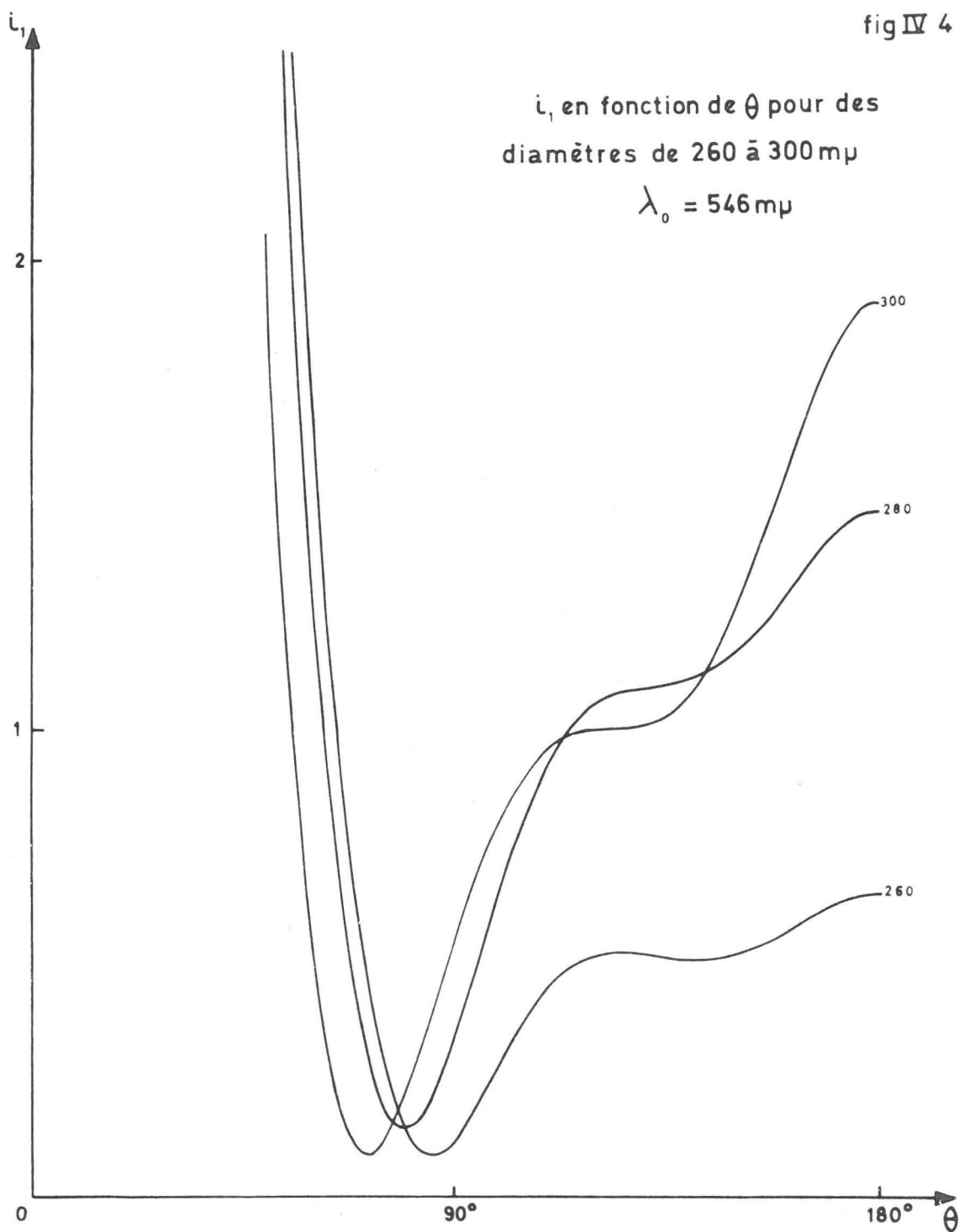


fig IV 5

i_1 en fonction de θ pour
des diamètres de 320 à 380 μ

$$\lambda_0 = 546 \mu$$

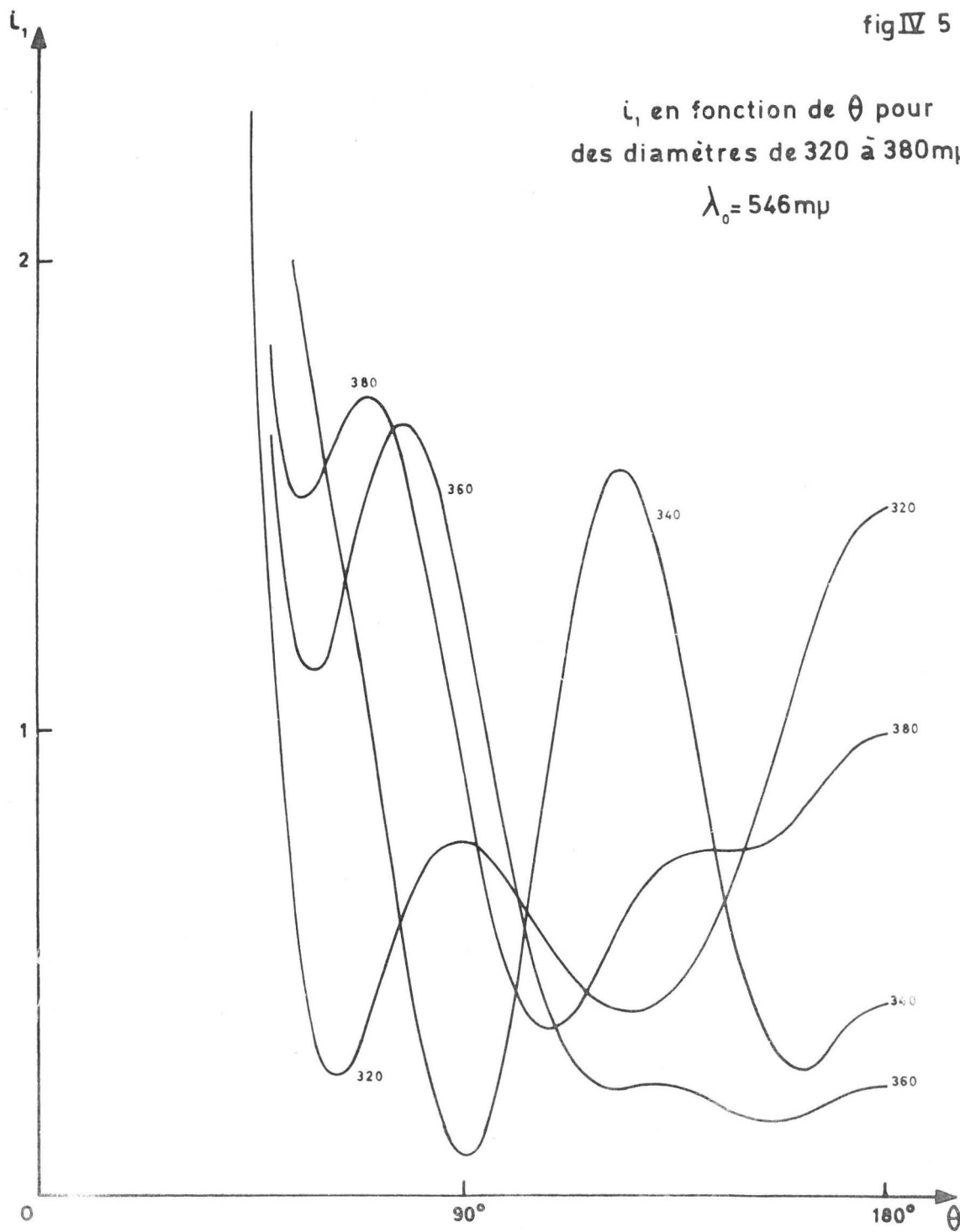


fig IV 6

i_1 en fonction de θ pour des diamètres de 400 à 500 μm

$$\lambda_0 = 546 \mu\text{m}$$

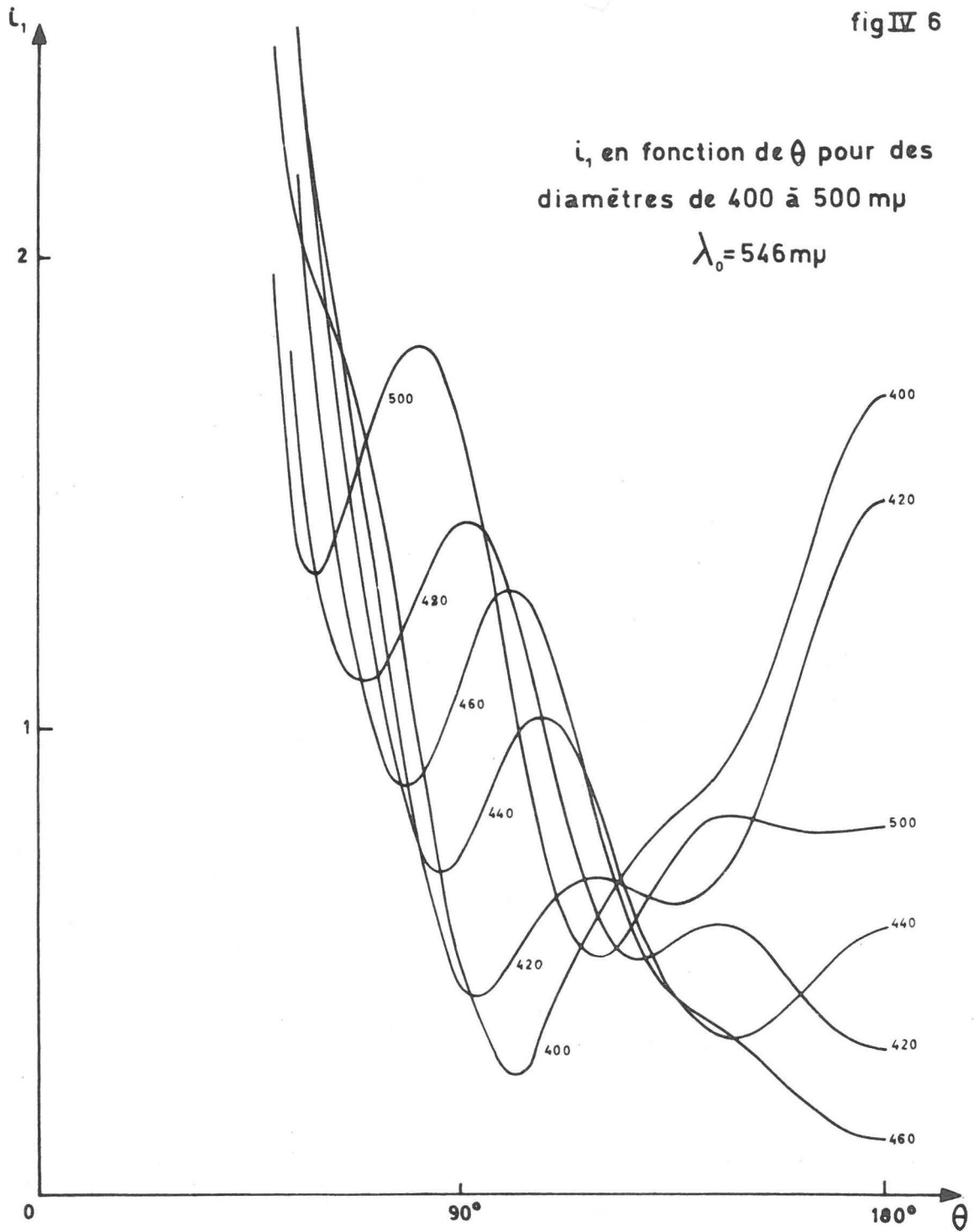


fig IV 7

i_2 en fonction θ pour des diamètres de 120 à 240 μm
 $\lambda_0 = 546 \text{ m}\mu$

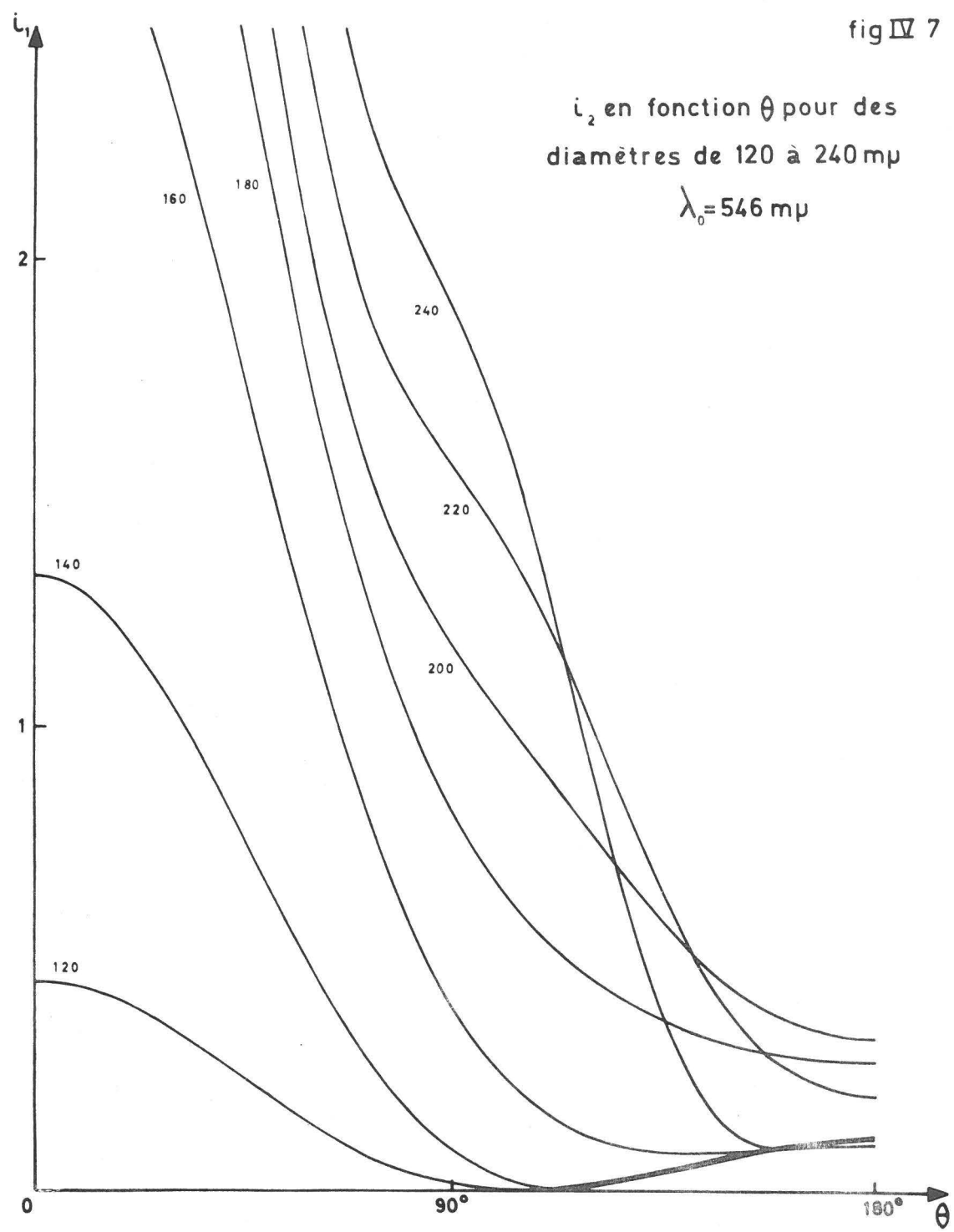


fig IV 8

i_2 en fonction θ pour des
diamètres de 260 à 340 μ
 $\lambda_0 = 546 \mu$

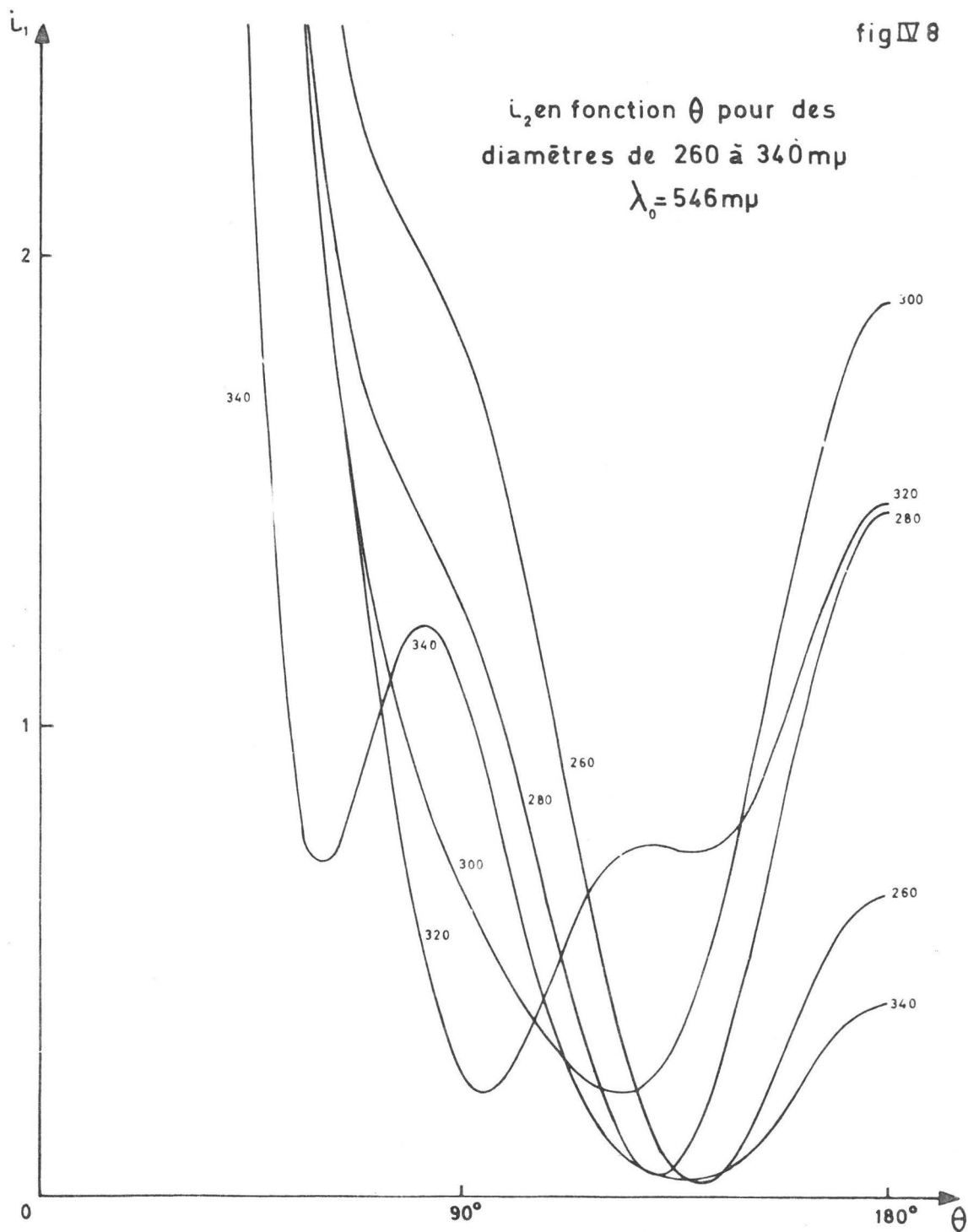


fig IV 9

i_2 en fonction θ pour des diamètres de 360 à 420 μ

$$\lambda_0 = 546 \mu$$

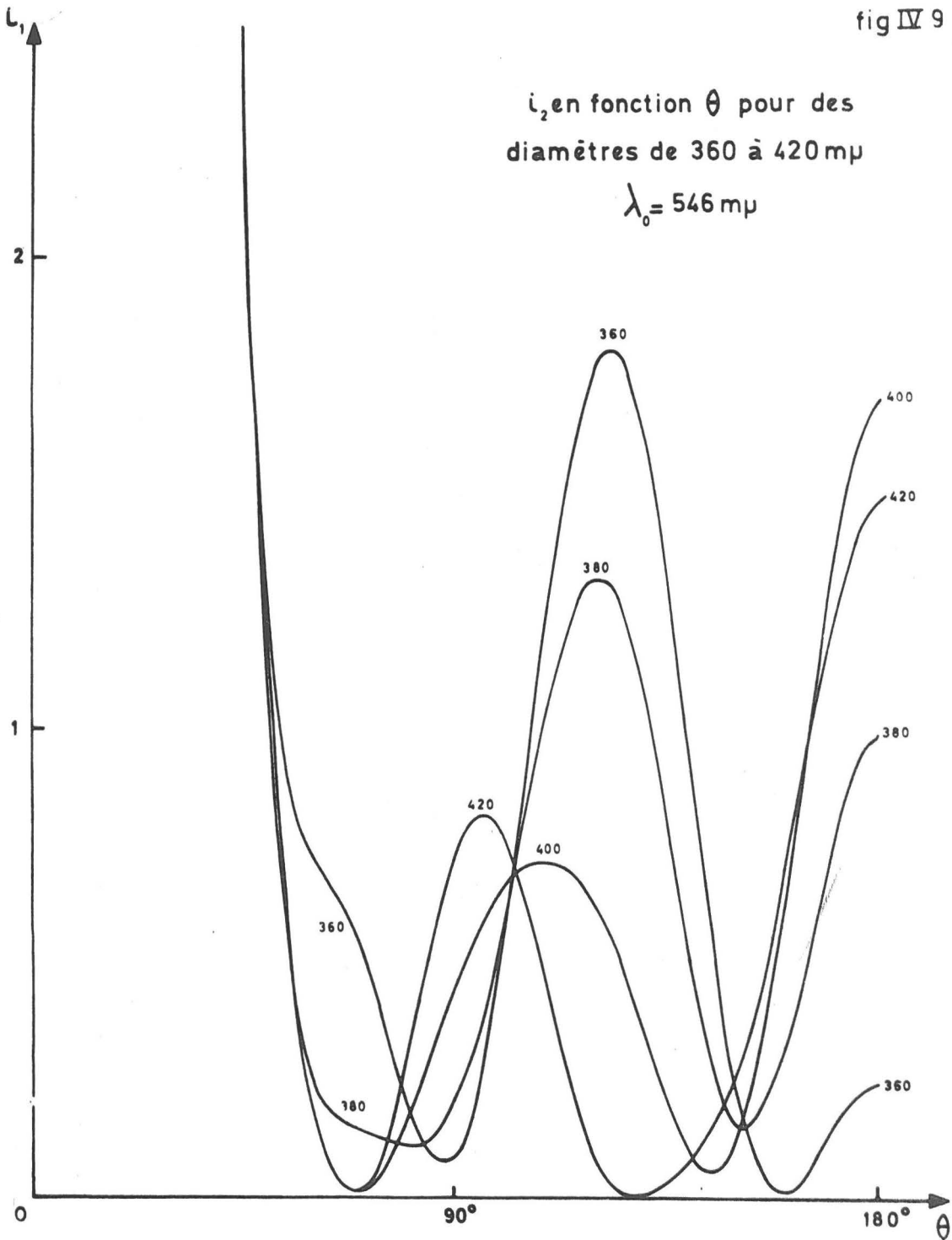


fig IV 10

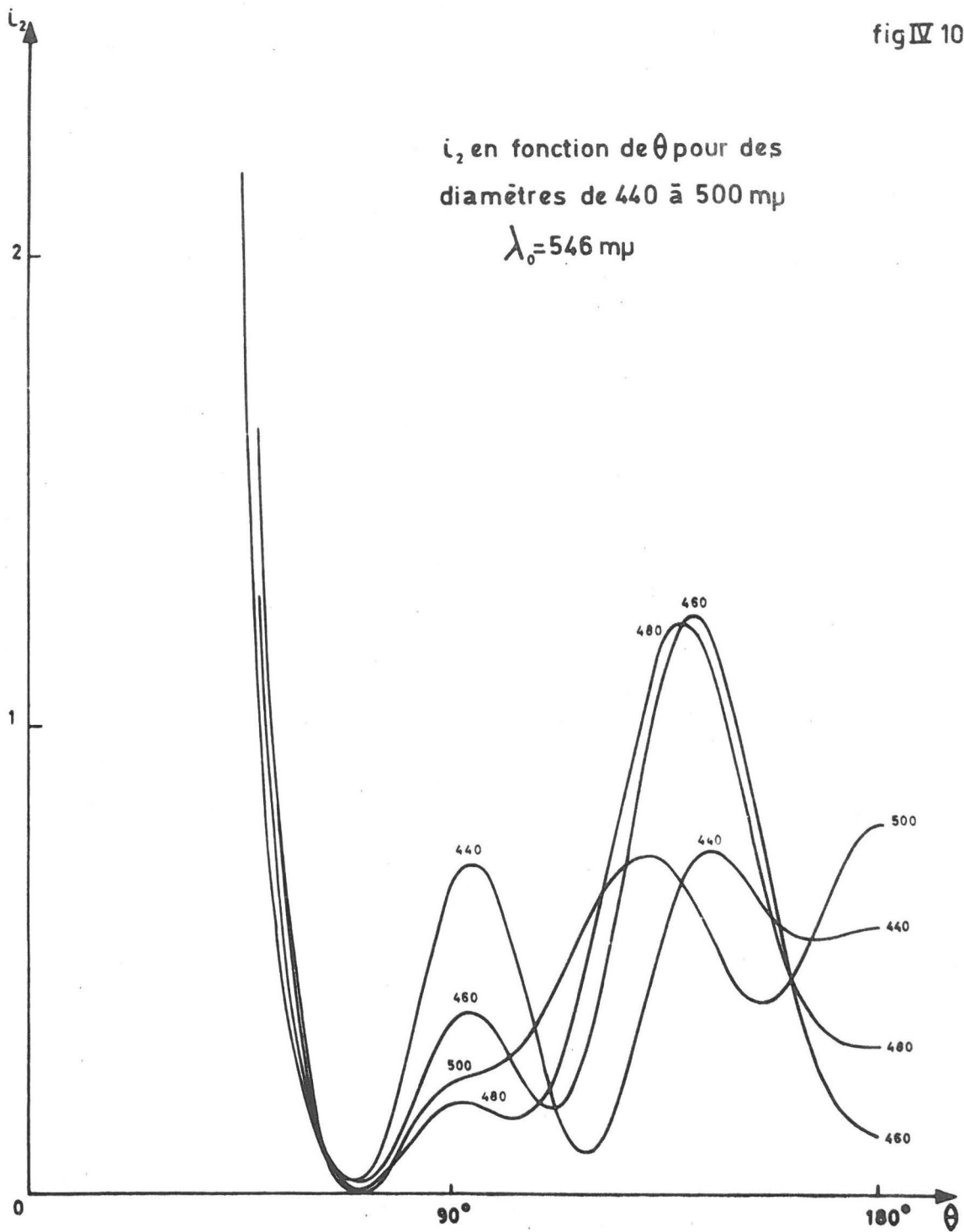
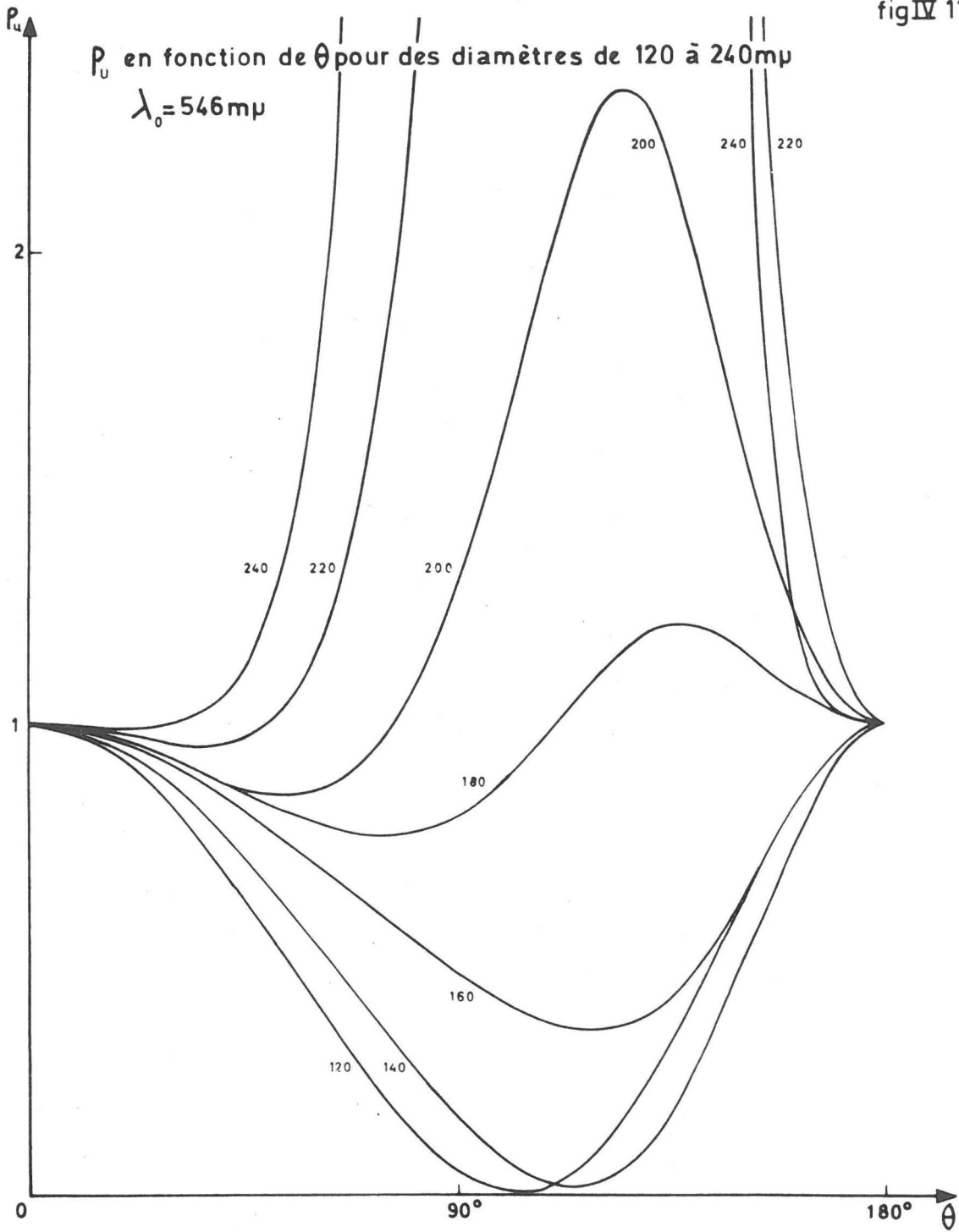


fig IV 11



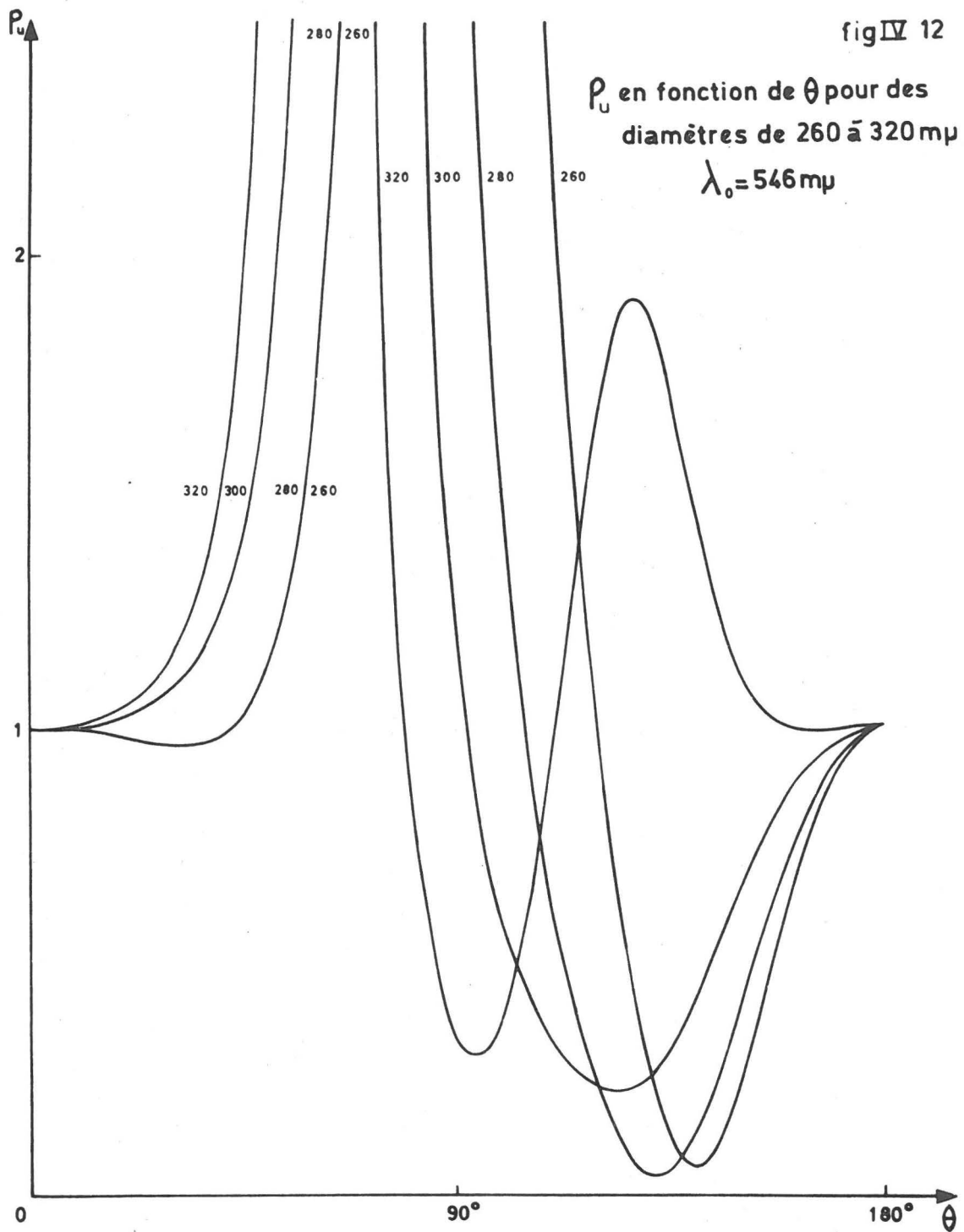


fig IV 13

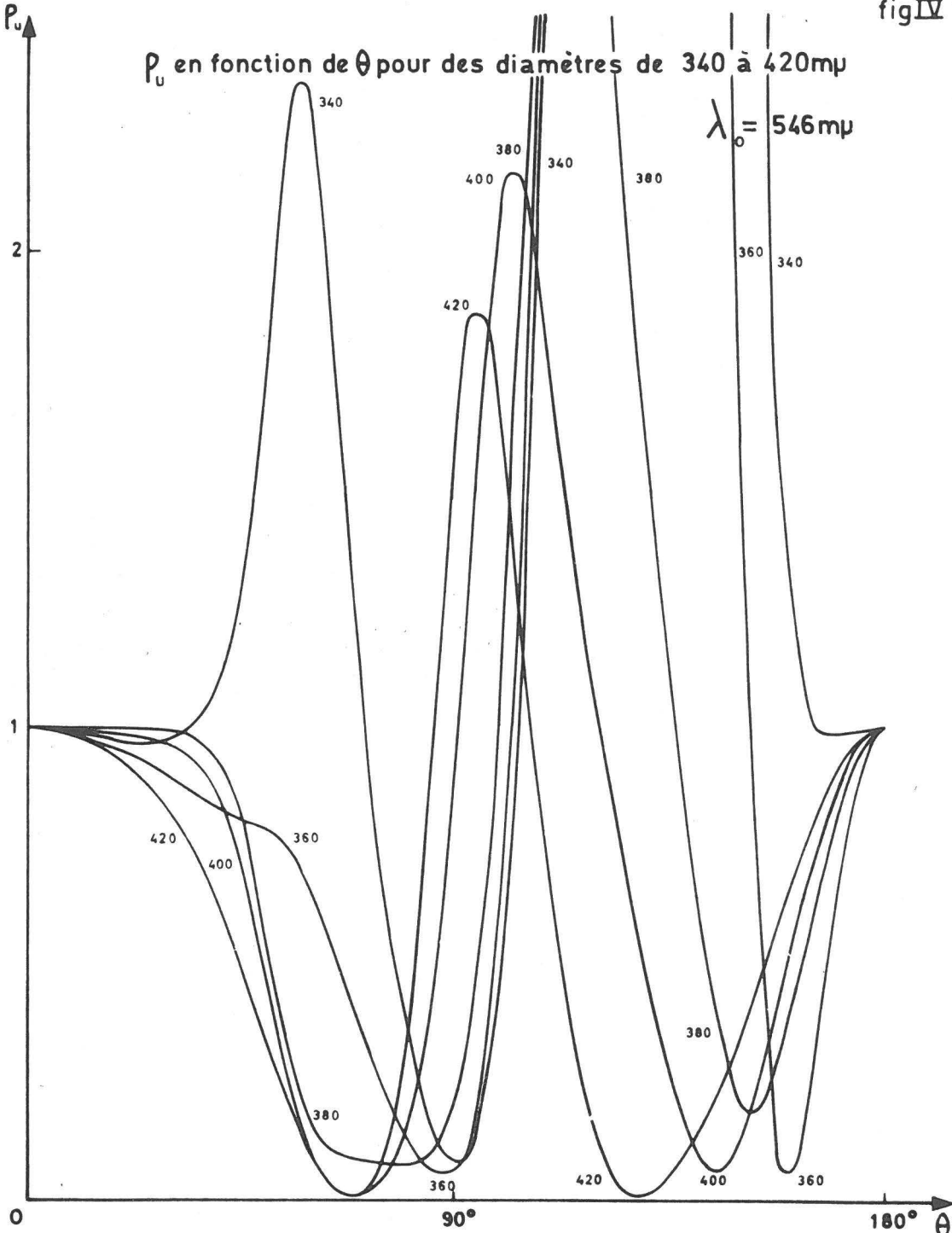


fig IV 14

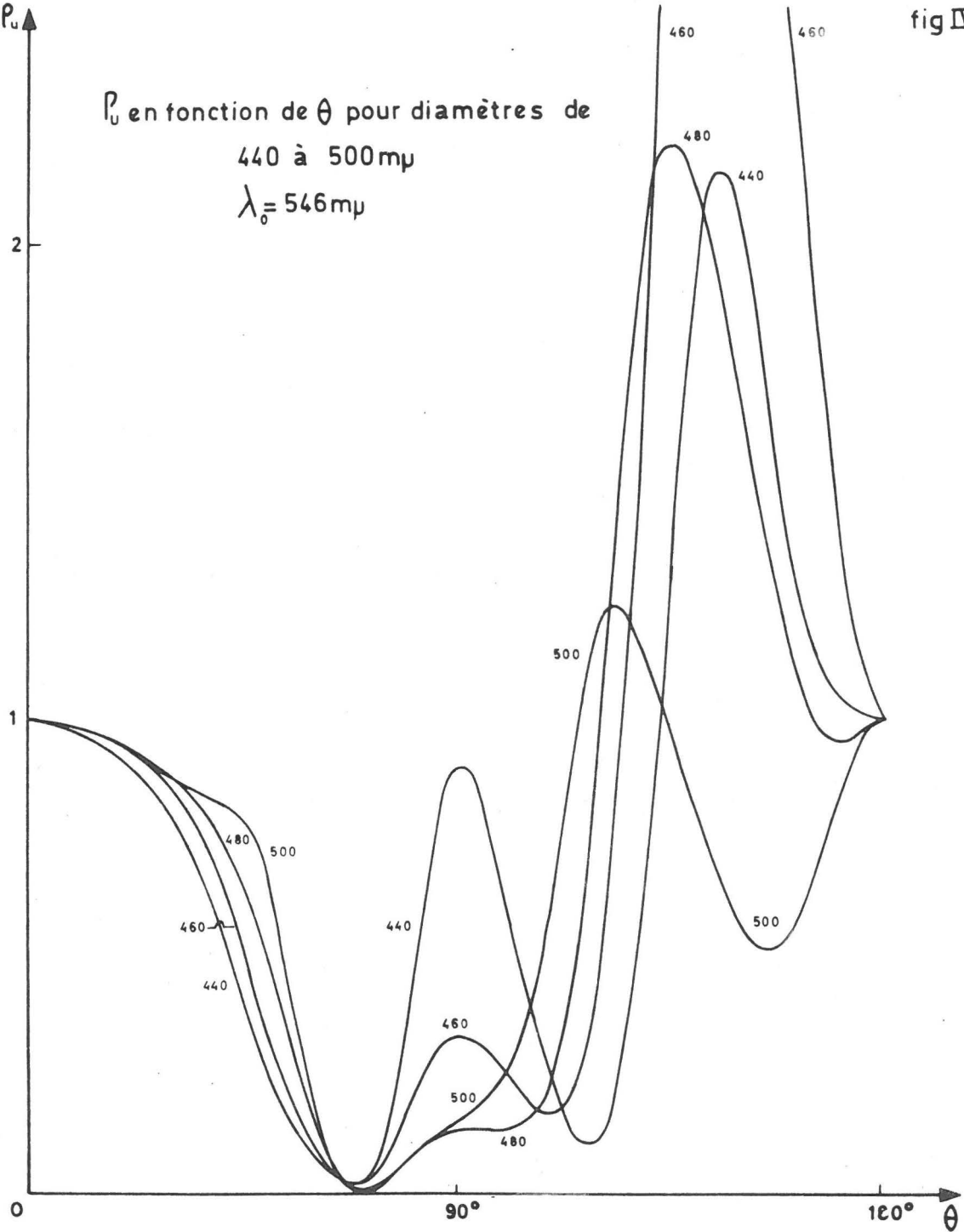


fig IV 15

les facteurs d'efficiences en fonction du
diamètre des particules
 $\lambda_0 = 434 \text{ m}\mu$

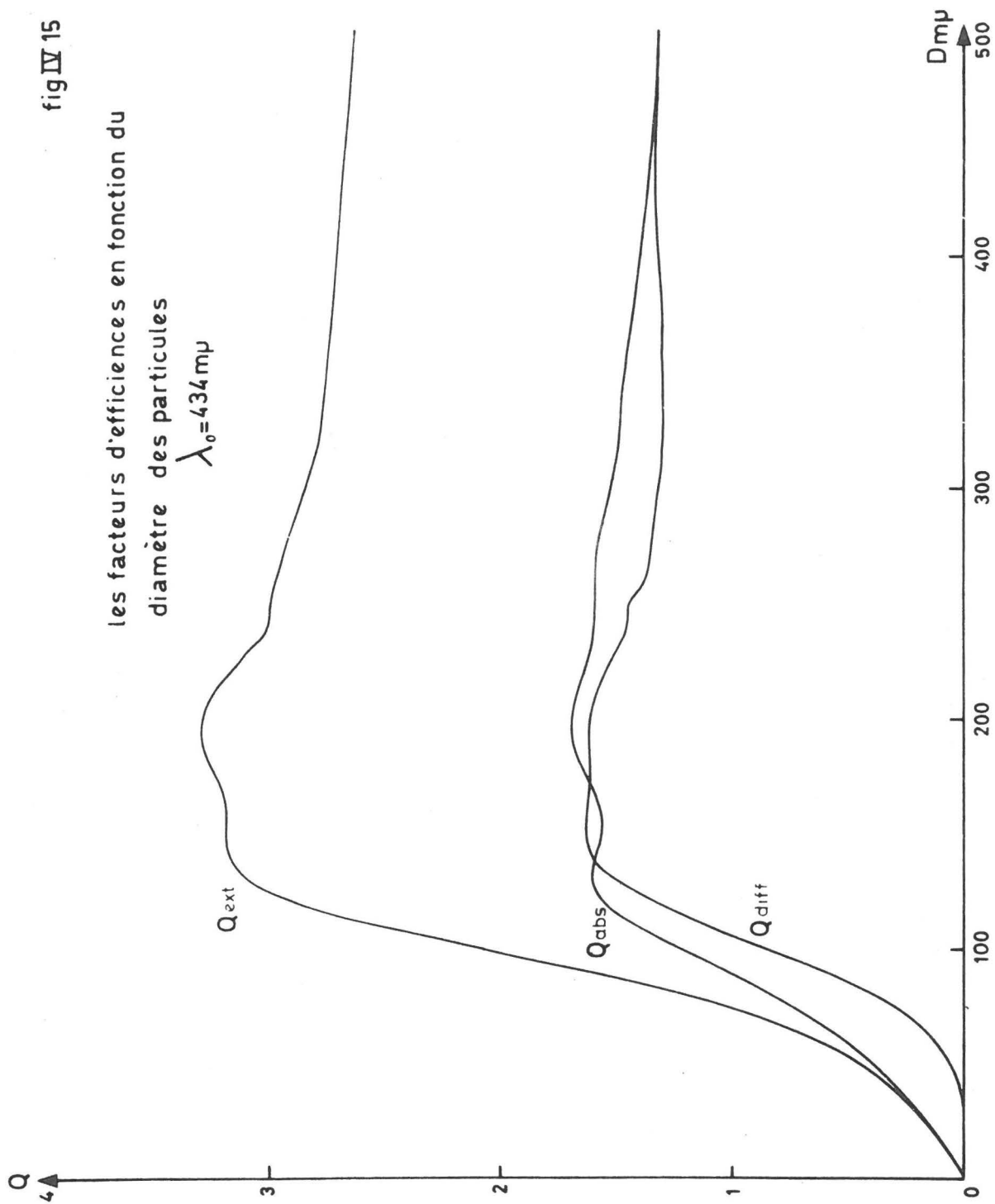


fig IV 16

les facteurs d'efficiences en fonction du
diamètre des particules

$$\lambda_0 = 546 \text{ m}\mu$$

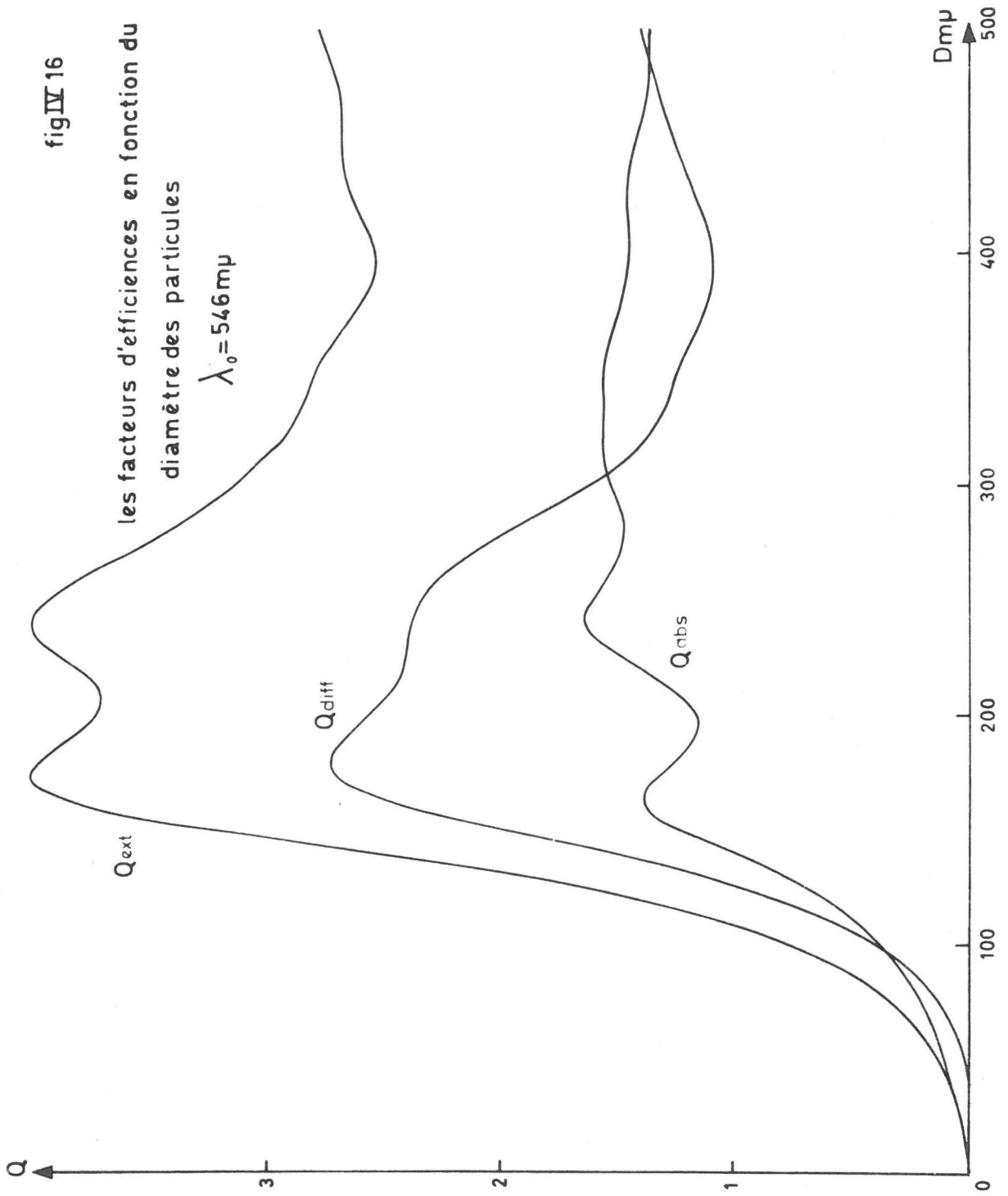


fig IV 17

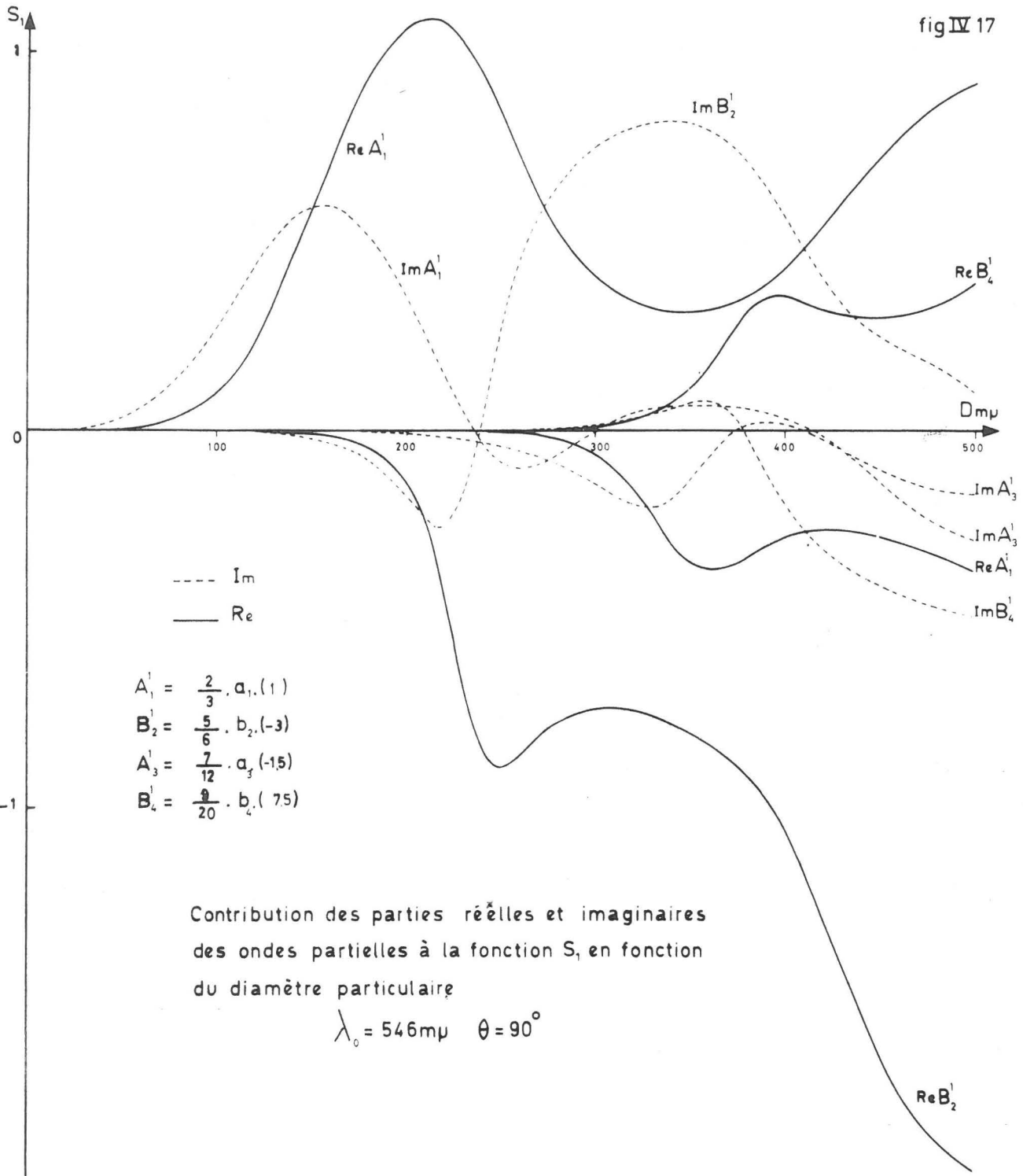


fig IV 18

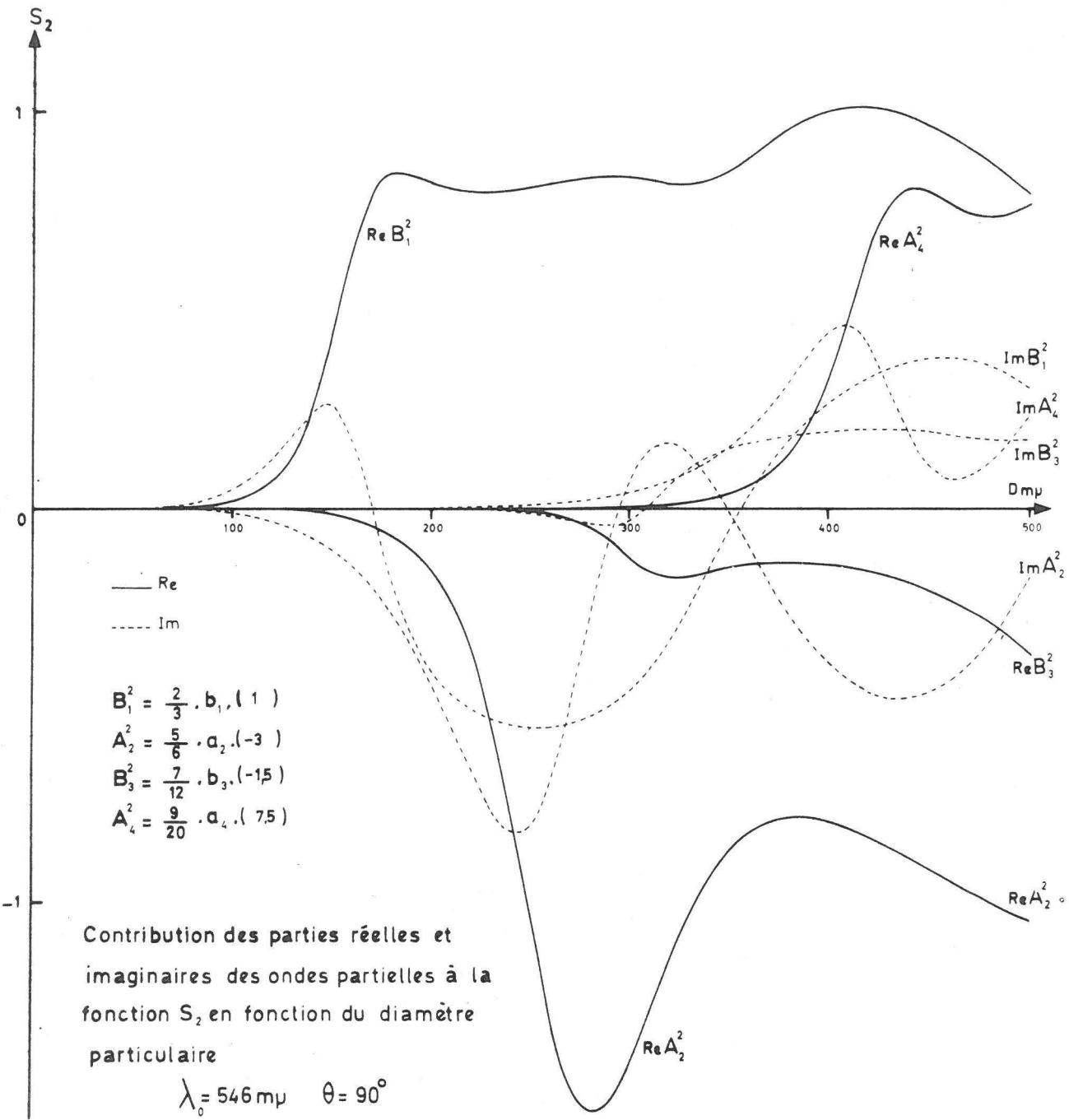
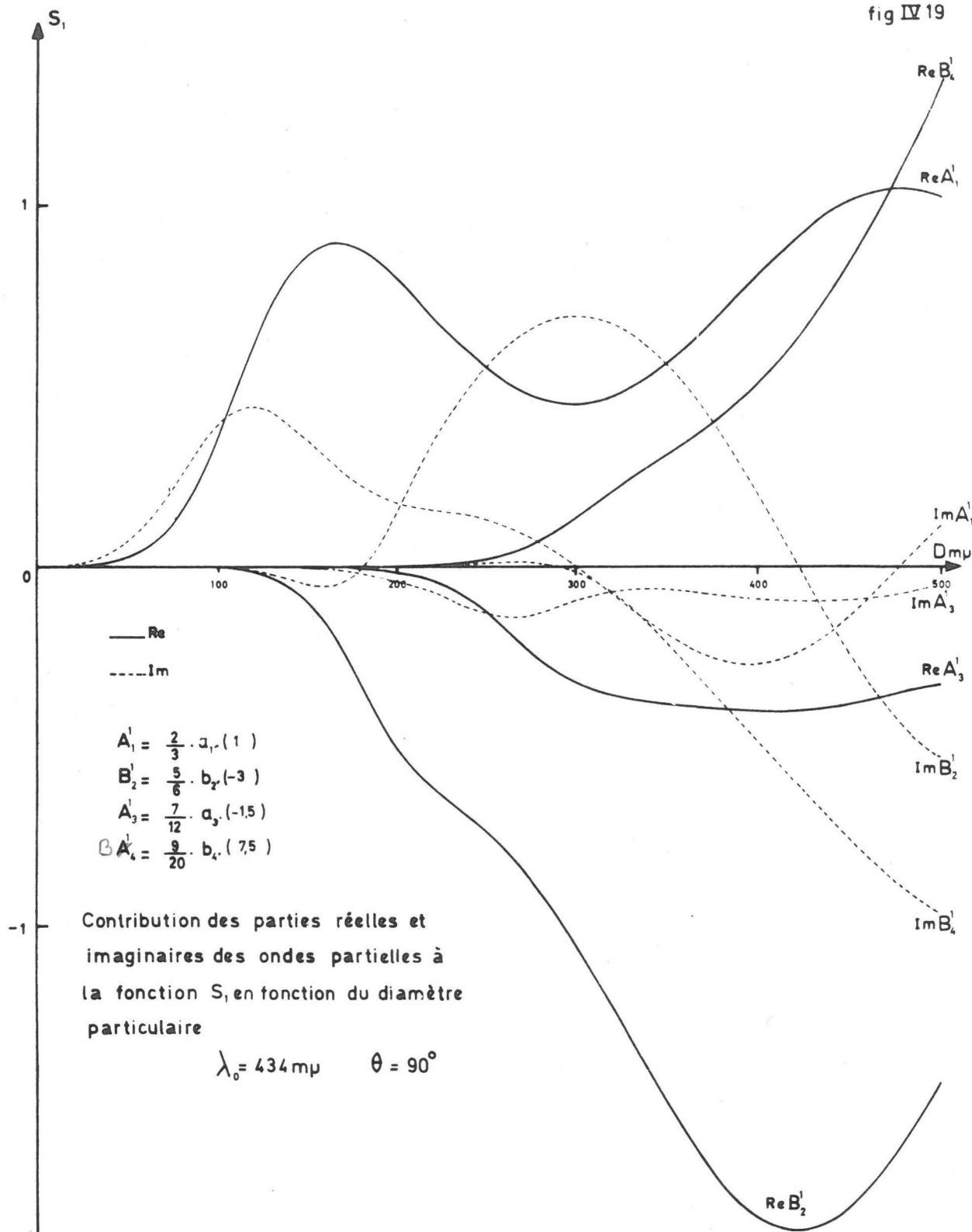
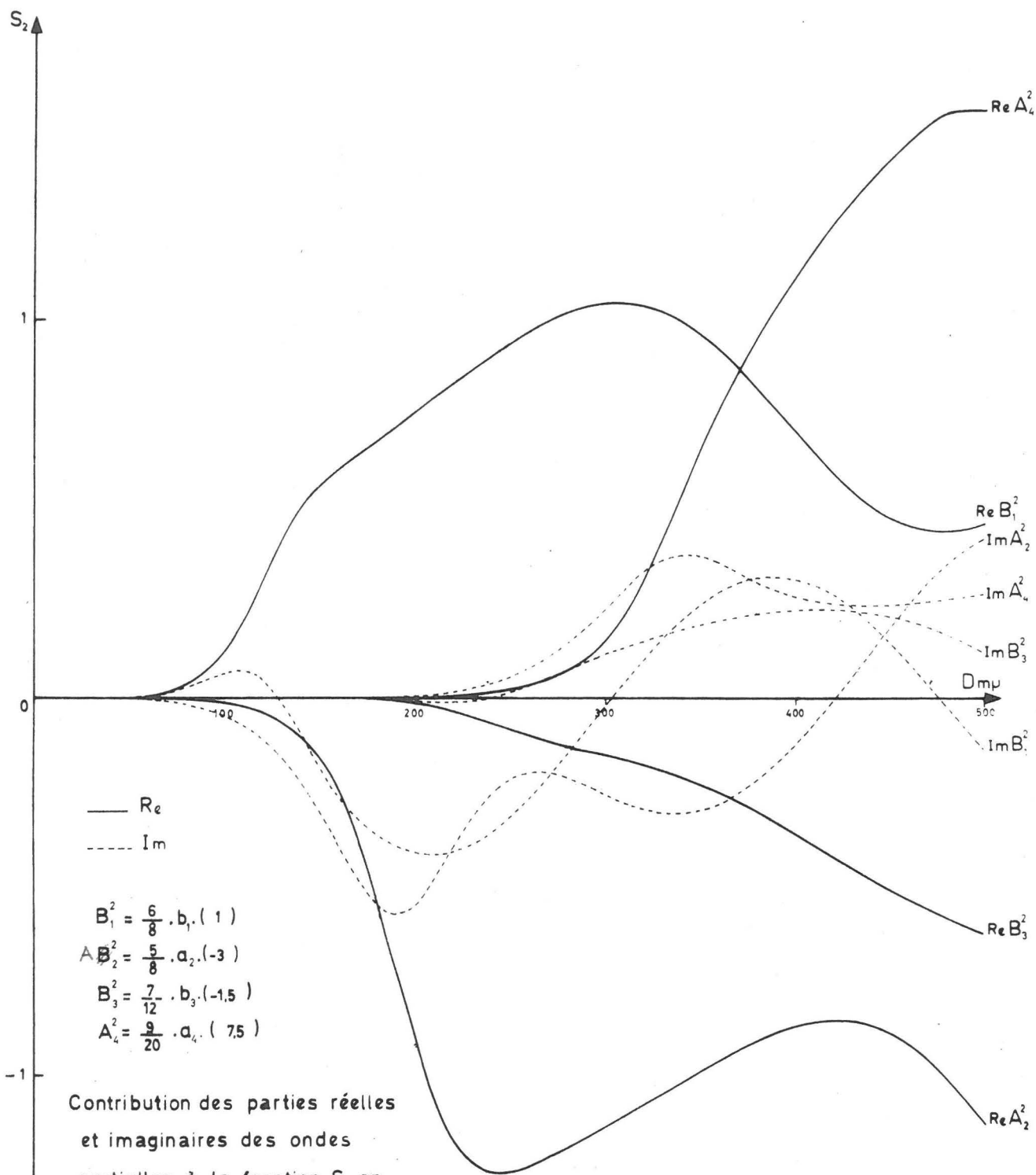


fig IV 19





Contribution des parties réelles
 et imaginaires des ondes
 partielles à la fonction S_2 en
 fonction du diamètre particulaire

$\lambda_0 = 434 \text{ m}\mu \quad \theta = 90^\circ$

Lorsque $\theta = 90^\circ$, le polynôme de Legendre associé et sa dérivée ont la particularité d'être alternativement nuls pour des valeurs croissantes de n . Voici leurs valeurs présentées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2

n	π_n	τ_n
1	1	0
2	0	-3
3	-1,5	0
4	0	7,5
5	1,875	0
6	0	13,125
etc...		

Il y a donc alternativement la contribution de a et de b qui est nulle dans le calcul des fonctions amplitude. Nous pouvons décomposer les deux fonctions amplitude en séparant les contributions des quatre premières ondes partielles :

n	S_1	S_2
1	$\frac{2}{3} a_1(1) + 0$	$0 + \frac{2}{3} b_1(1)$
2	$0 + \frac{5}{6} b_2(-3)$	$\frac{5}{6} a_2(-3) + 0$
3	$\frac{7}{12} a_3(1,5) + 0$	$0 + \frac{7}{12} b_3(-1,5)$
4	$0 + \frac{9}{20} b_4(-7,5)$	$\frac{9}{20} a_4(7,5) + 0$

Nous avons donc représenté sur les figures VI.17 à IV.20 les parties réelles et imaginaires de chaque contribution d'ordre différent jusque et y compris $n = 4$, pour S_1 et S_2 en fonction du diamètre particulaire, ceci pour les deux longueurs d'onde 434 et 546 $m\mu$.

On voit que, pour $\lambda_0 = 546 \text{ m}\mu$, nous n'avons que les contributions des deux premières ondes partielles jusque $180 \text{ m}\mu$ de diamètre pour S_1 et $220 \text{ m}\mu$ pour S_2 . Au delà de ces limites, le phénomène se complique très vite. Pour $\lambda_0 = 434 \text{ m}\mu$, ces limites sont, respectivement pour S_1 et S_2 , 160 et $180 \text{ m}\mu$.

Pour avoir des informations plus complètes, nous devons faire la somme de chaque contribution partielle, ce qui n'est autre que le calcul de S_1 et S_2 . S_1 et S_2 ont été représentés sur les figures IV.21 à IV.24 dans le plan complexe en fonction du diamètre particulaire.

Pour $\lambda_0 = 546 \text{ m}\mu$, nous voyons que S_1 a deux valeurs maxima, pour des diamètres de 184 et $358 \text{ m}\mu$, et deux valeurs minima dont une très faible, pour 243 et $412 \text{ m}\mu$. S_2 présente deux maxima, à des diamètres de 248 et $427 \text{ m}\mu$ et un minimum à $350 \text{ m}\mu$.

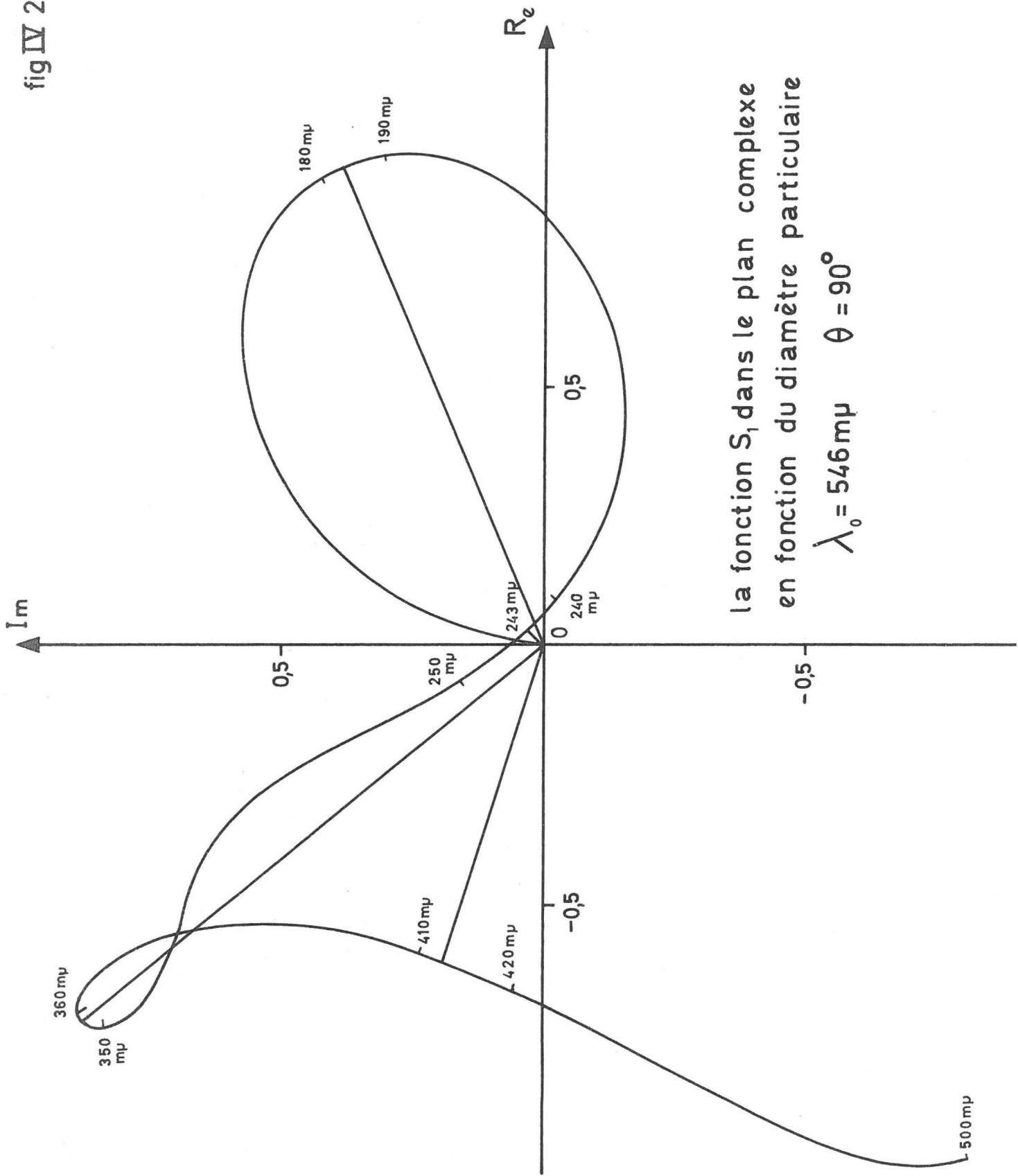
Pour $\lambda_0 = 434 \text{ m}\mu$, S_1 a deux valeurs maxima, pour des diamètres de 143 et $318 \text{ m}\mu$, deux valeurs minima dont une à peine marquée, pour des diamètres de 206 et $342 \text{ m}\mu$; S_2 a deux valeurs maxima pour 197 et $409 \text{ m}\mu$ et une valeur minimum pour $299 \text{ m}\mu$.

Ceci est confirmé lorsque nous portons, pour ces deux longueurs d'ondes i_1 et i_2 en fonction du diamètre particulaire (Fig. IV.25 et IV.26). Rappelons que i_1 et i_2 sont respectivement égaux à $|S_1|^2$ et $|S_2|^2$, et sont proportionnels à l'intensité diffusée à 90° .

A partir de ces figures, étant donné que $\rho_u = i_2/i_1$, nous pouvons prévoir l'allure des courbes de ρ_u en fonction du diamètre particulaire.

En effet, pour $\lambda_0 = 546 \text{ m}\mu$, nous voyons que i_1 est maximum lorsque i_2 est proche d'une valeur minimum, sauf pour le premier maximum de i_1 à $184 \text{ m}\mu$ de diamètre. Dans ce cas-ci, nous aurons un point d'inflexion dans la courbe de ρ_u en fonction du diamètre particulaire. Lorsque i_1 sera minimum, nous aurons donc un maximum pour ρ_u et inversement. Il en est de même pour la deuxième longueur d'onde : $434 \text{ m}\mu$.

fig IV 21



la fonction S_1 dans le plan complexe
 en fonction du diamètre particulière
 $\lambda_0 = 546 \text{ m}\mu \quad \theta = 90^\circ$

fig IV 22

la fonction S_2 dans le plan complexe
en fonction du diamètre particulaire

$$\lambda_0 = 546 \text{ m}\mu \quad \theta = 90^\circ$$

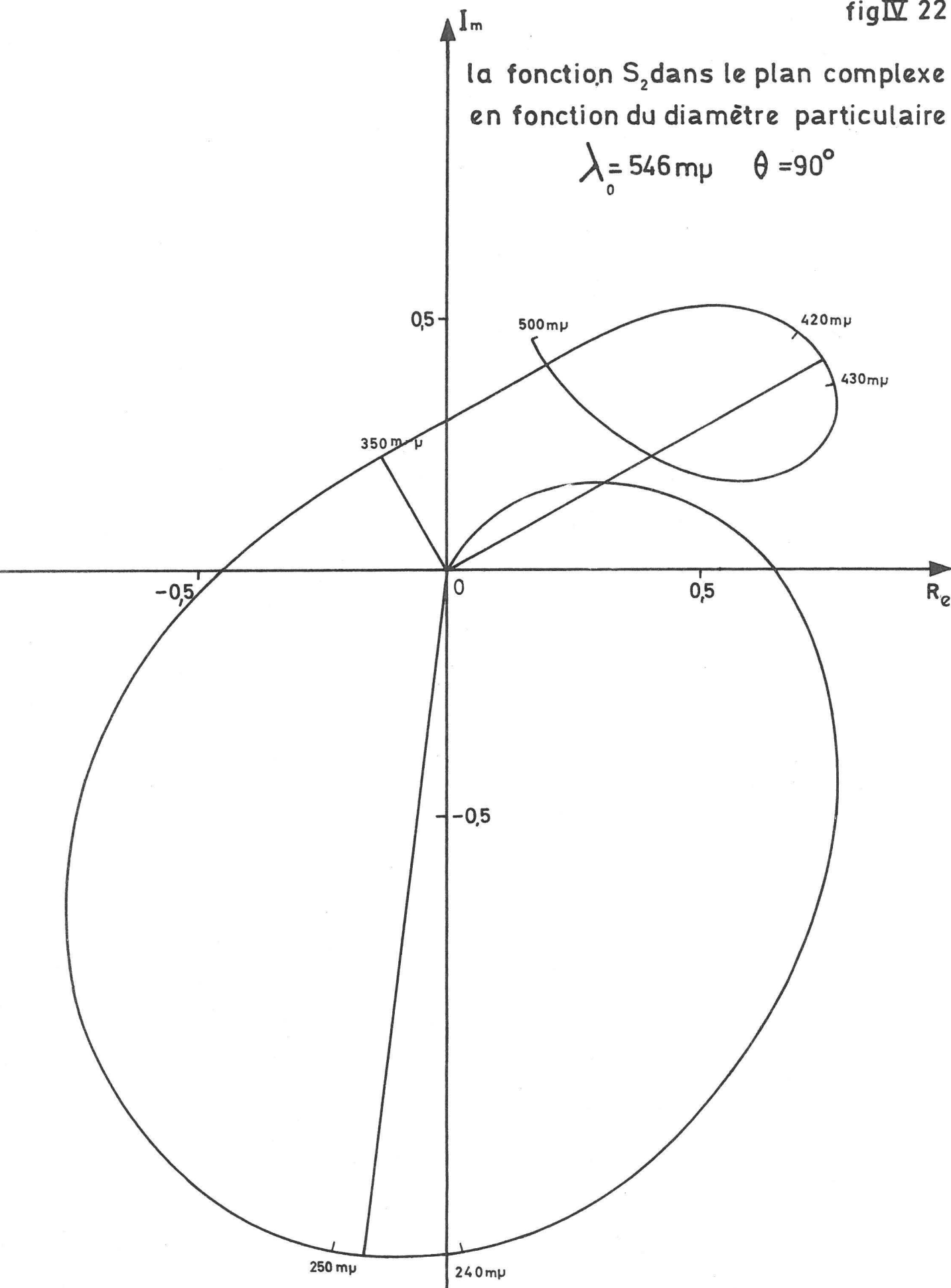


fig IV 23

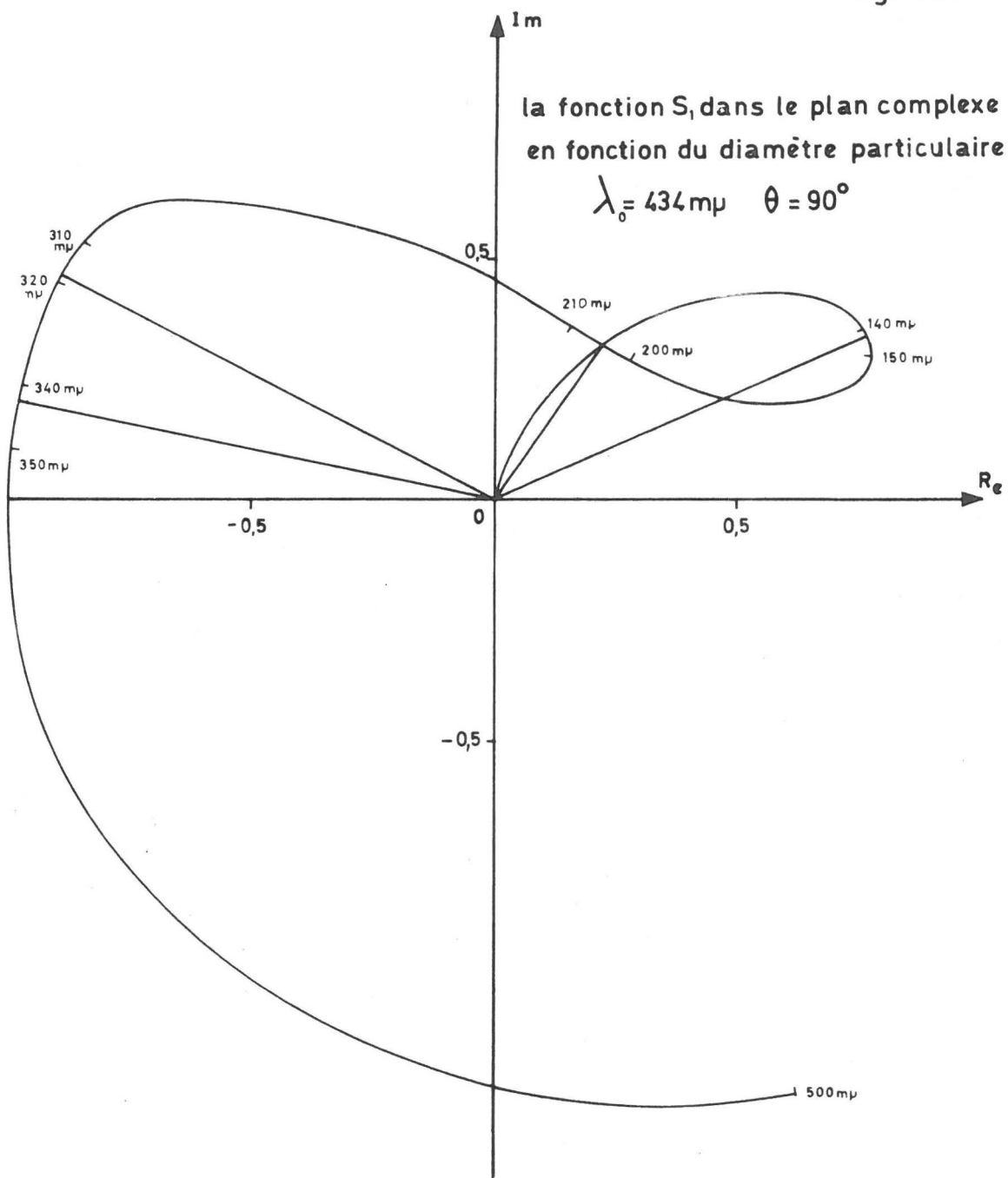
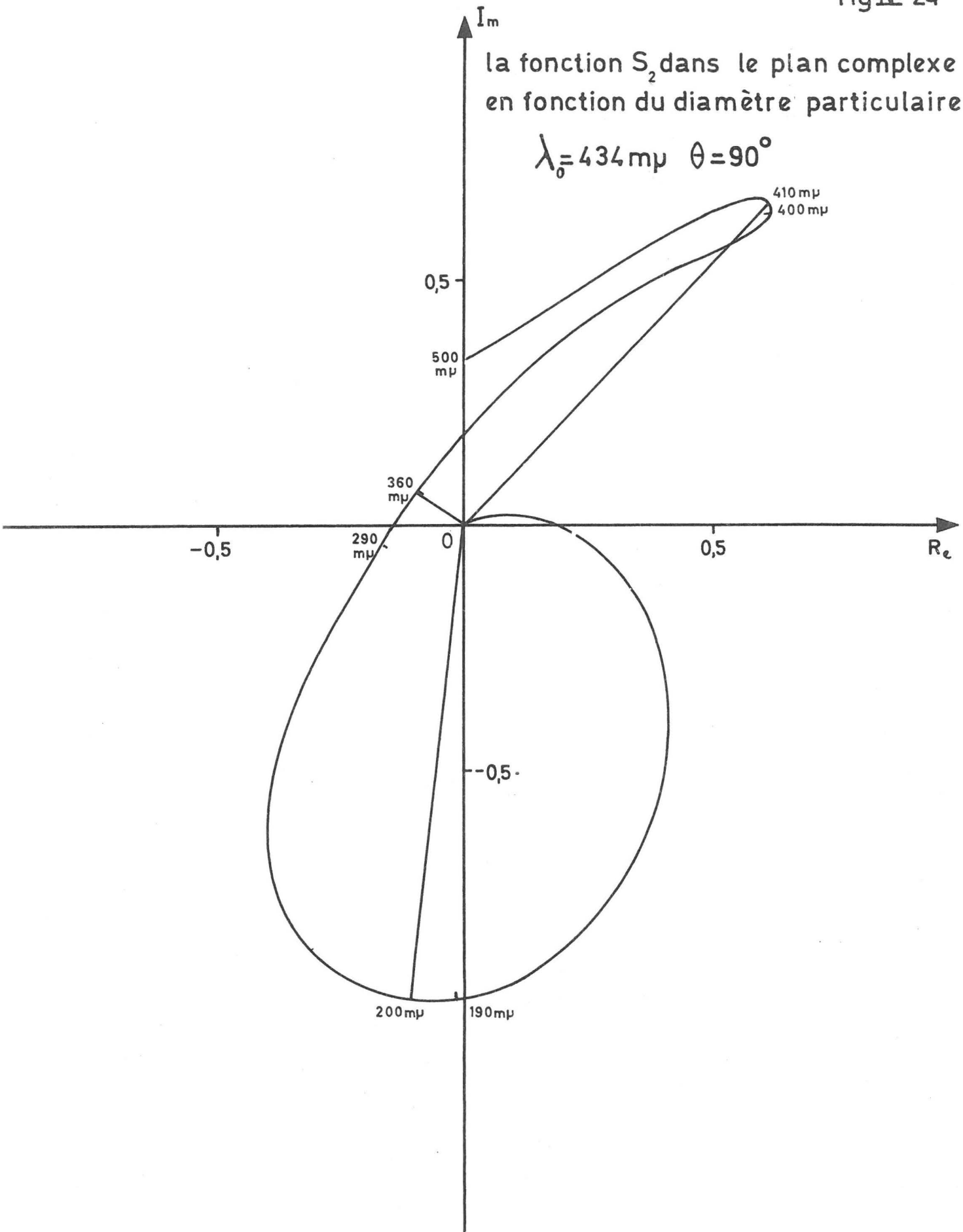


fig IV 24

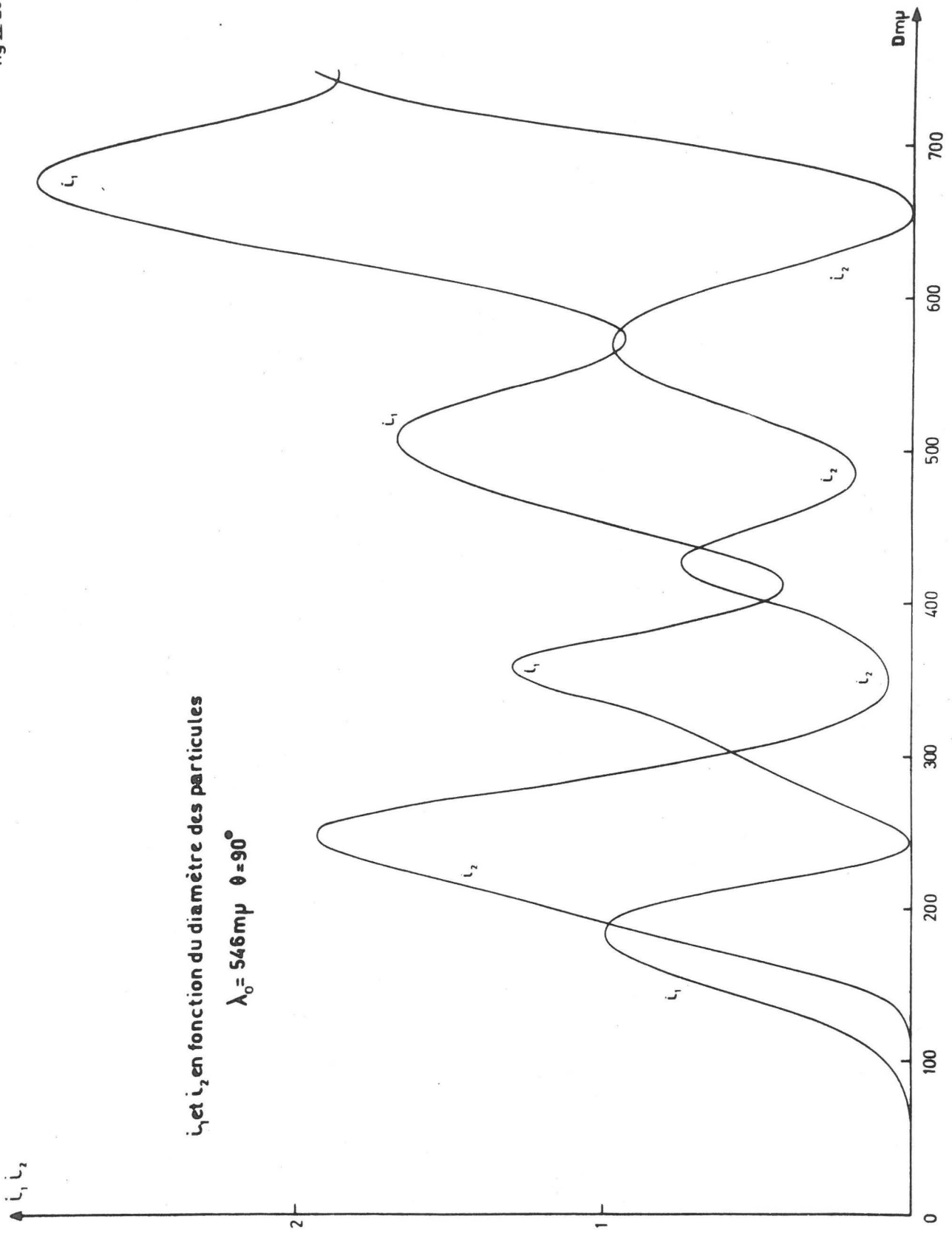
la fonction S_2 dans le plan complexe
en fonction du diamètre particulaire

$$\lambda_0 = 434 \text{ m}\mu \quad \theta = 90^\circ$$



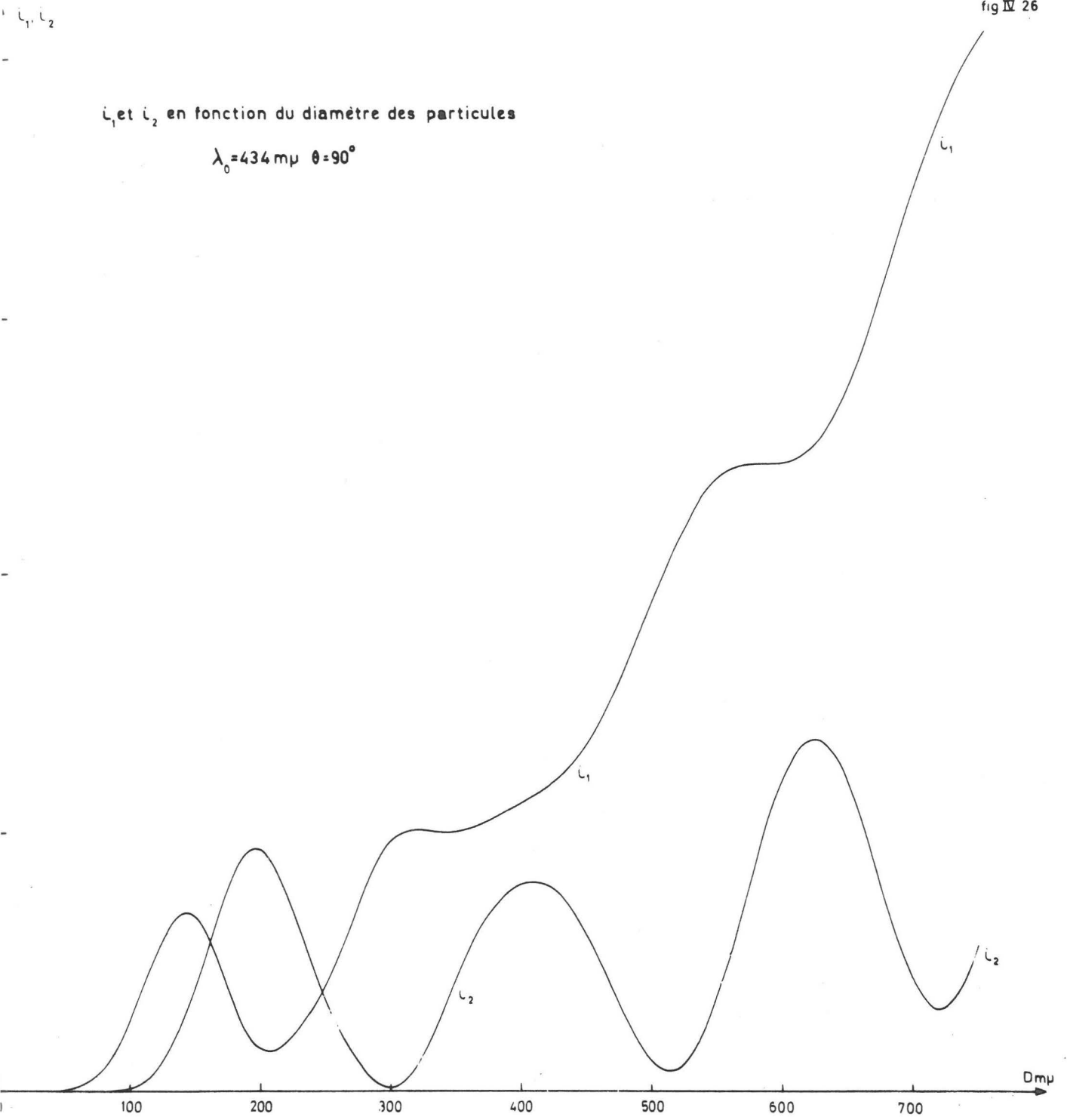
i_1 et i_2 en fonction du diamètre des particules

$\lambda_0 = 546 \text{ m}\mu$ $\theta = 90^\circ$



l_1 et l_2 en fonction du diamètre des particules

$$\lambda_0 = 434 \text{ m}\mu \quad \theta = 90^\circ$$



Nous avons remarqué que les valeurs de ρ_u varient de 0 à plus de 800. De ce fait, nous avons porté le log de ρ_u en fonction du diamètre particulaire (Fig. IV.27 et IV.28). Cette représentation ne modifie en rien la position des maxima, minima et points d'inflexion.

Nous voyons qu'il sera possible de déterminer le diamètre des particules de sélénium si l'on mesure le facteur de dépolari-
sation. Il faudra cependant travailler à plusieurs longueurs d'on-
des car, pour certains domaines de la courbe, plusieurs diamètres
particulaires donnent un même ρ_u .

fig IV 27

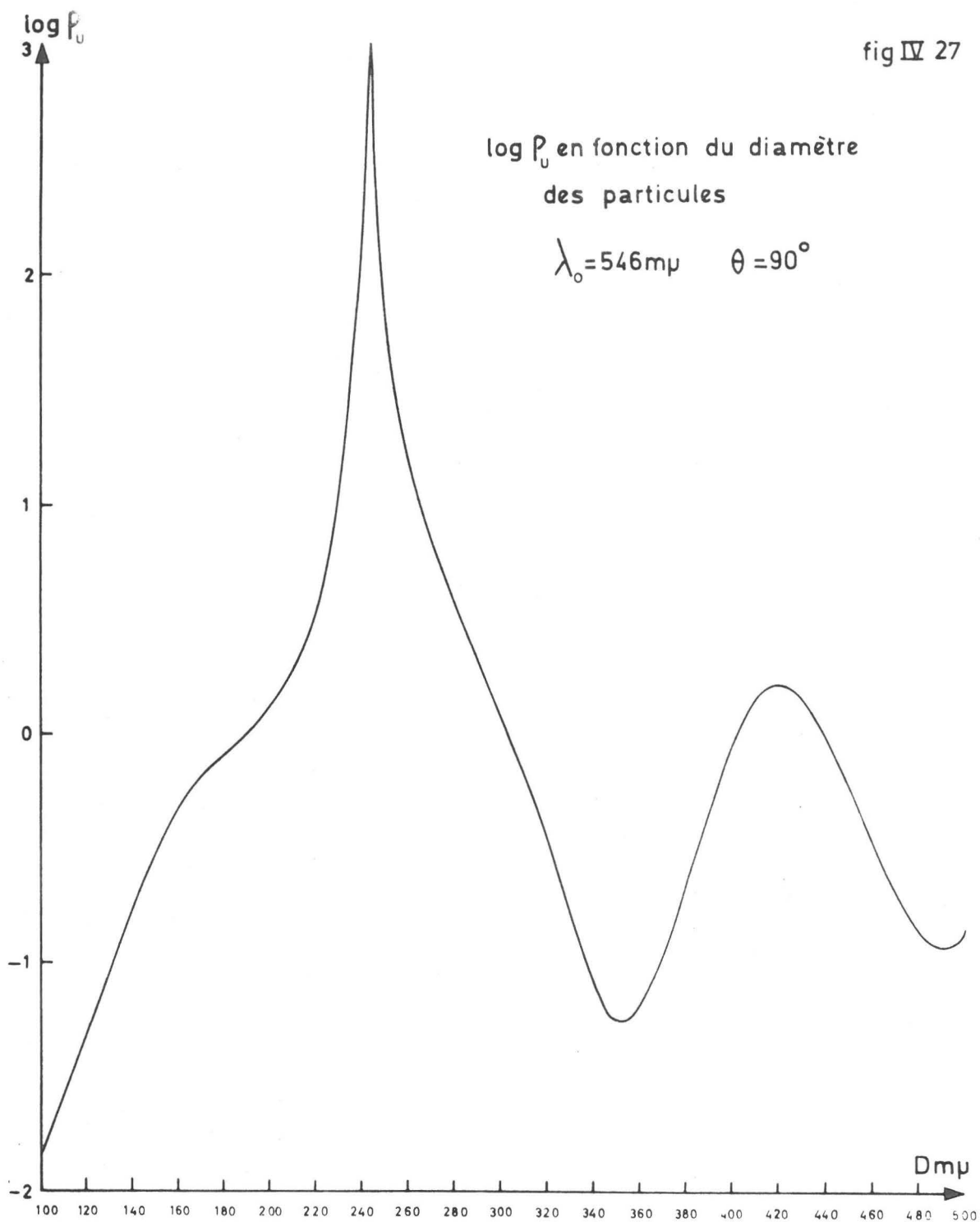
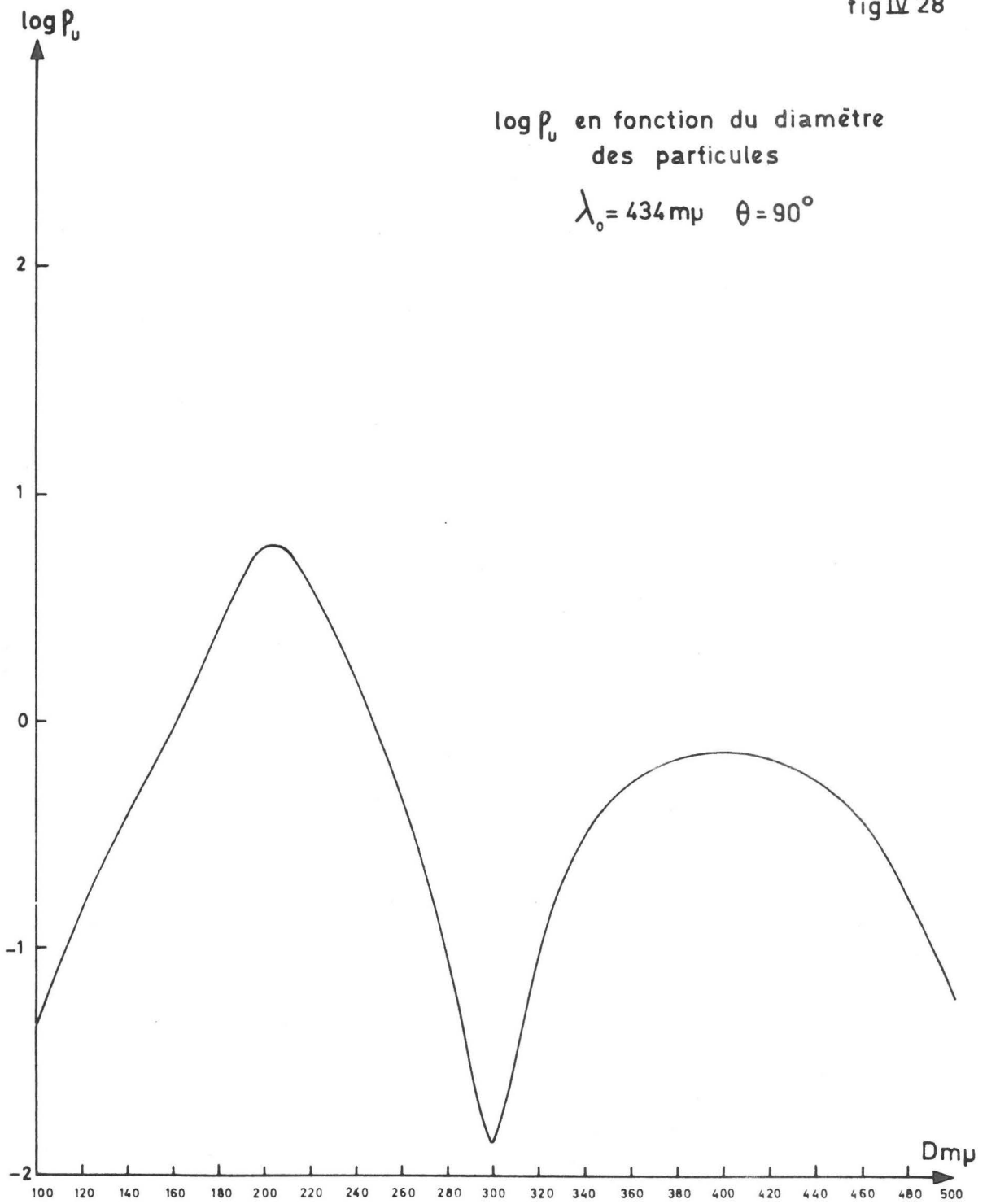


fig IV 28



V. INFLUENCE DU DEGRE DE DISPERSION DU SYSTEME ETUDIE SUR LE FACTEUR DE DEPOLARISATION.

Les calculs qui ont été effectués au chapitre précédent ne sont applicables, en toute rigueur, qu'au cas théorique où nous avons une suspension de particules de sélénium ayant toutes le même diamètre. Il est évident que ce cas ne se rencontre jamais expérimentalement. Nous devons donc étudier l'influence de la fonction de distribution des diamètres particulaires des hydrosols de sélénium sur le facteur de dépoléarisation.

Les sols de sélénium ont été préparés par une méthode dite de nucléation hétérogène (106). En effet, nous fabriquons tout d'abord des germes d'or avant de procéder à la réduction de SeO_2 . Les conditions expérimentales sont telles que le sélénium ne se dépose que sur les germes préexistants à la réduction. Il ne se produit donc aucune nucléation homogène et les particules croissent à la même vitesse. Le sol ainsi obtenu est dit homéodisperse. Les micrographies électroniques des hydrosols de sélénium ainsi obtenus ont montré leur grande homéodispersité (107)(108). Dans ce cas, le choix d'une fonction de distribution qui correspond le mieux possible à la distribution des tailles des particules d'un hydrosol est fortement facilité. En effet, A. Hald (109) a considéré que les différentes fonctions de distribution peuvent se ramener avec une bonne approximation à une fonction de distribution normale pour des valeurs de la déviation standard inférieures à 0,14. Nous avons donc pu utiliser la fonction de distribution normale pour étudier l'influence du degré de dispersion sur le facteur de dépoléarisation des hydrosols de sélénium.

1. La fonction de distribution normale des fréquences

La fonction de distribution $y(x)$ peut être définie de la manière suivante :

$$Y(x) = \int_x^{x+\Delta x} y(x) dx \quad (\text{V.1})$$

où $y(x)$ nous donne la fraction de la population qui a la grandeur x comprise entre x et $x+\Delta x$. La fonction est dite normalisée si la valeur de l'intégration sur toutes les valeurs possibles de x est l'unité :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y(x) dx = 1 \quad (\text{V.2.})$$

Nous pourrions écrire pour la distribution normale l'équation suivante: (114) :

$$y(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{V.3})$$

où les deux paramètres, \bar{x} et σ , sont respectivement la valeur moyenne de x et la déviation standard. Ils sont définis par les relations :

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot y(x) dx \quad (\text{V.4})$$

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x-\bar{x})^2 y(x) dx \quad (\text{V.5})$$

L'exponentielle de l'éq.(V.3) décrit une courbe de Gauss.

Le facteur $1/\sigma \sqrt{2\pi}$ devant l'exponentielle normalise l'expression de telle manière que l'éq.(V.2) soit vérifiée.

En principe, une telle fonction de distribution ne peut être employée pour représenter la distribution des tailles des particules car, pour les systèmes très hétérodispersés, elle admet des valeurs négatives de x ce qui, physiquement, n'a pas de sens.

C'est pour cela que la plupart des auteurs des publications concernant l'effet d'hétérodispersité des sols sur le facteur de dépolarisation utilisent des fonctions de distribution logarithmiques ou similaires comme nous le verrons plus loin.

Toutefois, comme nous l'avons dit plus haut, les déviations standards de notre système sont suffisamment petites pour pouvoir employer une loi de distribution normale.

2. Calcul du facteur de dépolarisation en fonction du degré de polydispersité des sols

a. Définition théorique

Le facteur de dépolarisation ρ_u pour des particules sphériques de taille quelconque et d'indice complexe est défini à partir des grandeurs théoriques i_1 et i_2 comme nous l'avons vu dans le chapitre III.

Pour une substance donnée, i_1 et i_2 sont fonctions de α ($\alpha = 2\pi a/\lambda$) et de θ .

Dans le cas où le milieu diffusant contient des particules dont le diamètre obéit à une certaine fonction de distribution, les intensités des deux composantes de la lumière diffusée pour un angle de diffusion θ sont données par

$$I_1(\theta) = c \int i_1(\alpha, \theta) f(\alpha) d\alpha \quad (V.6)$$

$$I_2(\theta) = c \int i_2(\alpha, \theta) f(\alpha) d\alpha \quad (V.7)$$

où c est une constante de calibrage de l'appareil de mesure. Le facteur de dépolarisation est donnée par

$$\rho_u(\theta) = \frac{\int i_2(\alpha, \theta) f(\alpha) d\alpha}{\int i_1(\alpha, \theta) f(\alpha) d\alpha} \quad (V.8)$$

b. Revue des travaux effectués à ce jour

Les calculs effectués jusqu'à présent peuvent être séparés en deux catégories :

1°) influence de l'hétérodispersité sur le facteur de dépolarisation à 90° .

2°) influence de l'hétérodispersité sur le facteur de dépolarisation en fonction de l'angle de diffusion .

1°) En 1961, Stevenson, Heller et Wallach (110) (111) ont calculé les effets de l'hétérodispersité des particules sur le facteur de dépolarisation à 90° pour des particules sphériques incolores, dont les valeurs extrêmes de l'indice de réfraction relatif sont 1,05 (0,05) 1,30, le chiffre entre parenthèses représentant l'écart entre chaque valeur d'indice considérée. Plusieurs valeurs de diamètre moyen ont été prises. Le domaine de α correspondant est de 0,2 (0,2) 12,8. Ces résultats théoriques ont été confrontés avec l'expérience par Heller et Wallach en 1967 (112)(113). Le système utilisé est le latex de polystyrène.

2°) Nous avons repris dans le tableau V.1 la liste des travaux qui étudient cet effet à divers angles. Nous devons signaler que les articles postérieures à 1963 emploient en fait la fonction de distribution normale logarithmique. Toutefois, W.F. Espenseheid, W. Kerker, E. Matijevic en 1964 (114) ont apporté une correction à cette dénomination de la fonction de distribution employée car elle ne correspondait pas exactement à la définition couramment employée. Cette fonction est devenue la fonction logarithmique d'ordre zéro.

Nous voyons par le tableau V.I que l'effet de l'hétérodispersité sur le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par des particules sphériques a toujours été calculé pour des particules à indice de réfraction réel, donc incolores. Dans la 3^e partie de ce chapitre, nous considérerons pour la première fois des particules à indice de réfraction complexe.

Tableau V. 1

N° réf.	Auteurs Années	indice de réfrac- -tion	$\bar{\alpha}$ ⁽¹⁾ ou a	G	fonction de distribu- -tion	θ	Systèmes
115	Kerker Le Mer (1950)	1,55	3,5	3,30 - 3,70(1) 3,15 - 3,85 2,80 - 4,20	distribu- -tion uniforme	110 - 160	soufre hydrosol
116	Matijevic Kerker Schulz (1960)	2,105	55 m μ (a) 246 m μ (a) 389 m μ (a) 563 m μ (a)		expéri- -mentale	50°(10°)140°	AgCl aerosols
117	Matijevic Schulz Kerker (1962)	1,4821	0,1(0,1)23,0		expéri- -mentale	50°(10°)140°	acide linoléinique aérosol
118	Kerker Daby Cohen Kratohvil Matijevic (1963)	1,51	2,0(0,1)7,9 3,0(0,1)7,6 1,9(0,1)2,2 8,0(0,1)12,0 8,0(0,1)8,9 8,0(0,1)12,1 8,0(0,1)10,5 9,0(0,1)9,7 1,9(0,1)15,0 1,9(0,1)15,0	0,005(0,005)0,05 0,06(0,01)0,1 0,06(0,01)0,15 0,01(0,01)0,04 0,015(0,01)0,045 0,5(0,01)0,08 0,065(0,01)0,095 0,025(0,01)0,055 0,005(0,005)0,155 0,005(0,005)0,155	Logarith- -mique d'ordre zéro	30°(10°)120° 30°(5°)130° 30°(5°)130°	soufre hydrosol

Tableau V.1 (suite 1)

N° réf.	Auteur Année	Indice de réfraction	$-\alpha^{(1)}$ ou a		fonction de distribution		Système
119	Kerker Matijevic Espenscheid Farone Kitani (1964)	1,43 1,51 2,074	1,9(0,1)0,15	0,005(0,005)0,155 0,16(0,01)0,30	Logarithmique d'ordre zéro	30°(50)130°	ac. octanoïque NaCl AgCl aerosols
120	Matijevic Kitani Kerker (1964)						application ac. octanoïque
121	Espenscheid Matijevic Kerker (1964)	1,51	2,0(0,1)15,0	Logarithmique d'ordre zéro	logarithmique d'ordre zéro	40°(5°)130°	NaCl aérosol
122	Takahashi Iwai (2) (1967)	1,33 1,44	0,5(0,1)1,9	0,005(0,025)0,20	id.	45°, 90°, 135°	acide linoléique triphenylphosphate ac. stéarique aerosols

(1) valeurs extrêmes des α considérées.

(2) Ces auteurs se sont limités pour le calcul des équations de Mie aux deux premières ondes électriques et à la première onde magnétique.

c. Application aux hydrosols de sélénium.

Nous avons utilisé la fonction de distribution normale :

$$y(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}}$$

et nous avons considéré une valeur de σ de 0,05. Nous avons ainsi pu trouver les courbes de distribution autour de plusieurs valeurs moyennes du diamètre :

100, 130, 160, 190, 220, 250, 280, 300, 320, 340, 370 et 400 $\mu\mu$.

A partir des ces courbes, nous avons reconstruit des histogrammes en traçant des aires délimitées par la courbe $y(x)$ et par des droites parallèles à l'axe des y dont les distances de l'une à l'autre représentent une variation de un $\mu\mu$ pour le diamètre particulière.

Nous avons ainsi obtenu des aires représentant le nombre de particules dont le diamètre est compris entre, par exemple, 99,5 et 100,5 $\mu\mu$, 100,5 et 101,5 $\mu\mu$ etc... Nous avons transformé chaque aire en un rectangle de même surface. Nous avons fait l'hypothèse que toutes les particules comprises dans un intervalle de 1 $\mu\mu$ ont le même diamètre, donc les mêmes fonctions i_1 et i_2 . La hauteur du rectangle nous donne alors la fraction des particules de même diamètre et ayant donc les mêmes fonctions i_1 et i_2 calculés pour des diamètres de 100, 101 $\mu\mu$ etc... Nous nous sommes limités aux fractions égales ou supérieures à 0,01 %.

Nous avons donc remplacé les intégrales des eq. (V.6) et (V.7) par une somme .

Les valeurs de i_1 et i_2 pour chaque diamètre distant de 1 $\mu\mu$ ont été calculées à l'aide de l'ordinateur I.B.M. 7040 (cfr. Chap. IV).

Ensuite les courbes de distribution ont été calculées à l'aide de l'ordinateur pour des diamètres moyens compris entre 100 et 500 $\mu\mu$ avec un intervalle de 10 $\mu\mu$ entre chaque diamètre moyen pour des valeurs de σ de 0,01 ; 0,02 ; 0,05 et 0,10. Nous avons négligé les calculs pour les diamètres inférieurs et supérieurs à 5σ de part et d'autre de la valeur moyenne. La valeur de la fonction de distribution pour un diamètre donné est alors multipliée successivement par i_1 et i_2 .

Nous faisons ensuite la somme de ces produits pour les diamètres considérés de part et d'autre de la valeur moyenne. En faisant le rapport de ces mesures nous calculons ρ_u .

Les figures V.1 et V.2. nous donnent la variation de ρ_u à 90° en fonction du diamètre des particules pour différentes valeurs de σ et deux longueurs d'onde, 434 et 546 μ .

d. Applications aux sols de latex de polystyrène

Nous avons fait les mêmes calculs sur des sols de latex de polystyrène pour des valeurs de σ de 0,05 et 0,10. Stevenson, Heller et Wallach (110) avaient déjà fait des calculs semblables mais avec une autre fonction de distribution.

Les résultats de ces calculs sont présentés au Chapitre VII.

3. Conclusion

Nous remarquons tout d'abord que le degré d'hétérodispersité du système considéré influence considérablement la valeur des maxima et des minima. Plus σ a des valeur élevée, plus la courbe à tendance à "s'aplatir".

Stevenson, Heller et Wallach (110) ont remarqué le même phénomène notamment sur la valeur du polystyrène. Ceci a été confirmé par des calculs que nous avons effectué (cfr. Chap. VII).

Pour les domaines de diamètre où le facteur de dépolarisation présente un extremum, nous constatons un effet très sensible à l'hétérodispersité. Toutefois, pour les domaines de diamètre intermédiaires aux extrema, nous avons un effet quasi nul. Ceci s'explique par le fait que si nous avons un système dont le diamètre moyen correspond à un extremum de ρ_u , les particules dont les diamètres sont distribués de part et d'autre de la valeur moyenne contribueront au facteur de dépolarisation de la même manière et dans le même sens.

fig 1

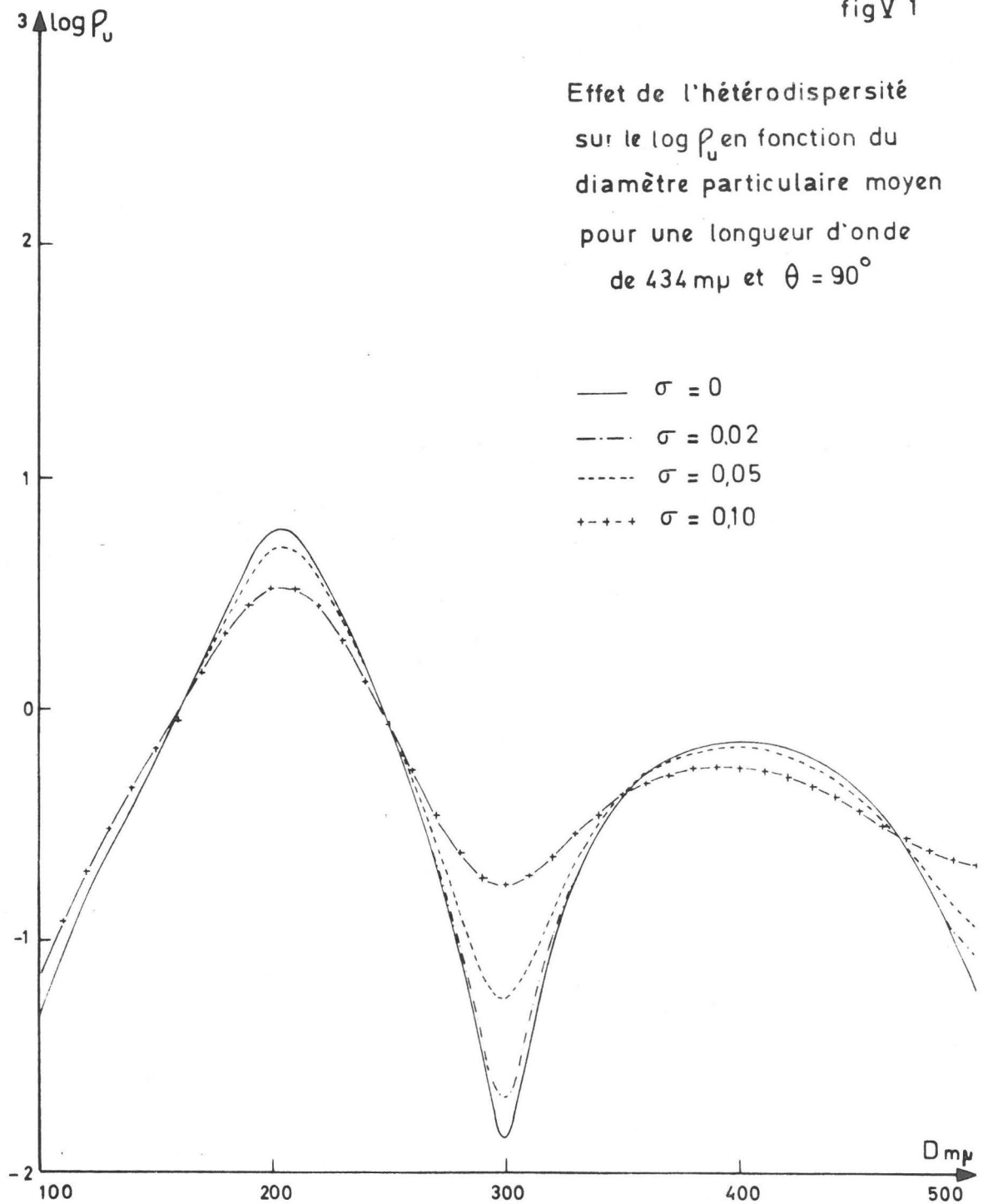
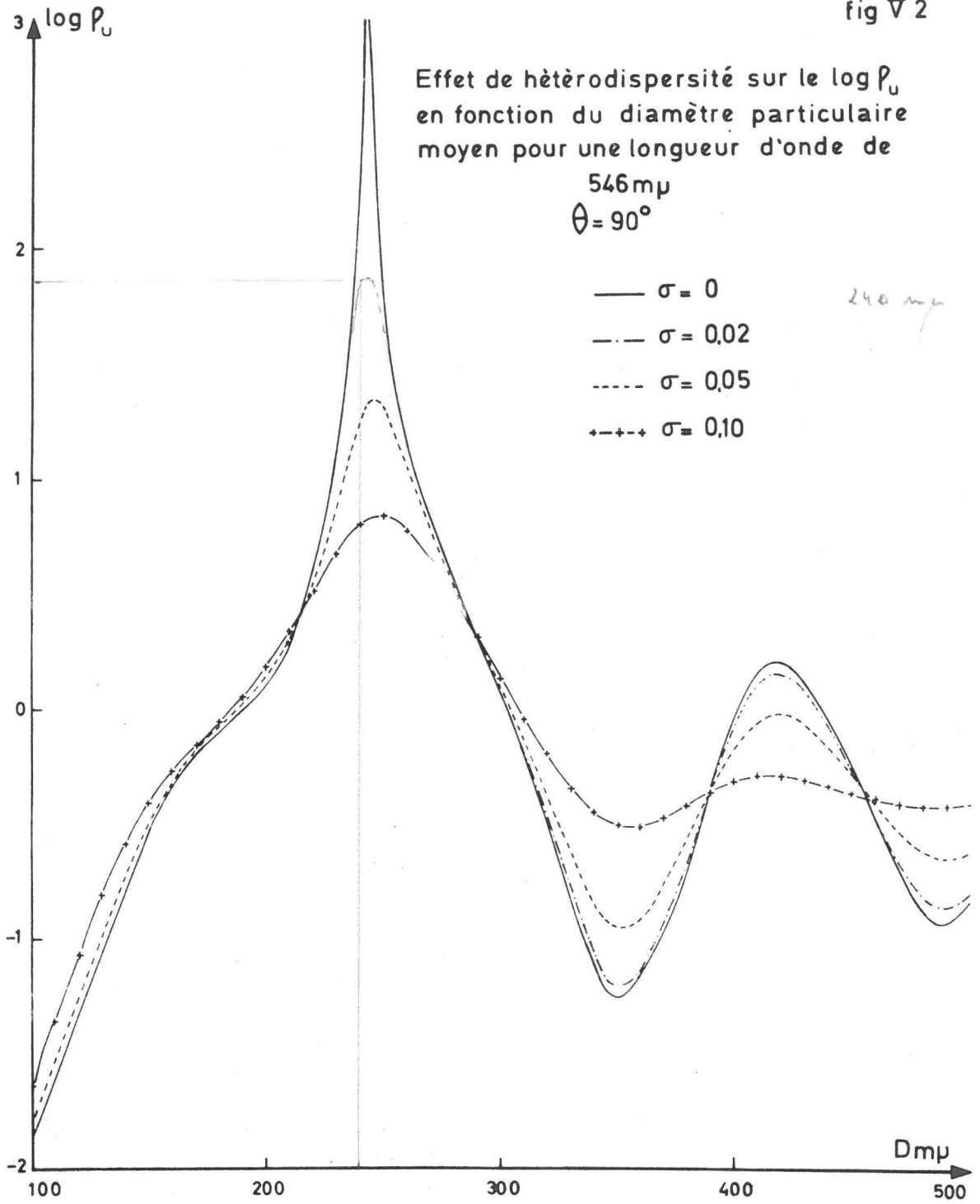


fig V 2



Dans le cas d'un système dont le diamètre moyen est situé entre deux extrema, nous aurons, pour des particules dont les diamètres seront distribués autour de cette valeur moyenne, des contributions qui se compensent du fait que d'un côté, les valeurs de ρ_u correspondantes augmentent tandis que de l'autre, elle diminue.

Nous avons donc certains domaines de diamètre où la mesure de ρ_u nous donne le diamètre moyen des particules du système étudié et d'autres, très sensibles à l'hétérodispersité, qui nous permettront d'estimer celle-ci. Nous allons tenter par l'emploi judicieux des facteurs de dépolarisation mesurés à deux longueurs d'onde de déterminer les deux paramètres précités.

TROISIEME PARTIE : APPLICATION EXPERIMENTALE

VI. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1. Revue des appareils de diffusion lumineuse existant à ce jour

La mesure du facteur de dépolariation est évidemment un cas particulier de mesure d'intensité de la lumière diffusée. Les appareils de diffusion lumineuse se composent schématiquement d'une source lumineuse et d'un dispositif monochromateur, du système optique du faisceau incident, de la cellule de mesure, du système optique du faisceau diffusé et du système de détection. Nous limiterons notre brève revue aux appareils les plus courants et à ceux qui ont apporté des améliorations à la technique expérimentale de diffusion latérale de la lumière. D'autre part, comme les intensités de lumière diffusée sont très faibles, les seuls appareils suffisamment précis emploient une cellule photomultiplicatrice comme détecteur et nous avons écarté les appareils à détection visuelle ou photographique. Nous ne parlerons pas davantage des sources lumineuses car l'emploi des lampes à vapeur de mercure est généralisé dans tous les appareils. Le monochromateur se réduit alors à des filtres interférentiels isolant une des raies du spectre d'émission du mercure.

Le premier appareil utilisant un système de détection photo-électrique est celui construit par Putzeys et Brosteaux en 1935 (123). Cet appareil mesure uniquement la lumière diffusée à 90° . En 1948, Zimm (124) a construit un appareil permettant la mesure de la lumière diffusée pour des angles de diffusion compris entre 30° et 150° avec un pouvoir de résolution de 5° . De plus, pour éliminer les erreurs de mesure dues aux fluctuations de la source lumineuse, l'intensité de la lumière diffusée qui est

mesurée avec un photomultiplicateur est comparée à l'intensité du faisceau incident mesurée à l'aide d'une cellule photoélectrique. Le courant d'obscurité du photomultiplicateur est éliminé en employant de la lumière incidente modulée à une fréquence définie et en utilisant uniquement la composante à cette fréquence du courant de sortie du photomultiplicateur.

En 1950, Brice et al. (125) construisent un diffusiomètre qui sera commercialisé. Il permet la mesure de la lumière diffusée pour des angles de diffusion compris entre 45° et 135° . Il n'offre pas les perfectionnements de l'appareil de Zimm. Toutefois, le système optique du faisceau diffusé peut se placer dans le prolongement du faisceau incident. Cela permet de mesurer l'intensité du faisceau incident et également de faire des mesures d'extinction avec le même appareil. Des polaroïdes sont prévus pour permettre la mesure des trois facteurs de dépolarisation. En 1960, Kerker et Matijevic (126) modifient ce dispositif en remplaçant les polaroïdes par des prismes de Glan-Thompson. Le prisme de Glan-Thompson est un prisme de nicol qui polarise linéairement la lumière et qui est taillé de telle façon que le rayon lumineux polarisé émerge normalement et au centre de la face optique du prisme. Grâce à cette taille, le faisceau lumineux n'est pas dévié après passage dans le prisme. Kerker et Matijevic utilisent cet appareil ainsi modifié pour toutes leurs mesures de dépolarisation.

Le fait d'avoir un photomultiplicateur mobile offre quelques inconvénients. En effet, il est alimenté par un câble haute tension que l'on préférerait avoir fixe. P. Fosworth et al., en 1952, (127) ont essayé d'apporter une solution à ce problème en immobilisant le système de détection. La diffusion en fonction de l'angle est obtenue par rotation du faisceau incident à l'aide d'un miroir tournant, l'axe optique étant placé au-dessus de la cellule de mesure. Le faisceau incident est repris, après réflexion sur le miroir tournant, par des prismes pour l'amener dans le plan de diffusion.

Citons, en 1953, l'appareil de G. Oster (128) qui a été commercialisé. Il se caractérise par un système de mesure très sensible du courant du photomultiplicateur. L'angle de diffusion mesurable est compris entre 15° et 150° .

En 1954, Wippler et Scheibling (129) ont conçu un appareil dont le principe se rapproche de celui de Brice et al.. Cet appareil a également été commercialisé et permet les mesures de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'angle. Il est monté avec des prismes de Glan-Thompson pour les mesures des facteurs de dépolarisation. Le montage de l'appareillage est assez compact car l'analyse du faisceau diffusé se fait perpendiculairement au plan de diffusion. Ceci est réalisable grâce à un prisme à réflexion totale.

La même année, Aughey et Baum (130) ont réalisé un appareil dont l'angle de diffusion observable varie de -40° à $+140^\circ$ avec un pouvoir de résolution de $0,02^\circ$. Il permet donc une analyse très poussée de la diffusion de la lumière aux petits angles. Il est pourvu d'un système d'enregistrement synchronisé avec la rotation de la platine portant le système optique du faisceau diffusé. Cet appareil n'est pas prévu pour la mesure des facteurs de dépolarisation. Citons l'appareil d'Ottewill et Ferreira en 1958 (131) qui servira pour leurs mesures des facteurs de dépolarisation. Il est classique dans sa conception. Il permet les mesures pour des angles de diffusion compris entre 40° et 140° . L'intensité de la lumière non modulée du faisceau diffusé est comparée à celle du faisceau incident.

En 1959, Mc Intyre et Doderer (132) ont conçu un appareil dont le faisceau incident est très peu convergent grâce à un montage optique appelé télécentrique. Il sera repris dans notre appareil et sera décrit dans la deuxième partie de ce chapitre. L'angle de diffusion mesurable varie, dans cet appareil, de -10° à $+180^\circ$. L'intensité du faisceau diffusé est comparée à celle du faisceau incident.

En 1960, Coumou (133) a réalisé un appareil dont le système électronique de détection, qui compare l'intensité de la lumière diffusée à celle du faisceau incident, lui donne une très grande

sensibilité. D'autre part, le montage optique du faisceau diffusé a été conçu pour permettre de définir le mieux possible le volume diffusant. Un dépolariseur et un analyseur constitués par deux prismes de Glan-Thompson sont prévus pour les mesures de dépolarisation.

En 1961, G. Weill (134) a construit un appareil spécialement pour la mesure des facteurs de dépolarisation à 90° . Il a repris le principe de Cornu, auquel il a ajouté un système de détection photoélectrique. Nous avons repris le même principe pour notre appareil. Il sera décrit en détail dans la deuxième partie de ce chapitre.

Citons l'appareil de Heller et Tabibian en 1962 (135) sur lequel ont été effectuées des mesures du facteur de dépolarisation ρ_u des hydrosols de latex de polystyrène. Il est classique dans sa conception. Ce dispositif emploie un prisme comme monochromateur. Hefele et al. (136) reprennent aussi le principe de comparaison de l'intensité de la lumière diffusée avec celle du faisceau incident mais modulent la source lumineuse à 400 c.p.s. par un secteur tournant.

Jerrard et Sellen (137) conçoivent un appareil dont le système de détection est perpendiculaire au plan de diffusion et est centré sur la cellule de mesure. L'axe optique du faisceau diffusé est amené dans cette position par des prismes à réflexion totale. Des polariseurs sont placés dans les systèmes d'observation des faisceaux incidents et diffusés pour permettre une modulation des deux faisceaux qui sont repris par le même photomultiplicateur par un disque polaroïde tournant. A cause de ce montage, les mesures de dépolarisation sont évidemment impossibles sur cet appareil. Citons enfin l'appareil de Maron et Elder (138), qu'ils ont employé pour leurs mesures de dépolarisation sur les hydrosols de latex de polystyrène. Il est de conception classique.

Il existe une multitude d'autres appareils. Toutefois, leur principe ne diffère pas de ceux exposés brièvement ici.

Nous allons à présent décrire la technique expérimentale que nous avons utilisée dans ce travail.

2. Principe de l'appareil

Nous avons réalisé un appareil dont les caractéristiques principales sont les suivantes :

1°) L'optique du faisceau incident a été choisie pour avoir le meilleur parallélisme possible car, lorsque nous avons exposé la théorie de la diffusion de la lumière au Chapitre I, nous avons toujours considéré une onde plane, c'est-à-dire un faisceau parallèle, tombant sur la particule diffusante. Il va de soi que le non-parallélisme du faisceau change le caractère de l'onde incidente et de ce fait, sans toutefois modifier entièrement la théorie de la diffusion de la lumière, y amène quelques corrections. Le parallélisme que nous avons atteint ne nécessitera aucune correction comme nous le verrons plus loin.

2°) Vu le choix du dispositif de mesure que nous décrirons plus loin, il nous était difficile de mesurer le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée en fonction d'angles variables. Comme, du point de vue dépolarisation, les petits angles de diffusion ne sont pas intéressants et que la majorité des mesures à angle fixe se font à 90° , et que, de plus, les mesures du facteur de dépolarisation y sont riches en informations, nous avons choisi cet angle pour élaborer notre appareil de mesure.

3°) Vu la faible intensité de la lumière diffusée, nous avons évidemment employé un système de détection photoélectrique. Le système de mesure du facteur de dépolarisation devrait dès lors pouvoir être adapté au système de détection photoélectrique. Le montage de Cornu a cette qualité et a de plus l'avantage de la simplicité et de la rapidité de la mesure. En effet, la mesure du facteur de dépolarisation est liée à la mesure d'un angle de

rotation comme nous le verrons plus loin. Il présente en plus l'avantage de permettre la modulation du faisceau diffusé, ce qui élimine le courant d'obscurité du photomultiplicateur, ainsi que les erreurs de mesure dues aux fluctuations d'intensité du faisceau incident. De plus, les effets d'hétérogénéité de la photocathode sont également évités. Enfin, ce système présente une très grande sensibilité puisque la mesure électrique est une mesure de zéro, ce qui permet l'emploi d'un grand facteur d'amplification.

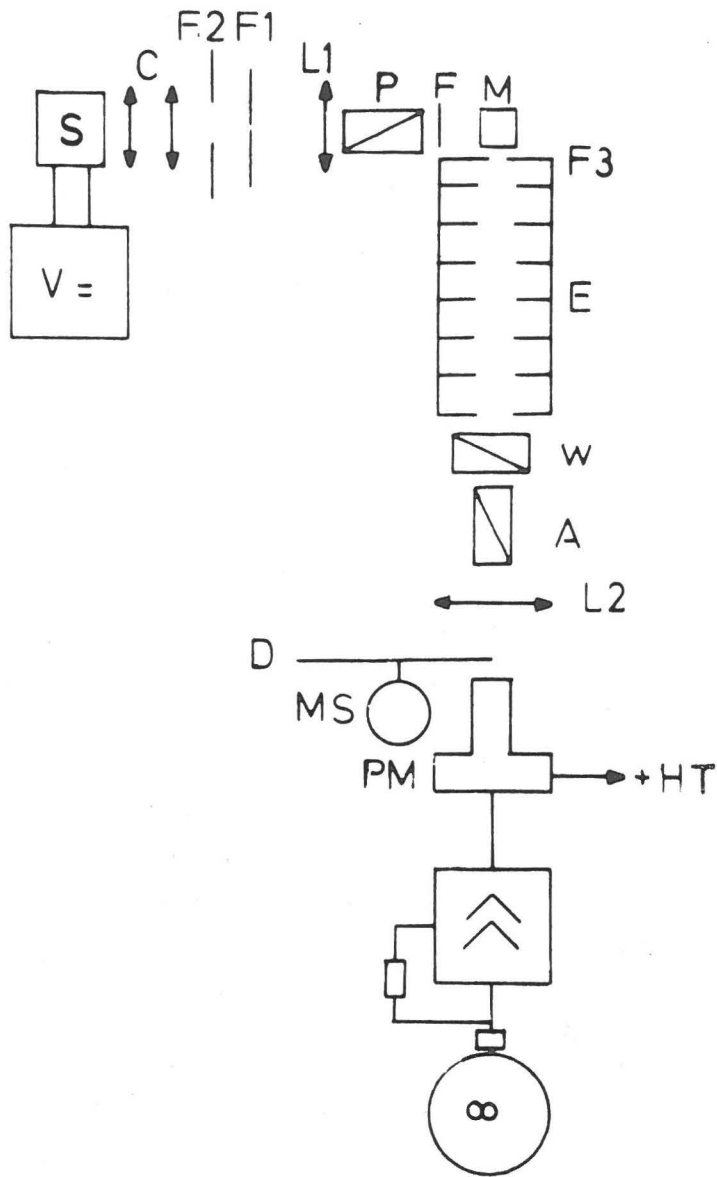
3. Description de l'appareil et réalisation

Nous allons à présent décrire en détail les divers composants de l'appareil dont le schéma est repris à la figure VI.1.

a. Source lumineuse

Nous utilisons comme source lumineuse S une lampe à vapeur de mercure à haute pression de 100 watts, de marque Osram HBO 100 W1. L'arc a une surface de $0,125 \text{ mm}^2$ et la brillance de la lampe vaut $170.000 \text{ bougies/cm}^2$. Nous avons donc réuni deux conditions très importantes pour la réalisation du faisceau incident parallèle : la ponctualité de la source lumineuse et sa brillance élevée, nécessaires par la perte de luminosité inhérente au montage d'un faisceau parallèle. Cette lampe est alimentée par une tension continue de 20 volts. Vu les problèmes de modulation de la lumière diffusée et de l'amplification du signal de sortie du photomultiplicateur que nous exposons plus loin, il nous faut un courant continu dont la composante alternative soit la plus petite possible. Nous avons réalisé dans ce laboratoire une alimentation de 20 volts, 5 ampères continus en réduisant du courant triphasé par six diodes au silicium. Nous obtenons ainsi du courant hexaphasé dont la composante alternative est filtrée par les capacités nécessaires. Il subsiste toutefois une composante alternative modulée à 300 c.p.s. mais qui est inférieure à 0,05% de la tension de sortie.

fig VI 1



M = cellule de mesure
PM = photomultiplicateur
MS = moteur synchrone

Schéma de l'appareil de mesure

La lampe est placée dans un boîtier conçu de manière à pouvoir la refroidir par circulation d'air. Un ventilateur est donc placé au-dessus du boîtier de la source lumineuse.

b. Le monochromateur

Nous avons donc comme source lumineuse une lampe à vapeur de mercure. Cette lampe a un spectre d'émission discontinu. Les cinq raies du mercure pour le spectre visible ont les longueurs d'onde suivantes : 366 m μ , 404 m μ , 436 m μ , 546 m μ , et 578 m μ . Nous employons comme monochromateur des filtres interférentiels Balzers F que nous plaçons après la lentille L2 (Fig. VI.1) et ceci pour éviter leur détérioration par une température trop élevée comme cela s'est produit lorsque nous les plaçons au niveau du condensateur C. Nous travaillons uniquement avec deux filtres interférentiels dont les longueurs d'onde de transmission sont respectivement 434 et 546 m μ . Ce sont les deux seules raies du mercure que nous puissions utiliser, car elles sont suffisamment intenses pour que nous puissions mesurer le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée avec notre montage optique.

c. Le système optique du faisceau incident

L'appareil que nous avons réalisé comporte un système d'illumination télécentrique qui permet d'obtenir un parallélisme rigoureux pour le faisceau incident. Ce parallélisme est très difficile à obtenir et n'existe guère dans les appareils commerciaux de diffusion de la lumière. Ceci tient au fait que les sources lumineuses employées ne sont pas ponctuelles et que les lentilles ne sont jamais des lentilles minces. Dans beaucoup d'appareils qui mesurent l'intensité de la lumière diffusée, les rayons extrêmes du faisceau lumineux s'écartent de 1 à 2° de l'axe idéal. En 1954, Kushner (139) a mis au point un montage appelé télécentrique pour lequel le rayon principal du faisceau projeté est en tout point parallèle à l'axe optique.

D. Mac Intyre et G.G. Doderer ont construit, en 1959, un appareil

destiné à la mesure de l'intensité de la lumière diffusée dont aucun des rayons extrêmes ne s'écarte de plus de quelques minutes d'arc de l'axe optique, et ceci grâce au montage optique télécentrique (132). Celui-ci consiste en deux fentes réglables et une lentille convergente. En voici le principe : si l'on dispose d'une source relativement ponctuelle S, on en projette une image réelle à l'aide d'un condensateur C de grande ouverture numérique sur le plan de la fente F 1. La lentille L 1 renvoie de cette fente F 1 une image à l'infini. De plus, on place entre le condensateur C et la fente F 1 une fente F 2 dans le plan conjugué au plan du milieu de la cellule de mesure M par rapport à la lentille L 1.

Prenons par exemple pour les focales de C et de L 1, 5 cm. On pourrait réaliser un montage télécentrique en plaçant le plan principal de C à 10 cm à droite de S. F 1 serait alors situé à 10 cm à droite du même plan principal et L 1 à 5 cm à droite de F 1. Si l'on place M à 10 cm à droite de L 1, soit deux fois sa distance focale, F 2 devra être placée sur le plan conjugué de M par rapport à la lentille L 1, soit à 10 cm à gauche de celle-ci.

En fait, on règle la fente F 1, F 2 étant enlevée, de telle manière qu'on ait une image du faisceau lumineux à l'infini. Après avoir enlevé F 1, la seconde fente F 2 est alors placée et réglée de telle sorte que son image ait les mêmes dimensions que l'image de F 1 formée à l'infini.

Lorsqu'on met en place les deux fentes, le faisceau lumineux aura les mêmes dimensions au centre de la cellule de mesure et à l'infini. Il devra donc nécessairement être parallèle. Ce système permet d'obtenir un faisceau dont la convergence des rayons est de l'ordre d'une dizaine de minutes. Il ne nécessite pas l'emploi de diaphragmes pour arrêter la lumière diffusée comme c'est le cas dans la plupart des diffusionomètres commerciaux. En général, ces diaphragmes limitateurs sont des sources de diffraction de lumière parasite qui peut à nouveau interférer avec le faisceau incident. Toutefois, tout gain de parallélisme se fait malheureusement au détriment de

la luminosité. Les deux fentes F 1 et F 2 possèdent chacune quatre lèvres à bords très fins réglables indépendamment avec grande précision. Entre le support de la cellule de mesure et la lentille L 1 s'intercale un prisme de Glan-Thompson de 10 mm de côté. Il est supporté par un dispositif qui permet soit de la placer dans le faisceau incident, soit de l'escamoter. Un système de rotation dont l'axe est parallèle à l'axe optique et muni de deux réglages fins de fond de course permet un ajustage très précis du plan de polarisation, soit vertical, soit horizontal.

Notre faisceau incident a la forme d'un rectangle de 9 mm de haut et de 4 mm de large lorsqu'il arrive au niveau de la cellule de mesure qui contient l'hydrosol que l'on veut étudier par diffusion lumineuse.

d. Le système optique d'analyse du faisceau diffusé

Le banc optique sur lequel se trouve le dispositif de mesure du facteur de dépolarisation est posé sur le banc du faisceau incident et fixé perpendiculairement à celui-ci, au niveau du plan conjugué de la fente F 2 par rapport à la lentille L 1 à l'aide d'une plaque de fixation. Celle-ci sert de support à la cellule de mesure qui est enfermée dans une boîte dont l'intérieur est entièrement peint en noir.

Une fente F 3 identique à F 2 est placée le plus près possible de la cellule de mesure. Vient ensuite le montage de Cornu qui permet de mesurer le facteur de dépolarisation. Le faisceau de lumière diffusée traverse un prisme de Wollaston en quartz W, qui le sépare géométriquement en deux faisceaux polarisés linéairement, l'un verticalement, l'autre horizontalement. L'angle de divergence des deux rayons polarisés pour le prisme utilisé est de $1^{\circ}2'$. A la suite du Wollaston est placé un prisme de Glan-Thompson A, dont l'axe de rotation est confondu avec l'axe optique principal du faisceau diffusé. La rotation du prisme de Glan-Thompson atténue l'intensité de l'un des faisceaux d'un facteur $\cos^2 \varphi$, l'intensité de l'autre d'un facteur $\sin^2 \varphi$, φ étant l'angle que fait l'axe de transmission du Glan-Thompson avec l'axe

de polarisation de l'un des deux faisceaux émergents du Wollaston. Pour une valeur particulière de φ , l'intensité de chaque faisceau sera égale.

Expliquons ceci à l'aide de la figure VI.2 :

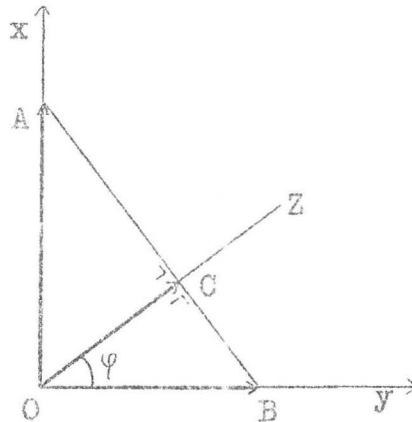


Fig. VI.2

Les deux faisceaux ont sur la figure le même axe optique pour la facilité de l'explication.

Soit Ox la direction de polarisation d'un des faisceaux caractérisé par l'intensité V ; il y correspond l'amplitude OA . De même, Oy est la direction de polarisation de l'autre faisceau d'intensité H à laquelle correspond une amplitude OB . OZ est la direction de polarisation du Glan-Thompson. Lorsque OZ est perpendiculaire à la droite AB , nous avons une égale intensité pour les deux faisceaux qui sont alors polarisés linéairement suivant OZ .

Il correspond à ces deux intensités deux amplitudes égales entre elles, dirigées suivant OZ et ayant pour valeur le vecteur \overline{OC} . L'intensité transmise correspondante sera égale au carré de l'amplitude OC .

On peut soit écrire l'égalité des deux amplitudes :

$$OC = OA \sin \varphi = OB \cos \varphi$$

ou écrire l'égalité des intensités :

$$V \sin^2 \varphi = H \cos^2 \varphi$$

et nous obtenons le facteur de dépolarisation, quelle que soit la nature de la lumière incidente par :

$$\rho = \frac{H}{V} = \operatorname{tg}^2 \varphi$$

Plusieurs possibilités de mesure nous sont offertes : soit mesurer le rapport $H \cos^2 \varphi / V \sin^2 \varphi$ pour différentes valeurs de φ et extrapoler jusqu'à une valeur du rapport égale à 1, soit mesurer φ lorsque l'intensité des deux faisceaux est égale. Nous avons choisi la seconde méthode car la mesure du facteur de dépolarisation se résume alors à la seule mesure d'un angle pour lequel deux intensités sont égales et parce qu'il est plus aisé expérimentalement de vérifier l'égalité de deux intensités que d'en mesurer les grandeurs. Le Glan-Thompson A a été monté dans un support qui peut tourner librement dans un disque sur lequel se trouve une échelle d'angle permettant la lecture de la minute d'arc.

La distance entre le Wollaston et la fente F 3 étant relativement grande (un peu moins de 40 cm) et l'intensité des deux faisceaux de lumière diffusée étant très faible, il est nécessaire d'enfermer ceux-ci pour écarter toute lumière parasite. Ceci a été réalisé avec un tube de large section dans lequel nous avons posé une dizaine d'écrans E entièrement noircis et percés d'un orifice centré sur l'axe optique et de dimensions égales à celles du Wollaston, ceci pour éliminer les réflexions multiples sur les parois du tube, ce qui risquerait de produire de la lumière parasite.

Après le prisme de Wollaston W et le Glan-Thompson A, les deux faisceaux lumineux sont repris par une lentille convergente L 2 qui

forme donc deux images juxtaposées de la fente F 3 d'environ 2 mm x 3 mm séparées par une distance d'environ 1 mm schématisées à la figure VI.3a. Dans le plan conjugué de F 3 est installé un disque tournant D qui a la géométrie reprise à la figure VI.3b.

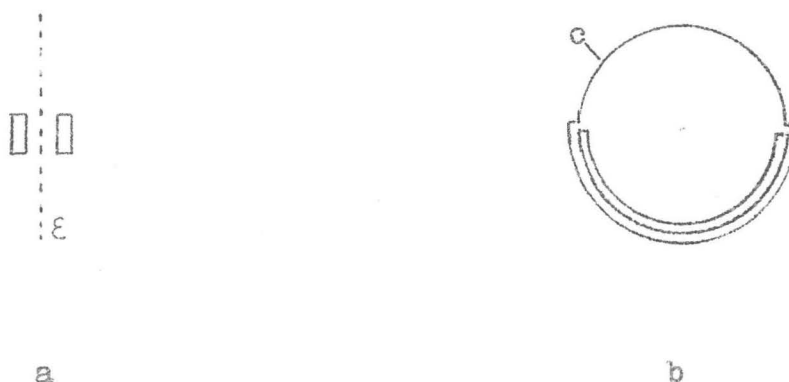


Fig. VI.3

Le disque est placé perpendiculairement à l'axe optique, la circonférence c étant tangente au plan \mathcal{E} séparant symétriquement les deux faisceaux (Fig. VI.3a). Chaque faisceau sera donc caché alternativement par le disque et ceci pendant un temps correspondant à la demi-révolution du disque. Si, à l'aide d'un moteur synchrone, nous entraînons le disque à une vitesse de rotation de 1500 tours/min., nous projetterons sur le détecteur des impulsions lumineuses dont la fréquence de succession provenant alternativement de l'un et de l'autre faisceau sera de 25 c.p.s..

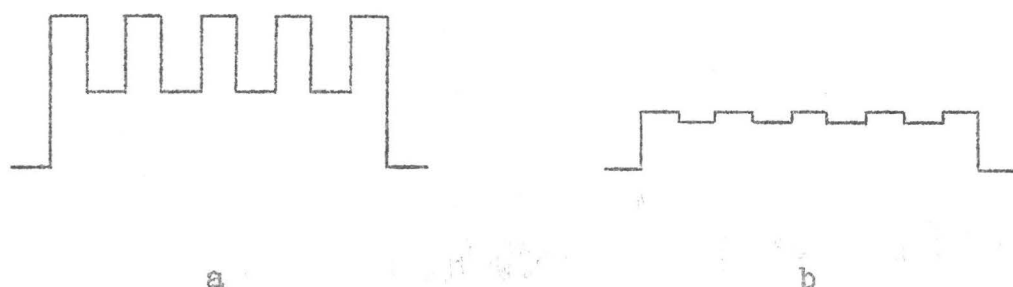


Fig. VI.4

Quand les deux faisceaux ont des intensités très différentes, le signal à la sortie du détecteur aura schématiquement la forme représentée à la figure VI.4a. Lorsque les intensités sont quasi égales, la situation sera représentée par la figure VI.4b. La mesure de la disparition de la fréquence fondamentale à 25 c.p.s. correspond donc bien à la mesure de l'égalisation des faisceaux lumineux.

e. Le dispositif de détection de la lumière diffusée

Comme la projection de l'image de la fente F 3 dans le plan du disque tournant se fait à l'aide d'une lentille L 2 de focale relativement courte, les deux faisceaux, après avoir traversé le disque D, divergent assez rapidement. La surface sensible du détecteur est placée à une distance du disque D telle qu'elle soit recouverte au maximum par les faisceaux diffusés. Ajoutons que, comme cette surface illuminée est grande, de l'ordre de 5 cm^2 , le léger décalage entre les faisceaux est négligeable et on peut dire qu'en fait la même surface photosensible est éclairée alternativement par chacun des faisceaux, ce qui élimine la source d'erreur due à une variation de sensibilité entre diverses régions de la surface photosensible.

De plus, ce système projetant sur le détecteur une succession de faisceaux lumineux de même état de polarisation, on élimine en outre la source d'erreur due à une variation de la sensibilité de la surface photosensible avec l'état de polarisation des faisceaux que l'on doit comparer.

Nos mesures s'effectuant à $434 \text{ m}\mu$ et $546 \text{ m}\mu$, nous avons porté notre choix sur un photomultiplicateur qui a une réponse spectrale maximum dans le bleu. Nous avons fait plusieurs essais portant sur le courant d'obscurité et la stabilité du courant de réponse. D'autre part, nous avons étudié le rapport signal - bruit de fond de chaque photomultiplicateur en envoyant un faisceau lumineux d'intensité arbitraire mais faible sur la photocathode et en mesurant le courant de sortie en fonction de la tension d'alimentation du photomultiplicateur. Nous pouvons alors comparer ces valeurs aux courants d'obscurité mesurés aux tensions correspondantes.

Nous avons opté pour une cellule ADZAM 50 AVP. Elle se caractérise par une photocathode frontale et circulaire, un faible courant d'obscurité (Fig. VI.5) et un grand rapport signal - bruit (Fig. VI.6).

La cellule photomultiplicatrice et le diviseur de tension alimentant les dynodes sont connectés à une haute tension stabilisée réglable de 600 à 1100 volts. Nous avons porté notre choix sur une tension de 1000 volts. Au delà de cette valeur, les fluctuations du bruit de fond du photomultiplicateur ne nous permettent plus d'effectuer les mesures avec la précision requise.

La composante à 25 cycles/sec. du courant de sortie du photomultiplicateur est envoyée dans un amplificateur accordé à cette fréquence. Le principe de l'amplificateur est celui d'une contre-réaction sélective par filtre en double T. Nous avons ajouté à l'amplificateur un filtre accordé à 300 c.p.s. (Fig. VI.1) pour éliminer la très faible composante modulée existant à cette fréquence et provenant du type d'alimentation que nous avons décrit pour la source lumineuse de l'appareil. La courbe de réponse de l'amplificateur est donnée par la figure VI.2.

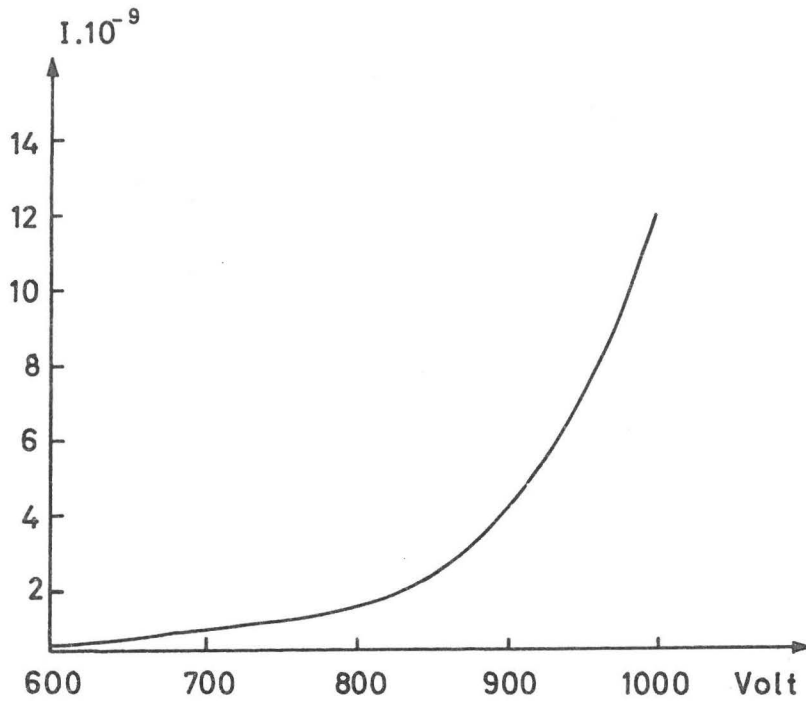
Lorsque l'égalité des intensités des deux faisceaux lumineux est réalisée au niveau du Glan-Thompson A, le courant correspondant modulé à 25 c.p.s. sera nul. Un oscillographe nous sert d'indicateur de zéro.

L'angle φ correspondant au facteur de dépolarisation sera lu lorsque l'onde sinusoidale de 25 c.p.s. se sera réduite en une horizontale sur l'oscillographe synchronisé à cette fréquence.

En résumé, la méthode de Cornu avec ce système de détection a les avantages suivants :

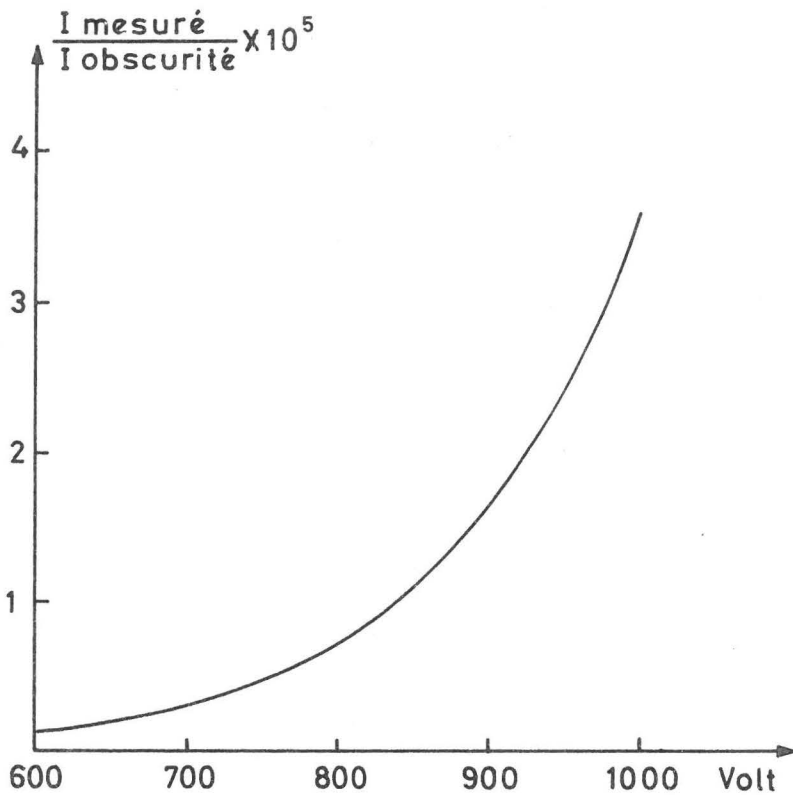
- 1°) Précision de la mesure qui revient à une lecture d'angle.
- 2°) L'élimination du courant d'obscurité non modulé du photomultiplicateur.
- 3°) L'élimination des effets dus à l'hétérogénéité de la photocathode par rapport aux différentes directions de polarisation de la lumière.

fig VI 45



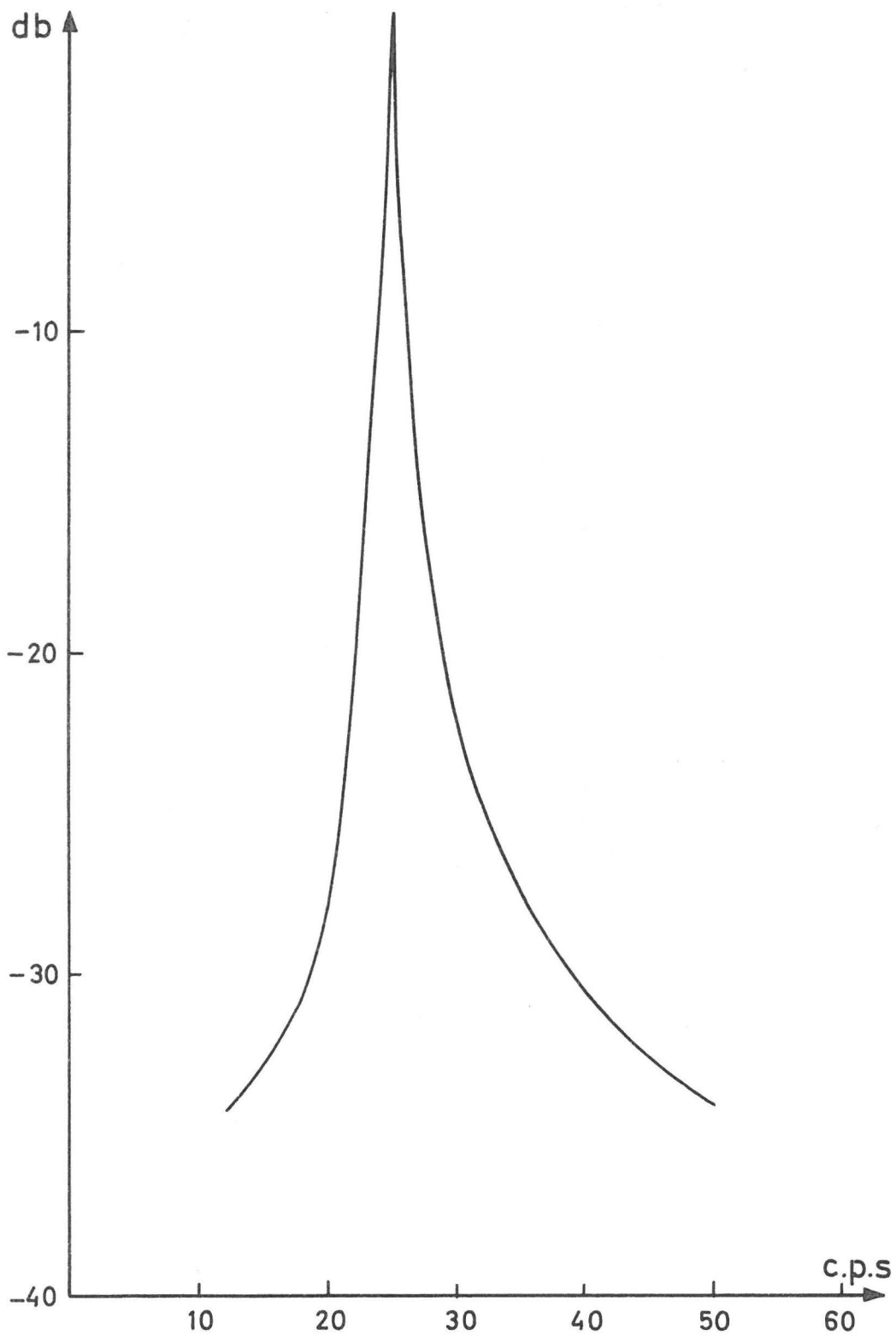
Courant d'obscurité du photomultiplicateur en fonction de la tension d'alimentation.

fig VI 6



Rapport signal-bruit de fond du photomultiplicateur en fonction de la tension d'alimentation.

Courbe de réponse de l'amplificateur accordé à 25 c.p.s



4°) L'élimination des erreurs dues aux fluctuations de la source lumineuse.

4. Sources d'erreurs lors de la mesure du facteur de dépolarisation

a. Convergence du faisceau incident

Si, en théorie, le montage télécentrique permet d'obtenir un faisceau lumineux rigoureusement parallèle, la pratique s'écarte toujours du cas idéal. D. Mac Intyre et G.C. Doderer (132) ont obtenu un faisceau lumineux dont l'angle de convergence ne descendait pas en-dessous de 5° d'arc. Notre montage optique nous a permis d'obtenir un faisceau lumineux dont l'angle de convergence est compris entre 10 et 20° d'arc. Il faut de ce fait s'assurer que ce non parallélisme n'ait pas d'incidence sur la mesure du facteur de dépolarisation.

Les effets de convergence du faisceau lumineux incident ont été calculés théoriquement par Cabannes (140), Ramanathan et Srinivasan (141), Gans (142), Rao (143) et Ananthakrishnan (144). Ces auteurs avec Rocard (145) ont discuté ces corrections théoriques en les confrontant avec les mesures faites à plusieurs angles de convergence. Toutefois, ces investigations ne peuvent s'appliquer que pour la diffusion de la lumière par des molécules, c'est-à-dire par des particules dont les dimensions sont très petites devant la longueur d'onde du faisceau incident.

La première étude des corrections de convergence pour des particules de dimensions comparables à la longueur d'onde du faisceau incident a été faite par Vijaraghavan et Krishnan (146). Leur travail est purement expérimental. Ils sont arrivés à la conclusion que les corrections de convergence pour la diffusion moléculaire de la lumière ne sont pas applicables à la diffusion lumineuse par des particules dont les dimensions sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière incidente. On peut remarquer

également d'après leurs résultats expérimentaux que lorsque l'angle de convergence est inférieur à 0,021 radian, ce qui correspond à un angle d'environ $1^{\circ}10'$, les corrections s'avèrent inutiles. A partir de cette valeur, il n'y a plus de variations des facteurs de dépolarisation en fonction de l'angle de convergence. Le problème des corrections de convergence a été résolu théoriquement par Subramanian en 1962 (147) pour des cylindres dont l'indice de réfraction est proche de l'unité (théorie de Rayleigh-Gans). Cet auteur considère que, si Ω est le demi angle de convergence exprimé en radians, les corrections sont proportionnelles à Ω^2 et ne dépassent pas $3\Omega^2$ ($\rho_u = \rho_{u_0} + 3\Omega^2$). Il faut rappeler que Gans et Ananthkrishnan avaient obtenu une correction de $\Omega^2/2$ pour le facteur de dépolarisation ρ_u . Le tableau VI.1 relie les angles de convergence à Ω^2 et à différentes fonctions de Ω^2 . Nous pouvons ainsi estimer l'ordre de grandeur de toutes les corrections de convergence possibles.

Tableau VI.1

2Ω en degré	2Ω en radian	$\frac{\Omega^2}{2}$	Ω^2	$2\Omega^2$	$3\Omega^2$
22° 55'	0,400	0,020	0,040	0,080	0,120
14° 26'	0,250	0,008	0,016	0,032	0,048
10° 19'	0,180	0,004	0,008	0,016	0,024
7° 08'	0,125	0,002	0,004	0,008	0,012
5° 13'	0,091	0,001	0,002	0,004	0,006
3° 43'	0,063	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,002	0,003
1° 14'	0,021	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$13,2 \cdot 10^{-4}$
1°	0,017	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$
20'	0,006	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$10,8 \cdot 10^{-5}$
10'	0,003	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$18 \cdot 10^{-6}$	$27 \cdot 10^{-6}$

Nous remarquons que vu l'angle de convergence du faisceau incident de notre appareil, toute correction s'avère négligeable.

b. Angle solide du faisceau diffusé

Heller et Tabibian (148) ont montré que les mesures des facteurs de dépolarisation sur des particules de latex de polystyrène dépendent de l'angle solide du faisceau lumineux diffusé qui est observé.

Toutefois, si cet angle solide est inférieur à $1,5 \cdot 10^{-3}$ steradian, les variations du facteur de dépolarisation encore observées ne sont plus imputables aux différentes valeurs que l'angle solide peut avoir.

Cependant, Kratochvil et Smart en 1965 (149) ont vérifié que l'intensité de la composante verticale de la lumière diffusée à 90° par du latex de polystyrène de $1,17 \mu$ de diamètre est indépendante de l'angle solide du système d'observation lorsqu'il est compris entre $4 \cdot 10^{-4}$ et $1,4 \cdot 10^{-2}$ stéradian.

Dans notre appareil, nous avons un angle solide de $6 \cdot 10^{-4}$ stéradian pour notre faisceau diffusé. Nous l'avons considéré suffisamment petit pour négliger toute correction.

c. Réflexion du faisceau incident sur la paroi de la cellule

Une fraction de l'intensité du faisceau incident se réfléchissant sur la paroi de la cellule de mesure après avoir traversé la solution peut contribuer à la lumière diffusée que l'on observe. Si nous prenons un angle de diffusion de 45° , nous observons la lumière diffusée par le faisceau incident direct pour cet angle de diffusion plus la lumière diffusée par le faisceau incident réfléchi mais qui correspond à un angle de diffusion de 135° . Comme le diagramme de diffusion est asymétrique pour les grosses particules, nous mesurons alors la somme de deux phénomènes physiques qui sont fort différents l'un de l'autre, ce qui introduit une erreur qui n'est pas toujours négligeable. On élimine la diffusion due à la réflexion du faisceau incident en évitant cette réflexion par un piège à lumière.

Toutefois, comme nous faisons nos mesures à 90° , l'angle de diffusion est évidemment identique pour les deux faisceaux lumineux et

les précautions habituelles pour la mesure de la diffusion lumineuse ne s'avèrent pas nécessaires.

d. La diffusion multiple

Napper et Ottewill (150) ont étudié les effets de la diffusion multiple dans le cas d'hydrosols de latex de polysyrène. Ils sont arrivés à la conclusion que, pour éviter cet effet, la distance entre les centres des particules doit être deux cents fois plus grande que leur rayon. Ils conseillent pour les mesures du facteur de dépolarisation de faire des mesures pour plusieurs concentrations de particules et d'extrapoler à concentration nulle. Dans le cas du polystyrène, les relations entre les facteurs de dépolarisation et la concentration des particules diffusantes sont linéaires comme l'ont montré, outre Napper et Ottewill (150), Heller et Tabibian (148), Maron, Elder et Pierce (151). Nous constaterons plus loin qu'il en est fort heureusement de même pour les hydrosols de sélénium. Nous effectuerons donc nos mesures en fonction de la concentration particulaire et nous extrapolerons à concentration nulle pour déterminer les trois facteurs de dépolarisation.

e. Diffusion parasite

Les poussières et les agglomérats étant susceptibles de contribuer à la diffusion de la lumière, ils doivent être éliminés le mieux possible compte tenu que nous avons des particules dont la grosseur peut varier entre $100 \text{ m}\mu$ et $1.180 \text{ m}\mu$. Pour cela, toutes nos solutions sont filtrées sur Iéna G2 ou G3 juste avant d'être placées dans l'appareil de mesure.

VII. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Avant de mesurer la dépolarisation de la lumière diffusée par des particules sphériques de sélénium, nous avons testé notre appareil avec des substances dont le facteur de dépolarisation est connu et pour lesquelles des mesures expérimentales avaient déjà été effectuées.

1. La rhodamine

Une solution alcoolique de rhodamine, lorsqu'elle est éclairée par un faisceau lumineux polarisé horizontalement, diffuse de la lumière entièrement dépolarisée (134). Nous devons donc trouver $\rho_h = 1$.

Nous avons vérifié ce fait expérimentalement. Lorsque nous extrapolons les valeurs de ρ_h mesurées à concentration nulle, nous trouvons une valeur unitaire.

2. Le ludox

Le ludox est un hydrosol de silice amorphe fabriqué par Dupont et dont le diamètre moyen des particules sphériques est de 7μ . Nous avons donc des particules petites devant la longueur d'onde et isotropes. Théoriquement, nous devons donc trouver pour un tel hydrosol un facteur de dépolarisation ρ_u nul. Après extrapolation à concentration nulle, nous avons trouvé une valeur de ρ_u très faible de 0,003. Cette valeur est suffisamment petite pour considérer notre montage expérimental comme valable. Il faut noter

que Kratochvil et Smart (149) ont mesuré un facteur de dépolarisation ρ_u égal à 0,005 avec le même système mais avec un appareil Brice-Phoenix légèrement amélioré.

3. Le latex de polystyrène

Nous avons effectué des mesures de dépolarisation de la lumière diffusée sur plusieurs hydrosols de latex de polystyrène fabriqués d'une part par la "Dow Chemical Company", et d'autre part par J. Stone (152) au laboratoire. Les latex de polystyrène ont un indice de réfraction réel égal à 1,20 pour une longueur d'onde de 546 m μ . Les calculs théoriques de ρ_u en fonction du diamètre particulaire ont été faits en appliquant la théorie de Mie et ont été publiés par M. Kerker et E. Matijovic en 1960 (153) et par W. Heller W.J. Pangonis et N.A. Economou en 1961 (154). Comme plusieurs mesures expérimentales ont été effectuées sur des latex de polystyrène de la "Dow Chemical Company" (153)(155)(150)(148), nous pouvons ainsi confronter nos résultats avec ceux publiés antérieurement à notre travail. D'autre part, les latex de polystyrène fabriqués au laboratoire par J. Stone nous permettent de compléter le domaine des diamètres particuliers pour lequel nous pouvons effectuer des mesures de dépolarisation. Nous avons porté notre choix sur les systèmes S2, S3, S4 et S5.

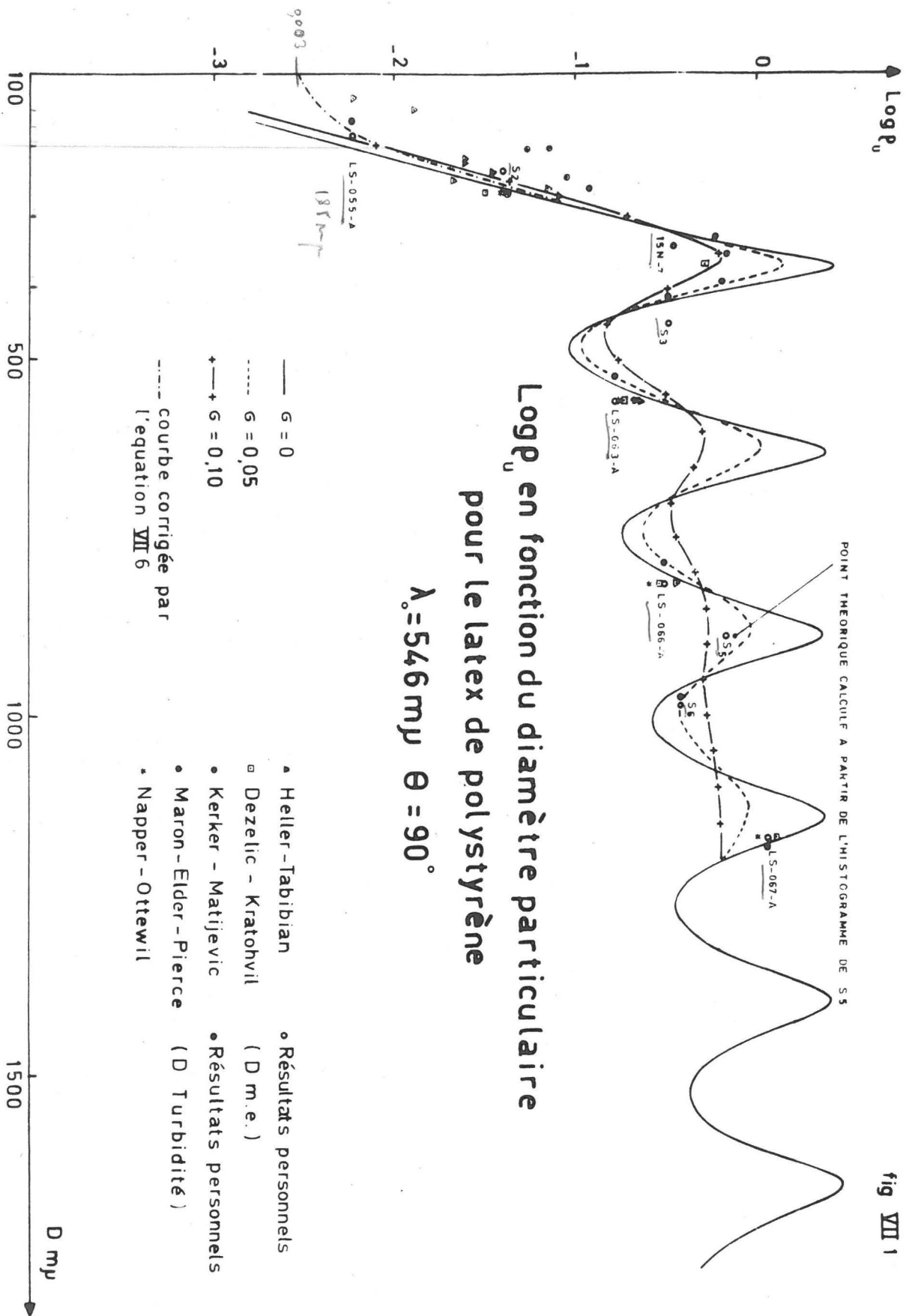
Le tableau VII.1 nous donne les diamètres moyens de ces systèmes mesurés à partir des micrographies électroniques (2^{ème} colonne), les facteurs de dépolarisation ρ_u mesurés expérimentalement et les diamètres particuliers qui y correspondent, ces résultats étant groupés par auteurs. L'avant dernière colonne reprend les valeurs de ρ_u mesurées avec notre appareil. Les diamètres des particules déterminés par turbidité sont repris dans la dernière colonne. Les sols de la "Dow Chemical Company" portent les numéros LS-055-A, 15N-7, LS-063-A, LS-066-A et LS-067-A. Les résultats expérimentaux ainsi que toutes les valeurs de ρ_u qui ont été déterminées jusqu'à

Tableau VII.1

n° système	D (m.e.)	Kerker, Matijevic (153)		Dezelic, Kratochvil (155)		Heller, Tabibian (148)		Napper, Ottewill (150)		D	D _{turb.}
		ρ_u	D	ρ_u	D	ρ_u	D	ρ_u	D		
LS-055-A	188									203	167
S2	235									258	234
15N-7	340									322	-
S3	450									418	409
L5-063-A	557	0,22	546	0,194	540	0,24	549	0,18	537	534	522
L5-066-A	814			0,306	796	0,38	808	0,27	788	799	784
S5	888									-	897
S6	972									963	985
L5-067-A	1.171			1,35	1.174			1,08	1,182	1.173	1.185

D = diamètre moyen des particules exprimé en μ .

fig VII 1



ce jour sur des sols de latex de polystyrène sont repris sur la figure VII.1 qui représente la variation du $\log \rho_u$ en fonction du diamètre particulaire D ainsi que l'effet de l'hétérodispersité du système sur la courbe $\log \rho_u$ en fonction de D . Le calcul de ces courbes a été explicité au Chapitre V.

Nous avons également mesuré ρ_u pour trois sols de diamètres particuliers de 62, 68 et 96 $m\mu$. Nous avons trouvé la même valeur que dans le cas du ludox et ceci pour les trois systèmes, c'est-à-dire 0,003. Cette valeur sera expliquée dans la partie c. de ce chapitre. Nous pouvons déjà dire que 0,003 constitue pour ρ_u la valeur limite mesurable par notre appareil en dessous de laquelle la détermination du diamètre des particules de latex de polystyrène n'a plus de signification. Elle correspond à un diamètre de 185 $m\mu$.

Le système S5 a un diamètre particulaire correspondant à un maximum dans la courbe $\log \rho_u$ en fonction de D (cf. Fig. VII.1). De plus, le point expérimental se situe largement en dessous du point théorique. Il n'est donc pas valable de déterminer un diamètre particulaire à partir de cette mesure. Toutefois, le sol S5 est relativement hétérodispersé. Sa déviation standard σ a pu être évaluée sur des micrographies électroniques. J. Stone (152) a trouvé un σ de 0,067. Vu les effets de l'hétérodispersité aux extrema des courbes $\log \rho_n$ en fonction de D , nous avons cru nécessaire de calculer, à partir de l'histogramme des fréquences qui a permis d'évaluer σ , le point théorique correspondant au système étudié. Nous avons trouvé un très bon accord avec le point expérimental (Fig. VII.1).

Nous remarquons donc que nos mesures effectuées sur des latex de polystyrène en solution colloïdale par notre appareil sont en accord d'une part avec les mesures effectuées antérieurement sur les mêmes systèmes, d'autre part avec les valeurs théoriques calculées à l'aide de la théorie de Mic.

4. Le sélénium

a. Préparation des hydrosols de sélénium

La méthode de préparation des sols de sélénium homéodisperses a été mise au point dans ce laboratoire (106). Nous en avons déjà exposé brièvement le principe au début du Chapitre V. Il s'agit d'une méthode dite de nucléation hétérogène. La technique expérimentale a été décrite avec détails par J. Dauchot (61). Nous ne reprendrons ici que les points principaux. Nous préparons tout d'abord des germes d'or par addition de thiocyanate de potassium à une solution de chlorure aurique. Après réduction complète du sel d'or, nous ajouterons du dioxyde de sélénium et de l'hydrate d'hydrazine. Le dioxyde de sélénium sera réduit par l'hydrate d'hydrazine et se déposera sur les germes d'or. Les conditions expérimentales ont été choisies pour qu'il n'y ait aucune nucléation homogène du sélénium. Pour faire varier le diamètre particulaire du sol de sélénium ainsi obtenu, nous pouvons introduire des quantités différentes de germes d'or lors de la réduction du sélénium. Le diamètre sera d'autant plus petit que le nombre de germes sera plus grand. Ensuite, pour obtenir des sols de diamètres plus grands, vu que si l'on restreint trop le nombre de germes d'or, on obtient des sols hétérodisperses, on procède par "seeding" ou ensemencements dichotomiques successifs. Nous avons ainsi obtenu des hydrosols de sélénium dont le diamètre particulaire varie de 100 à 480 μ .

b. Détermination du diamètre particulaire par turbidité

J. Dauchot a mis au point dans ce laboratoire une méthode de détermination des diamètres particuliers par mesure de la turbidité (61). Cette méthode a l'avantage d'être non destructive, rapide, précise et elle permet en même temps d'estimer le degré de dispersion des dimensions particulières.

Nous avons donc appliqué systématiquement cette méthode aux hydrosols que nous avons préparés. Les spectres expérimentaux obtenus à l'aide du spectrophotomètre Jouan sont comparés aux spectres

théoriques qui ont été calculés d'après la théorie de Mie (105). Le diamètre particulaire moyen des sols très homéodisperses peut être estimé de cette manière à $\pm 1 \text{ m}\mu$. Plus le sol est hétérodispersé plus l'intervalle d'erreur sur le diamètre s'élargit. Toutefois, en général, nous avons obtenu des systèmes suffisamment homéodisperses pour pouvoir déterminer le diamètre particulaire à $\pm 2 \text{ m}\mu$.

c. Mesure du facteur de dépolarisation

Nous avons effectué nos mesures des trois facteurs de dépolarisation en fonction de la fraction volumique en sélénium, à deux longueurs d'onde : 434 et 546 $\text{m}\mu$. Nous avons obtenu des droites dans la majorité des cas. Il nous était alors facile d'extrapoler à fraction volumique nulle pour trouver leurs valeurs. Les figures VII.2 et VII.3 nous montrent quelques exemples d'extrapolation de ρ_u à fraction volumique nulle. Nous voyons que la pente de la droite varie avec le diamètre particulaire.

La théorie de Mie prévoit pour des particules sphériques, isotropes et d'indice de réfraction quelconque, des valeurs nulles pour ρ_h et ρ_v . Nous nous sommes d'abord préoccupés de ces deux facteurs de dépolarisation et nous avons mesuré pour tous les systèmes étudiés des valeurs de ρ_h et ρ_v différentes de zéro quoique très petites, contrairement aux prévisions de la théorie de Mie. Nous ne pouvons mettre en doute cette théorie car elle a été vérifiée expérimentalement dans le cas des hydrosols de sélénium lors de mesures de turbidité par J. Dauchot (61). D'autre part, les particules de sélénium que nous fabriquons sont bien sphériques comme cela a été montré par microscopie électronique par le même auteur. Nous avons dû alors admettre que notre système de mesure des facteurs de dépolarisation introduit une erreur.

Pour les différents systèmes que nous avons étudiés, nous avons porté les valeurs expérimentales en fonction du diamètre particulaire (Fig. VII.4 à VII.7). Nous constatons que les valeurs expérimentales varient parfois considérablement avec le diamètre particulaire. Il se dessine

fig VII 2

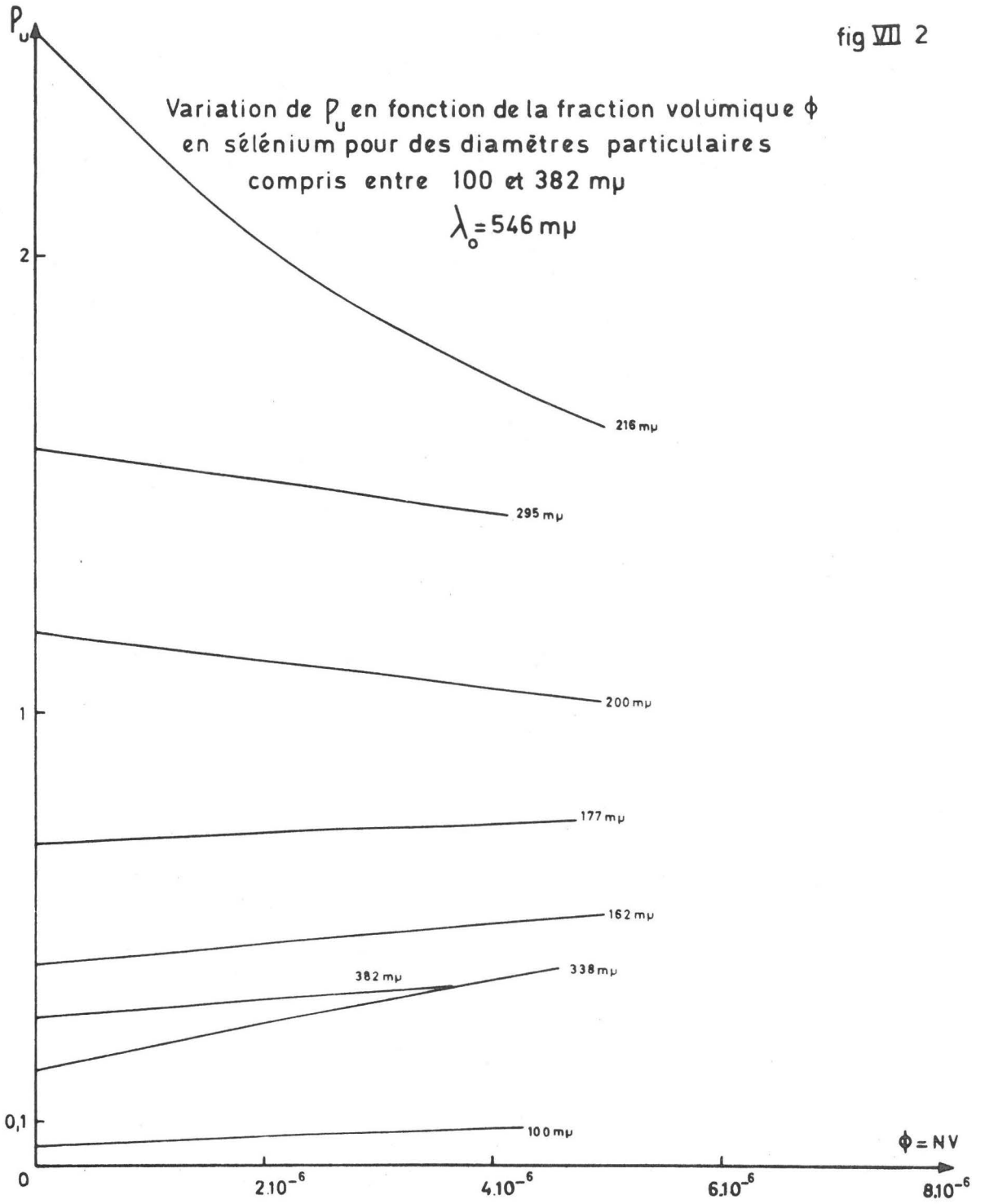


fig VII 3

Variation de ρ_v en fonction de la fraction volumique ϕ
 en sélénium pour des diamètres particuliers compris
 entre 100 et 400 m μ

$$\lambda_0 = 434 \text{ m}\mu$$

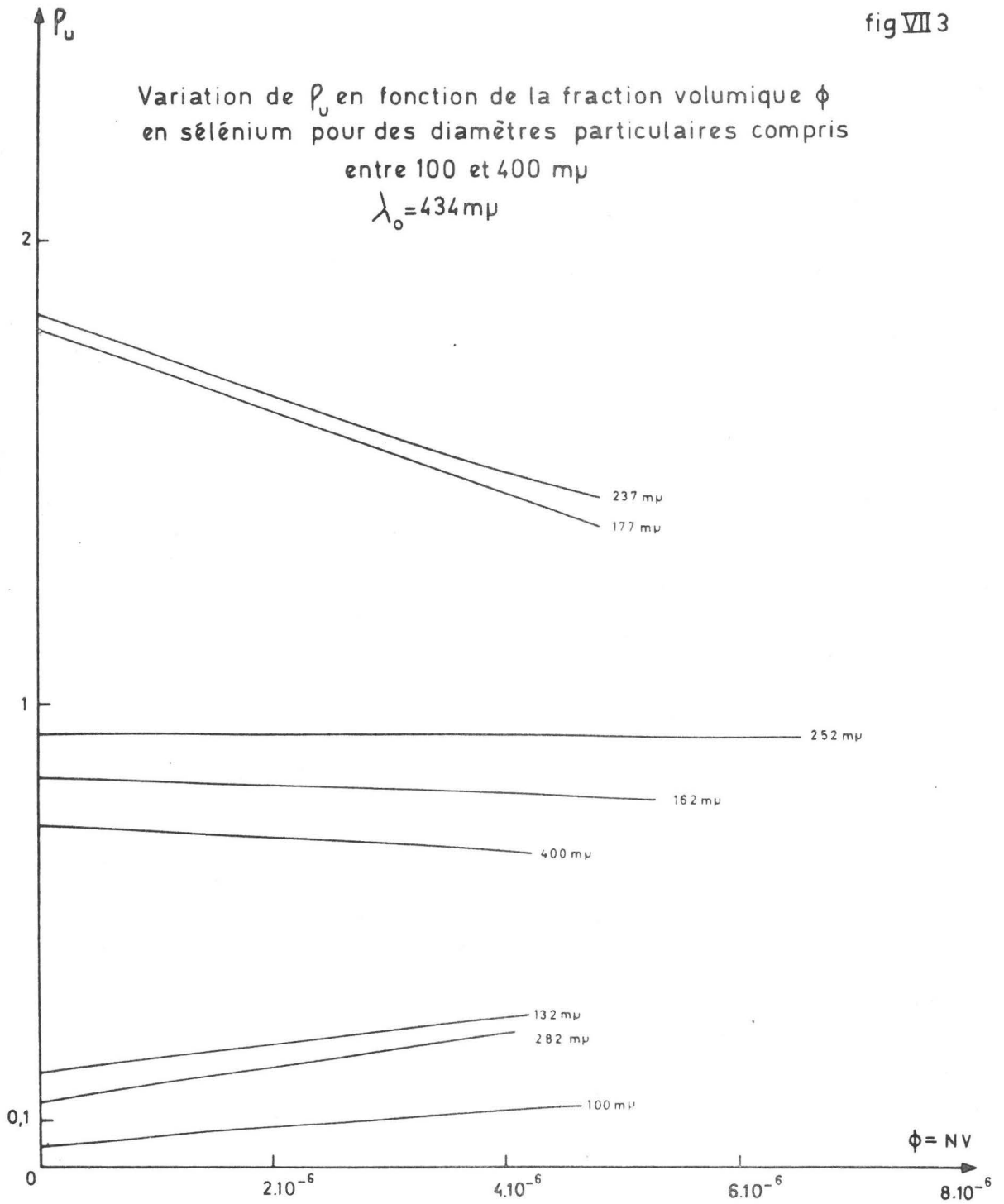


fig VII 4

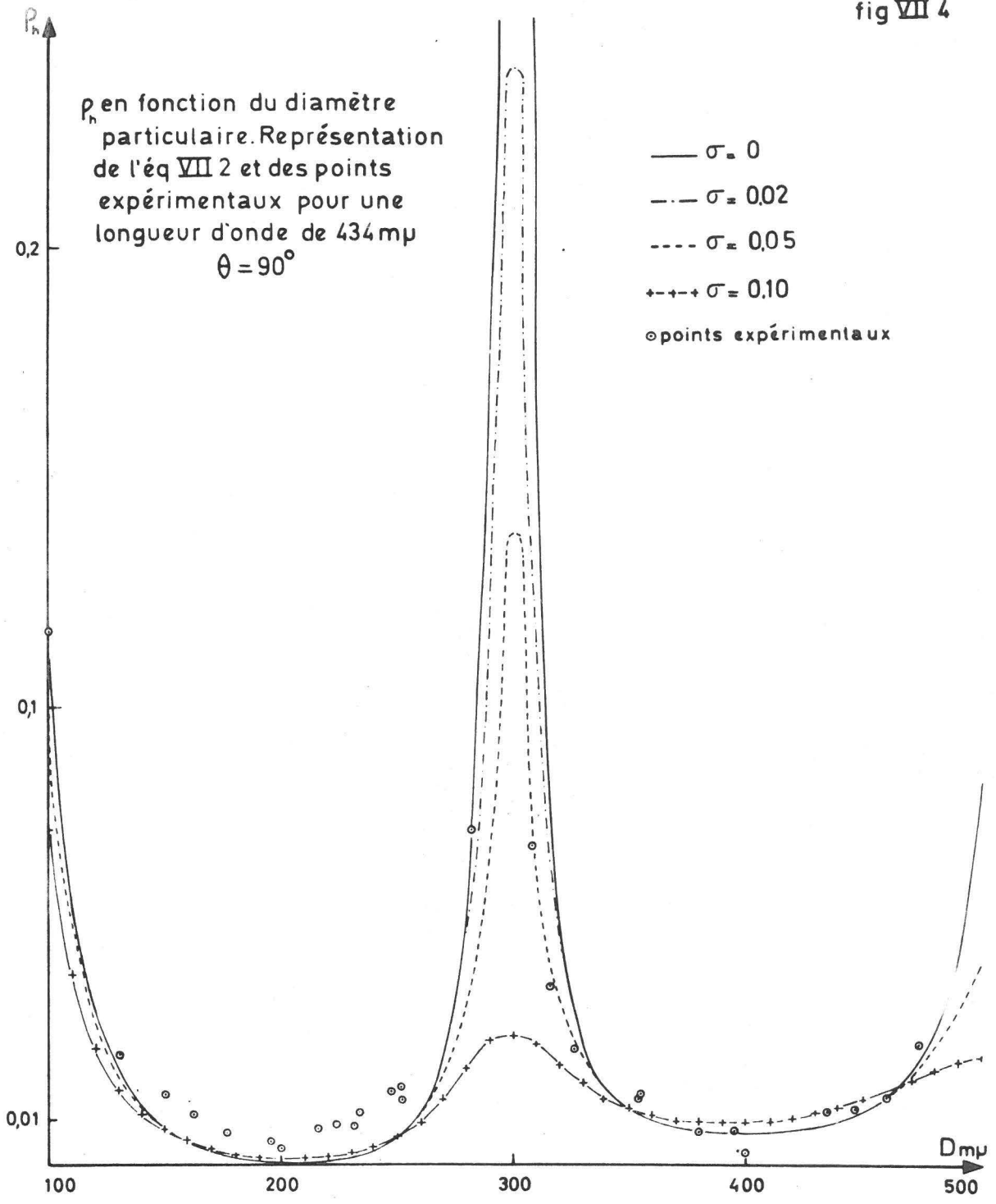


fig VII 5

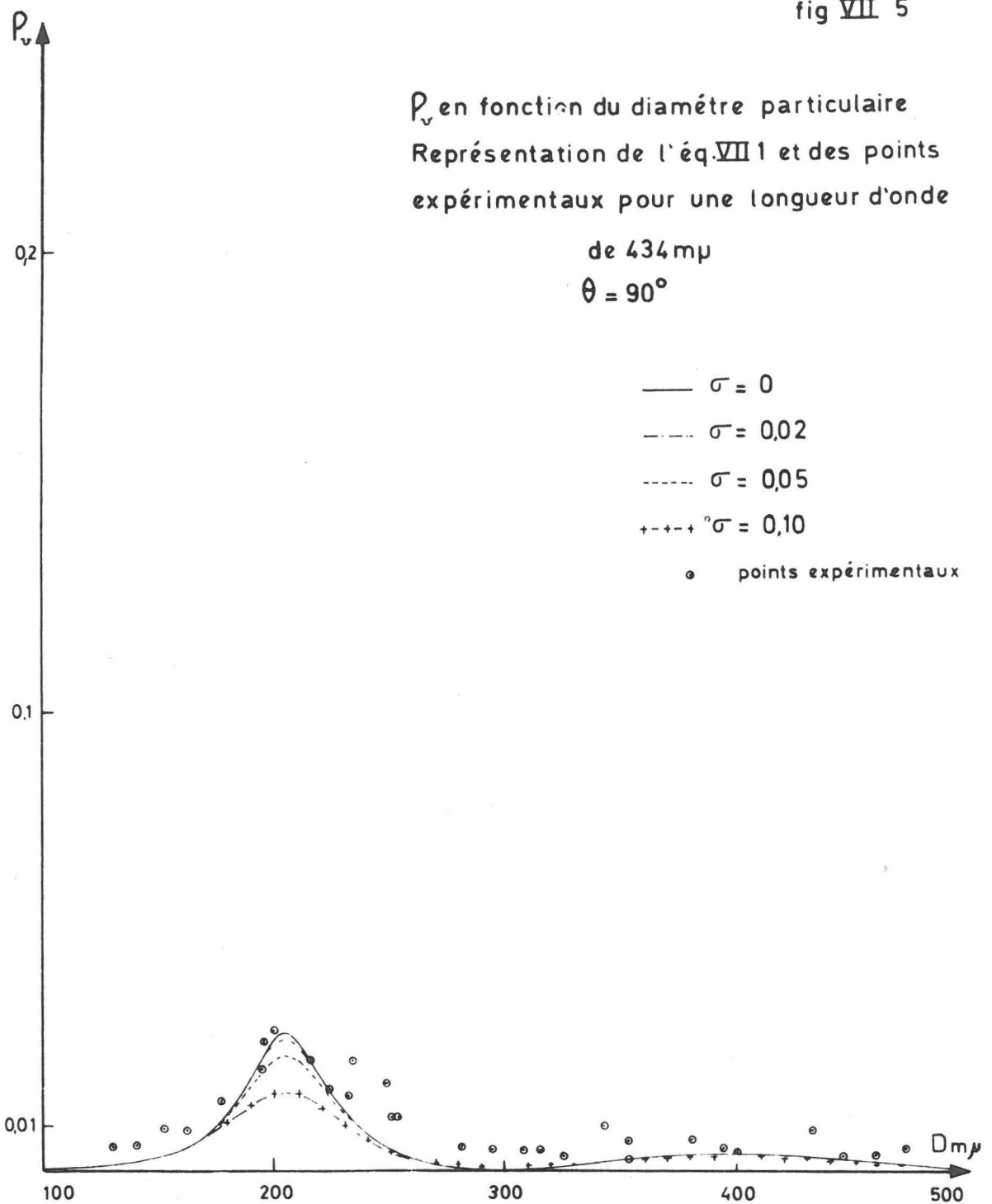


fig VII 6

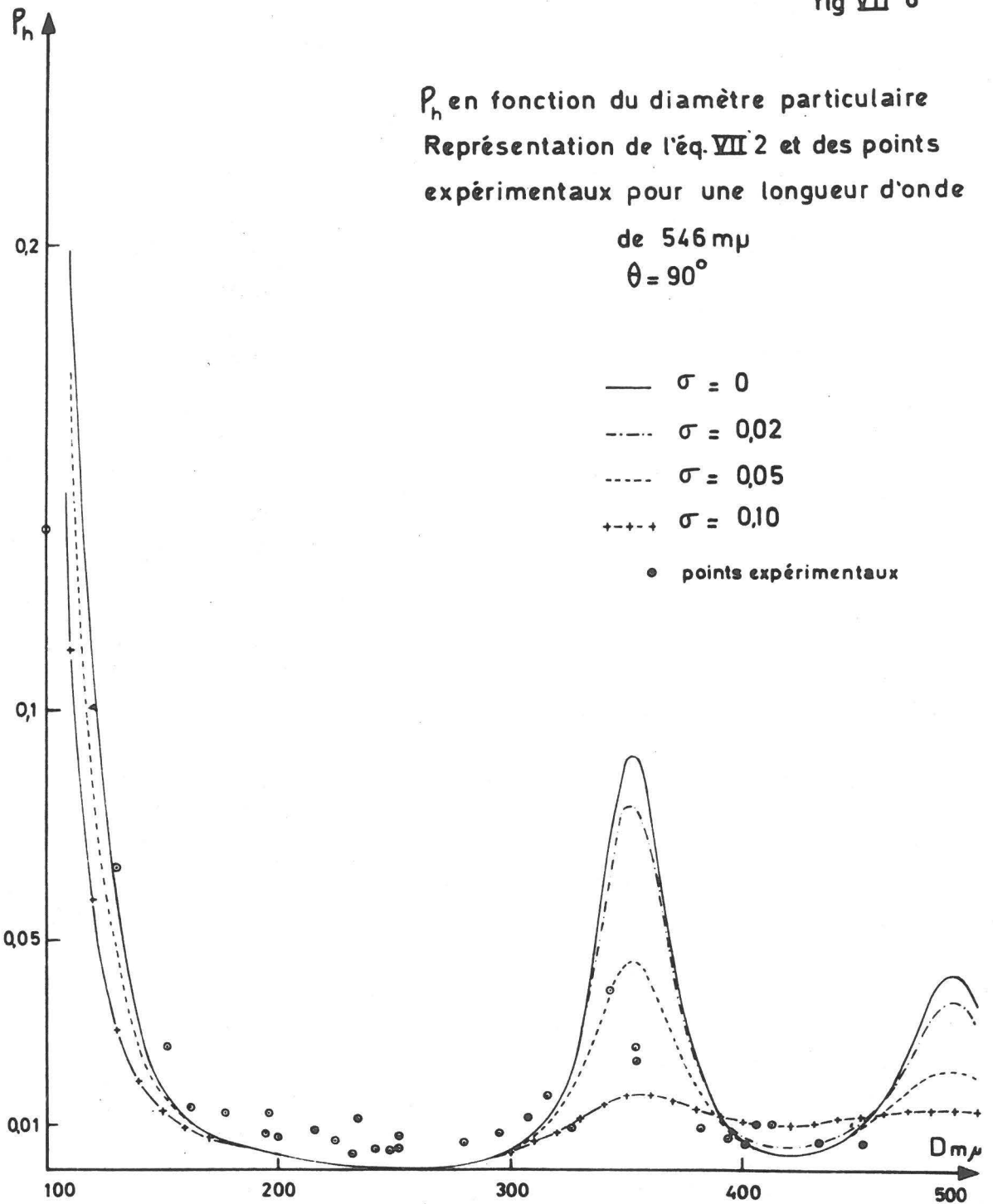
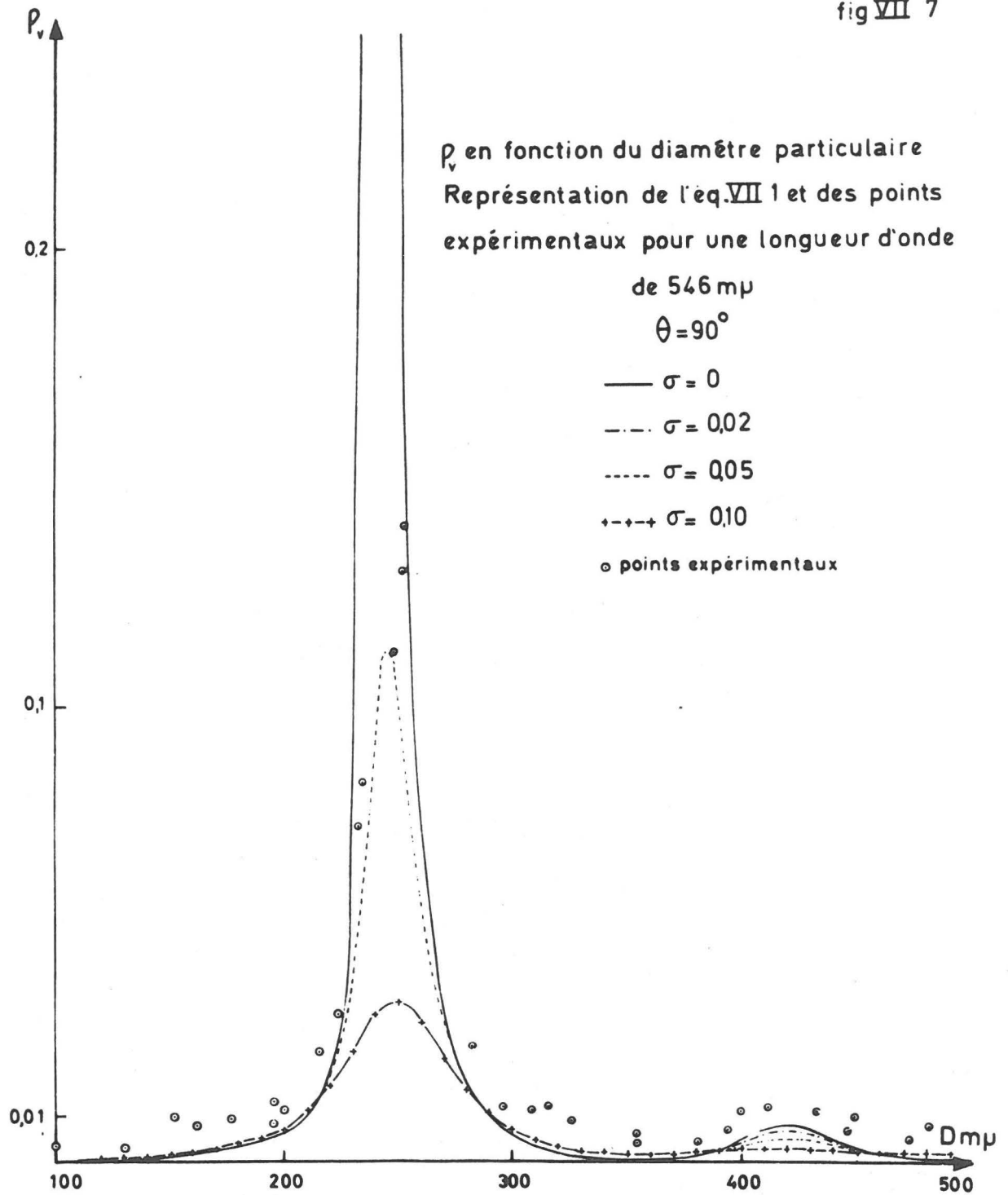


fig VII 7



des maxima et des minima. D'autre part, nous ne mesurons jamais une valeur nulle ou négative : nos points expérimentaux, dans les régions minima, se situent en moyenne aux environs de 0,005.

Essayons tout d'abord d'expliquer les maxima. Nous constatons que les maxima des courbes de ρ_v mesurés en fonction du diamètre particulaire pour les deux longueurs d'onde correspondent aux maxima des courbes de ρ_u calculés en fonction du diamètre particulaire pour les mêmes longueurs d'onde respectivement.

D'autre part, les maxima des ρ_h mesurés correspondent aux minima des ρ_u calculés.

Tout se passe donc comme si nous mesurons un facteur de dépolarisation proportionnel à ρ_u dans le cas de ρ_v et inversement proportionnel à ρ_u dans le cas de ρ_h . La constante de proportionnalité serait évidemment relativement très petite.

Nous avons alors fait l'hypothèse que notre polariseur qui est un prisme de Glan-Thompson (cf. Chapitre VI) ne polarise pas linéairement toute la lumière de la source lumineuse. Lorsque son axe de polarisation est vertical, il laisse passer une fraction de lumière non polarisée, ce qui peut se représenter par une toute petite composante horizontale. Celle-ci, lorsqu'elle tombe sur la particule de sélénium, produira elle aussi de la lumière diffusée dont la direction de polarisation sera évidemment horizontale car nous avons une particule sphérique et isotrope. De ce fait, nous mesurons un facteur de dépolarisation ρ_v non nul. L'intensité de la composante verticale de la lumière diffusée est proportionnelle à i_1 comme nous l'avons vu au Chapitre III. L'intensité de la composante horizontale de la lumière diffusée sera, elle, proportionnelle à ξi_2 , ξ pouvant représenter la fraction de lumière non polarisée par le Glan-Thompson.

Nous pouvons donc écrire :

$$\rho_v = \frac{\xi i_2}{i_1} \quad (\text{VII.1})$$

Nous avons évidemment le même phénomène lorsque l'axe de polarisation du Glan-Thompson est horizontal car nous considérons que la quantité de lumière non polarisée après le passage à travers le Glan-Thompson est constante, quelle que soit la position de son plan de transmission. La fraction de lumière non polarisée peut se représenter alors par une composante verticale. Celle-ci produira une composante verticale dans la lumière diffusée. L'intensité de cette composante sera proportionnelle à i_1 et l'intensité de la composante horizontale est proportionnelle à i_2 comme nous l'avons vu au Chapitre III.

Nous pouvons écrire :

$$\rho_h = \frac{i_1}{i_2} \quad (\text{VII.2})$$

Nous avons calculé ρ_v et ρ_h en fonction du diamètre particulaire pour un ξ de 0,005 à partir des valeurs de i_1 et i_2 que nous avons calculées au Chapitre IV. Cette valeur particulière de ξ explique d'une manière satisfaisante les maxima des courbes de ρ_v et ρ_h en fonction des diamètres particuliers. Nous avons représenté les équations (VII.1) et (VII.2) sur les figures VII.4 à VII.7.

Etant donné que les systèmes étudiés ne sont pas parfaitement homéodisperses, nous avons calculé les équations (VII.1) et (VII.2) en tenant compte de l'effet de l'hétérodispersité sur i_1 et i_2 tel que nous l'avons expliqué et calculé au Chapitre V.

Les équations (VII.1) et (VII.2) ont été calculées pour des valeurs de la déviation standard σ de 0,02, 0,05 et 0,10 (Fig. VII.4 à VII.7).

Nous remarquons que les courbes obtenues sont confondues avec l'abscisse pour certaines valeurs du diamètre particulaire.

Si, théoriquement, les valeurs que prennent ρ_h et ρ_v définis par les équations (VII.1) et (VII.2) ne sont jamais nulles, elles sont suffisamment petites pour être assimilées à zéro. Toutefois, comme nous l'avons déjà signalé, nos mesures expérimentales ne sont jamais nulles ou négatives. Dans les domaines de diamètres où nous

devrions trouver des valeurs nulles malgré l'erreur introduite par le polariseur et représentée par les équations (VII.1) et (VII.2), nous trouvons une valeur moyenne de 0,005. Nous devons donc ajouter à ces équations un terme égal à 0,005 qui va hausser la courbe théorique et ainsi expliquer d'une manière satisfaisante tous les résultats trouvés.

Nos équations (VII.1) et (VII.2) deviennent :

$$\rho_v = \frac{0,005 i_2}{i_1} + 0,005 = \frac{0,005 i_2 + 0,005 i_1}{i_1} \quad (\text{VII.3})$$

$$\rho_h = \frac{0,005 i_1}{i_2} + 0,005 = \frac{0,005 i_1 + 0,005 i_2}{i_2} \quad (\text{VII.4})$$

Pour expliquer ce terme que nous venons d'ajouter, il faut se rappeler que lors des mesures de ρ_u pour le ludox et les sols de latex de polystyrène de diamètre particulaire inférieur à 185μ , nous avons trouvé une valeur de ρ_u de 0,003 alors que théoriquement nous devrions trouver soit zéro dans le cas du ludox soit des valeurs nettement plus petites pour le latex de polystyrène tel que le montrent les calculs théoriques représentés sur la Fig. VII.1. Rappelons que, dans la théorie de Mie et d'une manière tout-à-fait générale, plus le diamètre de la particule est petit, plus i_2 devient petit devant i_1 . ρ_u tend donc vers une valeur nulle pour les petits diamètres.

Cette erreur de mesure ne peut être imputable au polariseur car pour de telles mesures il est retiré du faisceau lumineux incident. Nous devons donc chercher l'explication dans le système optique du faisceau diffusé qui se compose entre autres d'un analyseur identique au polariseur et d'un prisme de Wollaston (cf. Chapitre VI). L'analyseur présente évidemment le même défaut que le polariseur. Toutefois, il sert ici à égaler l'intensité de deux faisceaux polarisés linéairement perpendiculairement l'un par rapport à

l'autre comme nous l'avons décrit au Chapitre VI.

L'erreur qu'il introduit est identique pour les deux faisceaux que l'on compare et n'affecte pas les mesures de ρ_u , ρ_h et ρ_v . Par contre, le Wollaston qui sépare géométriquement le faisceau diffusé en deux faisceaux polarisés linéairement, l'un horizontalement et l'autre verticalement peut présenter le même défaut que le Glan-Thompson, c'est-à-dire laisser dans chaque faisceau une fraction de lumière non polarisée. Si nous prenons le faisceau polarisé horizontalement, il aura donc également une petite composante de lumière polarisée verticalement qui sera proportionnelle à l'intensité de la composante verticale de la lumière diffusée i_1 avant son passage au travers du Wollaston. Pour le faisceau polarisé verticalement, il aura donc également une petite composante de lumière polarisée ^{horizontalement} ~~verticalement~~ qui sera proportionnelle à l'intensité de la composante ^{horizontale} ~~verticale~~ de la lumière diffusée i_2 avant son passage au travers du Wollaston. La constante de proportionnalité est évidemment identique dans les deux cas. L'intensité i_2 de la composante horizontale de la lumière diffusée est donc affectée d'une intensité supplémentaire proportionnelle à i_1 et l'intensité i_1 de la composante verticale de la lumière diffusée est augmentée d'une intensité proportionnelle à i_2 . Nous pouvons donc écrire pour ρ_u :

$$\rho_u = \frac{i_2 + \xi' i_1}{i_1 + \xi' i_2} \quad (\text{VII.5})$$

Lorsque ρ_u est petit, nous avons $i_2 \ll i_1$. De ce fait, $\xi' i_2$ est très petit devant i_1 . Nous pouvons donc le négliger et écrire :

$$\rho_u = \frac{i_2 + \xi' i_1}{i_1} = \frac{i_2}{i_1} + \xi' \quad (\text{VII.6})$$

Dans le cas du ludox et des latex de polystyrène de petit diamètre particulière, la mesure de ρ_u est donc en fait une mesure de ξ'

car i_2/i_1 est nul ou très petit. D'autre part, pour les mesures de ρ_v et ρ_h , nous avons ajouté un terme égal à 0,005 aux équations (VII.1) et (VII.2). Nous voyons maintenant que l'origine de ce terme est expliquée par le comportement du Wollaston.

Nous pouvons donc écrire pour ρ_h et ρ_v les équations suivantes :

$$\rho_v = \frac{\xi i_2}{i_1} + \xi' = \frac{\xi i_2 + \xi' i_1}{i_1} \quad (\text{VII.7})$$

$$\rho_h = \frac{\xi i_1}{i_2} + \xi' = \frac{\xi i_1 + \xi' i_2}{i_2} \quad (\text{VII.8})$$

Nous avons calculé les valeurs de ρ_u pour les deux longueurs d'onde de travail à partir de l'équation (VII.5) et ceci en fonction du diamètre des particules de sélénium. Nous avons ainsi obtenu des courbes légèrement modifiées par rapport aux figures IV.54 et IV.55 (Fig. VII.8 et VII.9). Nous avons également fait les calculs de ρ_u corrigé en tenant compte de l'hétérodispersité des systèmes étudiés suivant le principe exposé au Chapitre V. Nous avons tracé les courbes du $\log \rho_u$ en fonction du diamètre D pour des G de 0,05 et 0,10 (Fig. VII.8 et VII.9). Sur ces dernières figures, nous avons porté les valeurs mesurées expérimentalement sur des sols de sélénium dont le diamètre des particules a été déterminé par spectrophotométrie. Nous constatons que dans le domaine de diamètres particuliers où l'hétérodispersité du système n'affecte presque pas la courbe de $\log \rho_u$, l'accord entre les valeurs expérimentales et la courbe théorique est très satisfaisant. Par contre, pour les sols dont le diamètre correspond à un extremum de la courbe $\log \rho_u$. Ces effets dus à l'hétérodispersité deviennent très importants. Il est alors difficile de déterminer le diamètre particulière à partir de la valeur expérimentale de ρ_u . Par contre, nous avons une information très sensible sur la dispersité des diamètres des particules présentes dans le sol.

Fort heureusement, rappelons-le, pour les deux longueurs d'onde choisies, on peut pratiquement obtenir un domaine de température où σ joue peu à une longueur d'onde, ce qui permet de déterminer le diamètre particulaire, et à l'autre longueur d'onde, il est alors possible d'estimer l'hétérodispersité.

Les tableaux VII.2 et VII.3 reprennent le numéro du système, le diamètre particulaire déterminé par turbidité ($D_{\text{turb.}}$), les valeurs de ρ_u extrapolées à concentration nulle, le log de ρ_u et les valeurs du diamètre correspondant trouvées sur les Fig. VII.8 et VII.9.

Tableau VII.2

$$\lambda_0 = 434 \text{ m}\mu$$

n°	D turb. m μ	ρ_u	log ρ_u	D dépol. m μ
147	100	0,0472	2,674	99
51	130	0,205	7,312	126
154	152	0,662	7,821	153
53	162	0,841	7,925	158
136	177	1,810	7,908	174
141	195	3,210	0,507	187
52	200	3,340	0,524	188
137	224	3,23	0,509	225
157	230	2,385	0,377	231
166	232	2,100	0,322	234
132	234	1,848	0,267	236
201	235	1,925	0,284	236
158	248	0,980	7,991	248
142	252	0,810	7,908	251
117	252	0,937	7,972	249
159	282	0,145	7,161	276
138	295	0,157	7,196	275
160	308	0,099	2,996	320
118	326	0,262	7,418	336
203	338	0,224	7,350	333
139	343	0,332	7,521	341
424	354	0,392	7,594	346
208	360	0,445	7,648	351
209	382	0,560	7,750	361
119	400	0,739	7,869	400
140	433	0,652	7,814	426
205	446	0,475	7,677	448
426	453	0,443	7,646	452
206	478	0,253	7,403	471

Tableau VII.3

$$\lambda_0 = 546 \text{ m}\mu$$

n°	D turb. m μ	ρ_u	log ρ_u	D dépol. m μ
147	100	0,048	2,681	119
51	130	0,076	2,881	127
154	152	0,378	7,577	155
53	162	0,443	7,646	159
136	177	0,711	7,852	174
141	195	1,060	0,025	193
52	200	1,173	0,069	196
156	216	2,500	0,398	215
137	224	3,880	0,589	221
166	230	7,240	0,860	227
132	234	6,130	0,787	225
201	235	8,500	0,929	228
158	248	10,750	1,031	263
142	252	9,340	0,970	265
117	252	8,100	0,908	267
159	282	2,330	0,367	288
138	295	1,58	0,199	295
160	308	0,870	7,940	306
203	338	0,209	7,32	327
424	354	0,270	7,43	
208	360	0,213	7,328	380
209	382	0,325	7,512	385
119	400	1,166	0,067	404
62	405	1,100	0,041	403
109	412	1,130	0,053	403
205	446	0,698	7,845	445
426	453	0,574	7,579	449
206	478	0,261	7,417	465

fig VII 8

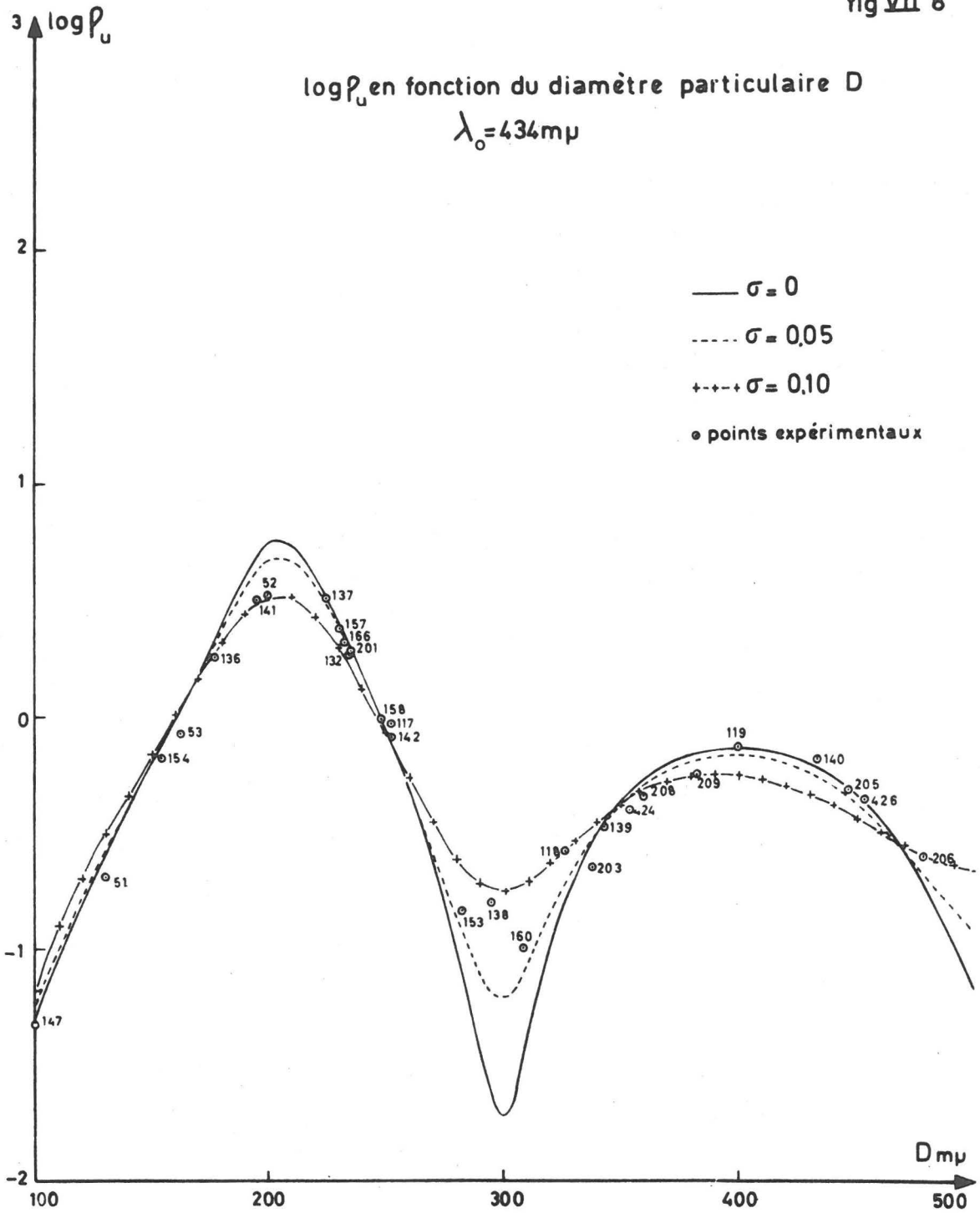
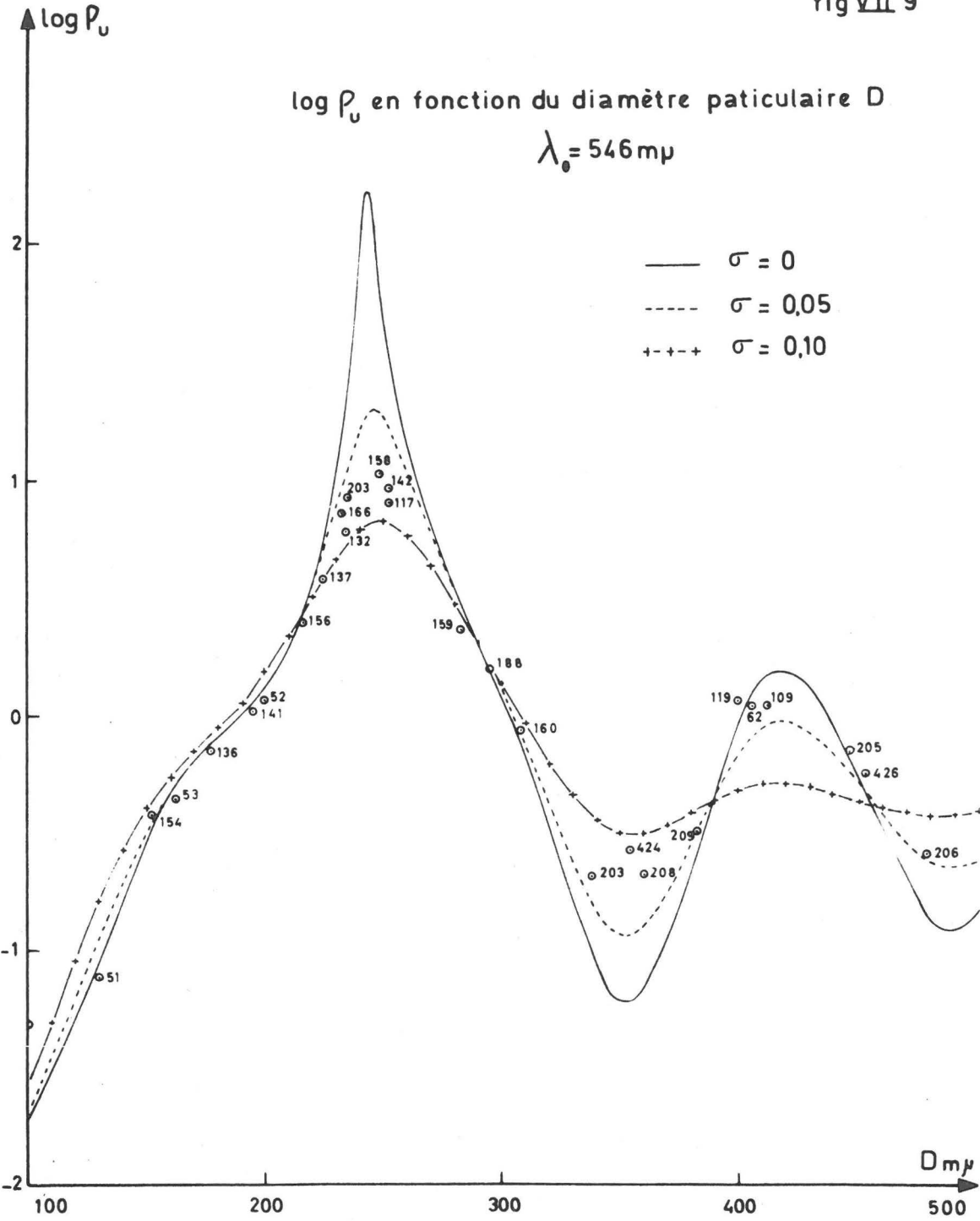


fig VII 9



CONCLUSIONS

Nous avons étudié dans le présent travail les trois facteurs de dépolarisation ρ_u , ρ_h et ρ_v de la lumière diffusée par des sols colloïdaux de sélénium dont les particules sont sphériques et dont l'indice de réfraction est complexe dans le domaine visible du spectre électromagnétique. Nous avons tout d'abord défini les facteurs de dépolarisation et nous les avons reliés à la taille et à la forme des particules colloïdales.

Pour le cas de particules sphériques dont l'indice de réfraction est complexe et dont la taille n'est pas petite devant la longueur d'onde du faisceau incident ($a > 1/20 \lambda$) nous devons appliquer la théorie de Mie. Pour cela, nous avons porté notre choix sur les valeurs de l'indice de réfraction complexe du sélénium obtenue par Koehler (1959) qui offrent le maximum de garantie comme le travail de J. Dauchot en ce laboratoire l'a très bien montré.

Nous avons calculé à l'aide de l'ordinateur IBM 7040 les différentes valeurs de i_1 , i_2 et ρ_u pour des diamètres de 120 à 500 $m\mu$ (de 20 en 20 $m\mu$); pour une longueur d'onde de 546 $m\mu$ et pour des angles de diffusion compris entre 0 et 180° (de 5 en 5°). L'examen de ces résultats nous montre qu'à partir d'un certain diamètre particulière les relations de ρ_u avec d'une part l'angle de diffusion et d'autre part le diamètre des particules deviennent très compliquées.

Il est alors plus aisé de fixer un angle de diffusion et de choisir plusieurs longueurs d'onde afin de lever l'équivoque sur le diamètre particulière que nous donnent certaines valeur de ρ_u .

Une autre série de calculs a été réalisée et a fourni des valeurs de i_1 , i_2 et ρ_u pour un angle de diffusion de 90°, pour deux longueurs d'onde 434 et 546 $m\mu$ et pour des diamètres compris entre 0 et 500 $m\mu$ (de 10 en 10 $m\mu$).

Nous voyons, d'après les résultats de ces calculs, que nous pouvons tirer toutes les informations nécessaires concernant le système étudié en choisissant ce seul angle de diffusion de 90°.

Nous avons aussi calculé l'influence de la dispersion dimensionnelle sur le facteur de dépolarisation ρ_u à 90° pour des sols ayant des diamètres moyens compris entre 100 et 500 $m\mu$ (de 10 en 10 $m\mu$). Nous avons fait l'hypothèse d'une distribution normale et nous avons introduit dans la fonction de distribution les valeurs de 0,02 ; 0,05 et 0,10 pour les dérivations standard.

Nous constatons que la mesure de ρ_u nous donne pour certains domaines de diamètres, le diamètre moyen des particules du système étudié ρ_u étant très peu sensible à l'hétérodispersité du système. Par contre, d'autres gamme de dimensions qui correspondent aux valeurs extrema de ρ_u sont très sensibles à l'hétérodispersité du système ; elle nous permettra alors d'estimer la déviation standard si le diamètre moyen est connu.

On voit donc tout l'intérêt qu'il y a à poursuivre l'étude de ρ_u à deux longueurs d'onde en s'arrangeant pour que la dimension particulière étudiée corresponde, pour une longueur d'onde, à un domaine où l'on pourra mesurer le diamètre moyen, et pour l'autre longueur d'onde, à un domaine où l'on pourra estimer l'hétérodispersité.

Pour mesurer les facteurs de dépolarisation, nous avons conçu et réalisé un appareil dont les caractéristiques principales sont reprises brièvement ci-dessous :

1°) Nous avons choisi pour le faisceau incident un montage optique télécentrique qui nous a permis d'obtenir un faisceau lumineux pour lequel les rayons extrêmes ne s'écartent pas plus de quelques minutes d'arc de l'axe optique.

2°) Pour la mesure même des facteurs de dépolarisation nous avons porté notre choix sur la méthode de Cornu qui lie directement ces facteurs à une mesure d'angle. De plus, cette méthode permet la modulation du faisceau diffusé, ce qui offre beaucoup d'avantage expérimentaux pour la détection qui se fait à l'aide d'un dispositif photoélectrique.

3°) Vu les calculs préliminaires effectués, nous avons choisi un angle expérimental de 90° car les mesures des facteurs de dépolarisation y sont riches en information à condition de travailler à plusieurs longueurs d'onde.

Les mesures des facteurs de dépolarisation ont été effectuées sur des suspensions colloïdales homéodisperses de sélénium. Celles-ci ont été préparées selon une méthode de nucléation hétérogène mise au point

au laboratoire. Nous avons disposé ainsi de suspensions colloïdales de sélénium dont les diamètres sont compris entre 100 et 480 $m\mu$. Ceux-ci ont été déterminés par mesure de turbidité suivant une méthode qui a été mise au point au laboratoire. Cette méthode est extrêmement rapide et précise et permet en même temps d'estimer le degré de dispersion des dimensions particulières. Elle nous fut un guide précieux pour aborder l'étude de la dépolarisation de la lumière diffusée par des particules à indice de réfraction complexe qui, rappelons-le n'avait jamais été réalisée précédemment.

La théorie de Mie prévoit pour des particules sphériques possédant un indice de réfraction complexe des facteurs ρ_h et ρ_v nuls. Nos mesures nous ont donné pour ces deux facteurs de dépolarisation des valeurs différentes de zéro quoique petites. Nous avons pu expliquer ceci par deux erreurs introduites par notre appareil. L'une des deux erreurs est due au polariseur; elle affecte donc seulement ρ_h et ρ_v tandis que l'autre erreur est due au prisme de Wollaston; elle affecte donc les trois facteurs de dépolarisation. Cette dernière erreur a été confirmée par le fait que nous avons mesuré une valeur différente de zéro pour ρ_u sur des systèmes qui devaient en principe avoir $\rho_u = 0$ (diffusion de Rayleigh).

Nous avons trouvé un accord très satisfaisant entre les valeurs expérimentales de ρ_u et la courbe théorique calculée à l'aide des équations de Mie pour les domaines de diamètre particulaire où l'hétérodispersité du système n'a presque pas d'influence sur la valeur de ρ_u . Il faut remarquer que le fait de travailler à deux longueurs d'ondes différentes écarte l'équivoque possible sur le diamètre particulaire qui provient du fait que plusieurs diamètres particuliers donnent le même ρ_u . En effet, si pour une longueur d'onde et un ρ_u mesuré nous pouvons par exemple choisir entre quatre valeurs différentes du diamètre particulaire, la valeur de ρ_u mesurée pour le même système à une autre longueur d'onde écarte généralement trois d'entre elles. D'autre part, si l'on considère pour les deux longueurs d'onde choisies la somme des domaines de dimensions particulières pour lesquelles l'hétérodispersité n'a pas d'influence sur ρ_u , on constate que l'on couvre tous les diamètres compris entre 100 et 500 $m\mu$; Il sera donc toujours possible de déterminer le diamètre moyen des particules d'une suspension colloïdale de sélénium à condition de travailler simultanément

ment aux longueurs d'onde de 434 et 546 $m\mu$. Le raisonnement inverse montre qu'il sera également possible d'estimer l'hétérodispersité de tous les systèmes étudiés.

Nous avons toutefois trouvé un désaccord entre les estimations de la déviation standard faites à partir des courbes d'extinction et à partir de celles faites par notre méthode : dans les zones d'extrema de ρ_u , la plupart des points expérimentaux se situent entre les courbes correspondant respectivement à un σ de 0,05 et de 0,10 alors que, pour les mêmes systèmes, les courbes d'extinctions ne nous indiquent pas de σ supérieur à 0,05. Ceci peut s'expliquer par le fait que la facteur de dépolarisation ρ_u varie très fort avec le diamètre particulaire. Pour la longueur d'onde de 546 $m\mu$, le rapport entre les valeurs maximum et minimum peut atteindre 10^4 . Dès lors, si nous avons un système dont le diamètre moyen se situe par exemple dans la zone où ρ_u est minimum, les particules, dont les diamètres correspondent à la queue inférieure de la fonction de distribution et dont la population est faible, contribueront pour une part importante dans la valeur expérimentale de ρ_u si leur diamètres se situent dans le domaine où ρ_u est maximum.

De ce fait, la présence d'une quantité infime de particules de dimensions qui peuvent être beaucoup plus petites que le diamètre moyen, peuvent apporter une contribution non négligeable au terme d'hétérodispersité de sorte que la dépolarisation de la lumière diffusée est toujours plus pessimiste que la turbidité, celle-ci étant directement reliée à la propriété optique des particules dont les diamètres sont relativement proches du diamètre moyen.

En résumé, nous avons mis au point une nouvelle méthode de détermination de la taille et de la forme des particules en solution colloïdales. L'appareillage réalisé dans ce but et la technique de mesure nous ont permis de déterminer la taille de particules en solution colloïdales de sélénium en confrontant nos résultats à ceux obtenus par turbidité. L'accord entre les deux méthodes est très satisfaisant et ouvre la voie à l'étude des particules non sphériques par la mesure des facteurs de dépolarisations. D'autre part, il semble que la mesure des facteurs de dépolarisation soit extrêmement sensible à l'hétérodispersité du système étudié et soit de ce fait beaucoup plus exigeante quant à la qualité des suspensions colloïdales dites homéodisperses.

BIBLIOGRAPHIE

1. H.C. Van de Hulst : "Light Scattering by Small Particles" N.Y.,
John Wiley and Sons, Inc. (1957).
2. H.C. Van de Hulst : Physica 15 740 (1949).
3. E. Feenberg : Phys. Rev. 40 40 (1932).
4. W. Heisenberg : Z. Physik 120 513 (1943).
5. H. Levine, J. Schwinger : Phys. Rev. 74 958 (1948).
6. G.C. Wick : Phys. Rev. 75 1459 (1949).
7. M. Lax : Phys. Rev. 78 306 (1950).
8. P.M. Morse, H. Feshbach : "Methods of Theoretical Physics" II.
N.Y., Mc Graw Hill Book Co. (1953).
9. Lord Rayleigh : Phil. Mag. 47 375 (1899).
10. J.C. Maxwell Garnett : Phil. Trans. 203 385 (1904).
205 237 (1906).
11. R. Gans, H. Happel : Am. Phys. 29 294 (1909).
12. M. Born, E. Wolf : "Principle of Optics" London, Pergamon Press
(1959).
13. G.C. Stokes : Trans. Combr. Phil. Soc. 9 399 (1852).
14. F. Perrin : J. Chem. Phys. 10 415 (1942).
15. R. Clark Jones : J. Opt. Soc. Amer. 39 859 (1949).
16. W.H. Mac Master : Am. J. Physics 22 351 (1954).
17. W.H. Mac Master : Rev. Mod. Phys. 33 8 (1961).
18. H. Gié : Rev. d'Optique 41 57 (1952)
19. H. Poincaré : "Théorie mathématique de la lumière" 2 (1892)
Paris, Georges Carré.
20. D.S. Saxon : Lectures on the Scattering of light, pp.78-100,
U.C.L.A. Dept. of Meteorology (1955)
21. D.S. Saxon : Phys. Rev. 100 1771 (1955)
22. J.M. Blatt, W.F. Weisskopf : "Theoretical Nuclear Physics"
New York, John Wiley et Sons (1952)
23. Lord Rayleigh : "Theory of sound" 1 secs 107-111,
London, MacMillan and Co (1877)

24. R.S. Krishnan : Proc. Ind. Acad. Sci. A7 21 (1938)
25. Lord Rayleigh : Phil. Mag. 44 28 (1897)
26. R. Gans : Ann. Physik. 37 881 (1912)
27. R. Gans : Ann. Physik. 62 331 (1920)
28. J.A. Osborn : Phys. Rev. 67 351 (1945)
29. Lord Rayleigh : Phil. Mag. 35 373 (1918)
30. Lord Rayleigh : Phil. Mag. 12 81 (1881)
31. R. Gans : Ann. Physik. 76 29 (1925)
32. P. Debye : Ann. Physik. 46 809 (1915)
33. Lord Rayleigh : Proc. Roy. Soc. A90 219 (1914)
34. J.W. Ryde : Proc. Roy. Soc. A131 451 (1931)
35. J.W. Ryde, B.S. Cooper : Proc. Roy. Soc. A131 464 (1931)
36. R.W. Hart, E.W. Montroll : J. Appl. Phys. 22 376 (1951)
37. G.N. Watson : Theory of Bessel Functions. Cambridge Univ. Press.
p.403 (1922)
38. L.C. Roess, C.G. Shull : J. Appl. Phys. 18 308 (1947)
39. G. Porod : Acta Phys. Austriaca 2 255 (1948)
40. G. Porod : Z Naturforschg 4a 401 (1948)
41. P. Debye, E.W. Anacker : J. Phys. Chem. 55 644 (1951)
42. G. Fournet, A. Guinier : J. Phys. Rachim. 11 516 (1950)
43. J.T. Edsall, J.J. Danliker : Fortschr. Chem. Forsch. 2 1 (1951)
44. T. Neugebauer : Ann. Physik 42 500 (1943)
45. P. Debye : J. Phys. Chem. 51 18 (1947)
46. B.H. Zimm, R.S. Stein, P. Doty : Polymer Bull. 1 90 (1945)
47. O. Kratky, G.Porod : J. Coll. Sci. 4 35 (1949)
48. J.A. Stratton : Electromagnetic Theory . New York, Mc Graw Hill
(1941)
49. G. Mie : Ann. Physik 25 377 (1908)
50. P. Debye : Ann. Physik 30 59 (1909)
51. A. Bateman : Electrical and Optical Wave Motion. Cambridge
Univ. Press. (1945)
52. M. Born : Optik, J. Sringer, Berlin (1933)
53. W. Heller, W.J. Pangonis : J. Chem. Physics 26 498 (1957)
54. D.S. Subbaramaiya : Proc. Ind. Acad. Sci. 1 709 (1935)

55. R.S. Krishnan : Proc. Ind. Acad. Sci. 1 717 (1935)
56. R.S. Krishnan : Proc. Ind. Acad. Sci. 1 782 (1935)
57. W.F. Koehler, F.K. Odencrantz, W.C. White : J. Opt. Soc. Am.
49 109 (1959)
58. R. Wood : Phil. Mag. 3 607 (1902)
59. W. Meier : Ann. Physik 31 1017 (1910)
60. K. Foersterling : Ann. Physik 43 1227 (1914)
61. J. Dauchot : Thèse de doctorat, Bruxelles (1964)
62. A.L. Aden : J. Appl. Phys. 22 601 (1953)
63. F.T. Gucker, S.H. Cohn : J. Coll. Sci. 8 555 (1953)
64. E. Schoenberg, B. Jung : Astron. Nachr. 253 261 (1934)
65. E. Schoenberg, B. Jung : Mitt. Sternw. Breslau 4 61 (1937)
66. C. Schalén : Meddelande Uppsala astron. Obs. 64 (1936)
67. E. Müller : Ann. Physik 35 500 (1911)
68. M.A. Schirmann : Sitzungsber. Akad. Wien. Math. Naturw. Klasse
IIa 127 1559 (1918)
69. H. Senftleben, E. Benedict : Ann. Physik 60 297 (1919)
70. B. Feick : Ann. Physik 77 573 (1925)
71. F.B. Gribnau : Kolloid. Z. 77 289 (1936)
72. J.W. Ryde : "Met. factors in Radiowave propagation (1946)
73. C. Schalén : Uppsala Astron. Obs. Ann. 1 n°2 (1939)
1 n°9 (1945)
- C. Schalén, G. Weinberg : Meddelande Uppsala Astron. Obs. n° 83
(1941)
- Arkiv, Met., Astr Fysik 27A
74. A.N. Lowan : U.S. Nat. Bur. Standards, Appl. Math. Sciences 4
(1948)
75. C-M. Chu : Thèse. University of Michigan (1952)
76. B. Seraphin : Ann. Physik 10 1 (1952)
77. E. Kennough, R. Sloan : Ohio State Univ. Res. Found. Rep. N°
N°289-15 AF 28 (099)-90 (1952)
78. J.C. Johnson, J.R. Terrell : J. Opt. Soc. Am. 45 451 (1955)
79. M. Kerker : J. Opt. Soc. Am. 45 1081 (1955)
80. R.H. Giese : Z. f. Naturf. 14E 1085 (1959)
81. F.C. Chromey : J. Opt. Soc. Am. 50 730 (1960)

82. V.R. Stull, G.N. Plass : J. Opt. Sci. Am. 50 121 (1960)
83. J.B. Havard : Thèse. Univ. of Washington (1960)
84. J.J. Stephens : J. Met. 18 348 (1961)
85. B.M. Herman, L.J. Battan : Q.J. Roy. Met. Soc. 87 223 (1961)
86. J. Olaf, K. Roboch : Staub 21 495 (1961)
87. D. Dermendjian, R.J. Clasen, W. Viezee : J. Opt. Soc. Am.
51 620 (1961)
88. R.H. Giese : Z. f. Astrophys. 54 119 (1961)
89. J.J. Stephens : AFCRL 1011 Rep. 4-05; Electr. Eng. Res. Lab.,
Univ. Texas (1961)
90. J.J. Stephens : J.R. Gerhardt : J. Met. 18 81 (1961)
91. J.J. Stephens : J. Met. 18 822 (1961)
92. B.M. Herman : Q.J. Roy. Met. Soc. 88 143 (1962)
93. J.E. Mac Donald : J. Appl. Met. 1 391 (1962)
94. S.B. Adler, R.S. Johnson : Appl. Opt. 1 655 (1962)
95. D. Deirmendjian, R.J. Clasen : Rand. Co. Report R-393-PR (1962)
96. D. Deirmendjian : Rand Co. Report R-407-PR (1963)
97. D. Deirmendjian : Appl. Optics 3 197 (1964)
98. E. Bauer : Appl. Optics 3 197 (1964)
99. G.N. Plass : Appl. Optics 3 867 (1964)
100. E. Bauer, D.J. Carlson : J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer
4 363 (1964)
101. N.L. Krascella : J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer 5 245 (1965)
102. W.M. Irvine : J. Opt. Soc. Am. 55 16 (1965)
103. G.N. Plass : Appl. Optics 4 1616 (1965)
104. G.N. Plass : Appl. Optics 5 279 (1966)
105. J. Dauchot, A. Watillon : J. Coll. Int. Sci. 23 62 (1967)
106. A. Watillon, F. Van Grunderbeek, F. Hautecler :
Ball. Soc. Chim. Belg. 67 5 (1958)
107. A. Watillon, A.M. Joseph-Petit : Proc. Intern. Congr. Surface
Activity 3rd. Cologne A145 (1960)
108. A. Watillon, A.M. Joseph-Petit : Meeting of the American Chemical
Society, Symposium on Coagulation and coagulant Aids.
Los Angeles (1963).
109. A. Hald : "Statistical Theory with Engineering Applications"
John Wiley and Sons Inc., New York (1962)

110. A. Stevenson, W. Heller, M.L. Wallach : J. Chem. Phys. 34 1789 (1961)
111. A. Stevenson, W. Heller : "Scattering Function for Hétérodisperse Systems", Wayne State University Press. Detroit (1961)
112. W. Heller, M.L. Wallach : J. Phys. Chem. 67 2577 (1963)
113. id. 68 931 (1964)
114. W.F. Espenscheid, M. Kerker, E. Matijevic :
J. Phys. Chem. 68 3093 (1964)
115. M. Kerker, V.K. La Mer : J. Am. Chem. Soc. 72 3516 (1950)
116. E. Matijevic, M. Kerker, K.F. Schulz : Diss. Farad. Soc. 30 178 (1960)
117. E. Matijevic, K.F. Schulz, M. Kerker : J. Coll. Sci. 17 26 (1962)
118. M. Kerker, E. Daby, J.L. Cohen, J.P. Kratochvil, E. Matijevic :
J. Phys. Chem. 67 2105 (1963)
119. M. Kerker, E. Matijevic, W.F. Espenscheid, W.A. Farone, S. Kitani :
J. Coll. Sci. 19 213 (1964)
120. E. Matijevic, S. Kitani, M. Kerker : J. Coll. Sci. 19 223 (1964)
121. W.F. Espenscheid, E. Matijevic, M. Kerker :
J. Phys. Chem. 68 2831 (1964)
122. K. Takahashi, S. Iwai : J. Coll. Sci. 23 113 (1967)
123. P. Putzeys, J. Brosteaux : Trans. Farad. Soc. 31 1344 (1935)
124. B.H. Zimm, : J. Chem. Phys. 16 1099 (1948)
125. B.A. Brice, M. Halver, R. Speiser : J. Opt. Soc. Am. 40 768 (1950)
126. M. Kerker, E. Matijevic : J. Opt. Soc. Am. 50 722 (1960)
127. P. Bosworth, C.R. Masson, H.W. Melville, F.W. Peaker :
J. Polymer Sci. 9 565 (1952)
128. G. Oster : Anal. Chem. 25 1165 (1951)
129. C. Wippler, G. Scheibling : J. Chem. Phys. 51 201 (1954)
130. W.H. Aughey, F.J. Baum : J. Opt. Soc. Am. 44 833 (1954)
131. R.H. Ottewill, H.C. Parreira : J. Phys. Chem. 62 912 (1958)
132. D. Mac Intyre, G.C. Doderer : J. Res. Nat. Bur. St. 62 153 (1959)
133. D.J. Coughlin : J. Coll. Sci. 15 408 (1960)
134. G. Weill : Ann. de Phys. 6 1064 (1961)
135. W. Heller, R. Tabibian : J. Phys. Chem. 66 2059 (1962)

136. J.R. Hefele, J.L. Lindberg, R. Salovery :
Rev. Sci. Inst. 33 1256 (1962)
137. H.G. Jerrard, D.B. Sellen : Appl. Optics 1 243 (1962)
138. S.H. Maron, M.E. Elder : J. Coll. Sci. 18 107 (1963)
139. L. Kushner : J. Opt. Soc. Am. 44 955 (1954)
140. J. Cabannes : Ann de Phys. 15 113 (1921)
141. K.R. Ramanathan, N.G. Srinivasan : Phil. Mag. 1 493 (1926)
142. R. Gans : Phys. Z. 28 661 (1927)
143. I.R. Rao : Ind. Jour. of Phys. 2 61 (1927)
144. R. Ananthakrishnan : Proc. Ind. Acad. Sci. A2 133 (1935)
145. Y. Rocard : Compt. Rend. 182 690 (1926)
146. K. Vijaraghavan, R.S. Krishnan : J. Indian Inst. Sci. 36A 1
(1954)
147. S. Subramanian : Kolloid Z 183 146 (1962)
148. W. Heller, R. Tabibian : J. Phys. Chem. 66 2059 (1962)
149. J.P. Kratochvil, C. Smart : J. Coll. Sci. 20 875 (1965)
150. D.H. Napper, R.H. Ottewill : J. Coll. Sci. 19 72 (1964)
151. S.H. Maron, M.E. Elder, P.E. Pierce : J. Coll. Sci. 18 733 (1963)
152. J. Stone : Thèse de doctorat, Bruxelles (1966)
153. M. Kerker, E. Matijevic : J. Opt. Soc. Am. 50 722 (1960)
154. W. Heller, W.J. Pangonis, N.A. Economou :
J. Chem. Phys. 34 971 (1961)
155. G. Dezelic, J.P. Kratochvil : J. Coll. Sci. 16 561 (1961)
156. Lord Rayleigh : Phil. Mag. 41 107, 274 et 447 (1871)

THESE ANNEXE

La détermination des dimensions de particules colloïdales cylindriques et absorbantes pourrait être réalisée par des mesures absolues de turbidité.