

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. A. COTTON

PROFESSEUR DE PHYSIQUE GÉNÉRALE A LA SORBONNE



PARIS

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel (V^e)

—

1923

TITRES ET FONCTIONS

Elève à l'Ecole Normale Supérieure.....	1890-1893
Agrégé des Sciences physiques.....	1893
Boursier des Hautes-Etudes.....	1893-1895
Docteur ès-sciences physiques.....	1896
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Toulouse.....	1895-1900
Professeur-adjoint à la Faculté des Sciences de Toulouse.....	1900
Chargé de la suppléance de M. Violle à l'Ecole Normale.....	1900-1904
Chargé de cours à la Faculté des Sciences, délégué à l'Ecole Normale.....	1904-1922
Professeur-adjoint à la Faculté des Sciences.....	1910
Professeur de Physique théorique et de Physique céleste à la Sorbonne.....	1920
Président du Comité de Physique à la Direction des Inventions depuis.....	1919
Professeur de Physique générale à la Sorbonne.....	1922

Lauréat de l'Institut :

Prix Pierson Perrin.....	1907
Prix Lacaze.....	1918

TRAVAUX PUBLIÉS

I. — Sur la polarisation rotatoire dans les milieux colorés.

(*Dichroïsme circulaire. Dispersion rotatoire anormale. Une application possible du dichroïsme circulaire*).

1. Absorption inégale des rayons circulaires droit et gauche dans certains corps actifs. — *C. R.*, tome 120, p. 989 ; 1895.
2. Dispersion rotatoire anormale des corps absorbants. — *C. R.*, tome 120, p. 1044 ; 1895.
3. Recherches sur l'absorption et la dispersion de la lumière par les milieux doués du pouvoir rotatoire (Thèse de Doctorat, Paris, 1896). — *Ann. de Ch. et Ph.*, tome 8, p. 347 ; 1896. Résumé dans le *Journal de Physique*, tome 5, p. 237 ; 1896.
4. Sur le dédoublement des corps inactifs par compensation obtenus par synthèse chimique. Essais d'emploi de la lumière polarisée circulairement. — *Association Française pour l'avancement des Sciences, Congrès de Clermont* ; 1908. — *Journal de Chimie physique*, tome 7, p. 81 ; 1909.
5. Dichroïsme circulaire et dispersion rotatoire. — *C. R.*, tome 153, p. 245 ; 1911.

II. — Sur la polarisation rotatoire magnétique.

6. Recherches expérimentales sur la polarisation rotatoire magnétique. — *L'Eclairage électrique*, tome 8, p. 162 et p. 199 ; 1896.

III. — Sur le phénomène de Zeeman.

7. Procédé simple pour mettre en évidence, sans spectroscopie, le changement de période vibratoire de la lumière du sodium produit par le champ magnétique. — *C. R.*, tome 125, p. 865 ; 1897.
8. Sur la polarisation de la lumière émise par une flamme au sodium placée dans un champ magnétique. — *C. R.*, tome 125, p. 1169 ; 1897.
9. Sur les expériences d'Egoroff et Georgiewsky et l'explication de Lorentz. — *L'Eclairage électrique*, tome 14, p. 299 et p. 311 ; 1898.
10. Radiations dans un champ magnétique. — *L'Eclairage électrique*, tome 14, p. 405 et p. 540 ; 1898.

11. Absorption dans un champ magnétique. — *C. R.*, tome 127, p. 953 et p. 1256 ; 1898.
12. Biréfringence produite par le champ magnétique, liée au phénomène de Zeeman. — *C. R.*, tome 128, p. 294 ; 1899.
13. LE PHÉNOMÈNE DE ZEEMAN. 1 volume de la Collection Scientia Gauthier-Villars à Paris ; 1899.
14. Mesures du phénomène de Zeeman sur les raies bleues de zinc (en collaboration avec M. P. Weiss). — *C. R.*, tome 144, p. 131 ; 1907. — *Journal de Physique*, tome 6, p. 429 ; 1907.
15. Remarques à propos des communications de M. Jean Becquerel et de M. A. Dufour. — *Bulletin des Séances de la Société française de Physique*, fasc. 4 de 1908, p. 54 ; séance du 5 juin.
16. Sur le rapport de la charge à la masse des électrons : comparaison entre les valeurs déduites de l'étude du phénomène de Zeeman et de mesures récentes sur les rayons cathodiques (en collaboration avec M. P. Weiss). — *C. R.*, tome 147, p. 968 ; 1908.
17. Remarques sur le phénomène de Zeeman. — *Bulletin des Séances de la Société française de Physique*, fasc. 4 de 1909 : p. 55 : séance du 7 mai — p. 83 : séance du 3 décembre — p. 87 : séance du 17 décembre.
18. Tableau des principaux types des changements magnétiques des raies d'émission, figurant les écarts dans l'échelle des fréquences, pour le *Volume des Constantes de la Société française de Physique*.
19. Mesures sur le phénomène de Zeeman. Changements magnétiques des corps à l'état gazeux. — *Le Radium*, tome 8, p. 42 ; 1911.
20. Une théorie du phénomène de Zeeman : la Théorie de Ritz. — *Revue générale des Sciences* tome 22, p. 599 ; 15 août 1911.
21. La théorie de Ritz du phénomène de Zeeman. — *Le Radium*, tome 8, p. 363 ; 1911.
22. L'effet Zeeman positif dans les gaz et la théorie de Ritz. — *Le Radium*, tome 8, p. 449, 1911.
23. Sur les mesures de l'effet Zeeman. — *Journal de Physique*, tome 2, p. 97 ; 1912. — Traduit dans *Astrophysical Journal*, tome 25, p. 213 ; 1912.

IV. — Sur les objets ultramicroscopiques.

(en collaboration avec M. H. MOUTON, Chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur).

24. Nouveau procédé pour mettre en évidence les objets ultramicroscopiques. — *C. R.*, tome 136, p. 1657 ; 1903. *Bulletin des Séances de la Société française de Physique*, fasc. 4 de 1903, p. 53.
25. Les objets ultramicroscopiques. — *Revue générale des Sciences*, tome 14, p. 1184 ; 1903.

26. Etude du transport dans le courant des particules ultramicroscopiques. — *C. R.*, tome 138, p. 1584 et p. 1682 ; 1904. — *Journal de Chimie physique*, tome 4, p. 365 ; 1906.
27. Observations sur la structure et les propriétés des argentures légères et des dépôts d'iodure d'argent. — *Association française pour l'avancement des sciences, Congrès de Grenoble* ; 1904.
28. LES ULTRAMICROSCOPES ET LES OBJETS ULTRAMICROSCOPIQUES. — 1 vol. Paris, Masson ; 1906.

V. — Sur les propriétés magnéto-optiques des colloïdes.

(en collaboration avec M. H. MOUTON)

29. Sur le phénomène de Majorana. — *C. R.*, tome 141, p. 317 ; 1905.
30. Sur la biréfringence magnétique, nouveaux liquides actifs. — *C. R.*, tome 141, p. 349 ; 1905.
31. Sur la biréfringence magnétique des liquides hétérogènes. — *Société française de Physique* ; 17 novembre 1905.
32. Nouvelles propriétés magnéto-optiques des solutions colloïdales d'hydroxyde ferrique. — *C. R.*, tome 142, p. 203 ; 1906.
33. Aimants transparents, propriétés optiques et magnétiques. — *Soc. Française de Physique* ; 4 mai 1906.
34. Sur le phénomène de Majorana dans les champs intenses. — *Société française de Physique* ; 7 décembre 1906.
35. Sur les propriétés magnéto-optiques des colloïdes et des liqueurs hétérogènes. — *Annales de Ch. et de Ph.*, tome 11, p. 155 et p. 289 ; 1907.
36. Sur l'orientation des cristaux par le champ magnétique. — Importance, au point de vue de la symétrie cristalline, des propriétés des liqueurs mixtes. — *C. R.*, tome 147, p. 51 ; 1908.

VI. — Sur la biréfringence magnétique des liquides purs.

(en collaboration avec M. H. MOUTON) (1)

37. Nouvelle propriété optique de certains liquides organiques non colloïdaux. — *C. R.*, tome 145, p. 229 ; 1907.
38. Sur la biréfringence magnétique des liquides organiques (en collaboration avec M. Weiss). — *C. R.*, tome 145, p. 870 ; 1907. — *Société de Physique*, 15 novembre 1907.

(1) L'ensemble de ces recherches a été résumé dans une conférence faite par M. Mouton à la Société française de physique, en 1914, publiée dans le volume : *Les progrès de la physique moléculaire*, p. 127 Gauthier-Villars à Paris ; 1917.

39. Biréfringence magnétique et électrique de la nitrobenzine : variation avec la longueur d'onde. — *C. R.*, tome 147, p. 193 ; 1908.
40. Variation avec la température de la biréfringence magnétique des composés aromatiques. Corps surfondus et corps à l'état vitreux. — *C. R.*, tome 149, p. 340 ; 1909.
41. Sur la biréfringence magnétique et électrique des liquides aromatiques et sur la théorie de l'orientation moléculaire. — *C. R.*, tome 150, p. 774 ; mars 1910.
42. Sur la relation de Havelock entre la biréfringence et l'indice de réfraction. — *C. R.*, tome 150, p. 857 ; 1910.
43. Biréfringence magnétique des liquides purs. Comparaison avec le phénomène électro-optique de Kerr. — *Société française de Physique*; séance du 3 juin 1910. *Annales de Ch. et de Ph.*, tome 19, p. 153 et tome 20 p. 194 ; 1910. — Résumé avec quelques données complémentaires, dans le *Journal de Physique*, tome 1, p. 5 ; 1911.
44. Mesure absolue de la biréfringence magnétique de la nitrobenzine. — *C. R.*, tome 151, p. 862 ; 1910.
45. Biréfringence magnétique et constitution chimique. — *C. R.*, tome 154, p. 818 ; 1912.
46. Nouveaux corps présentant la biréfringence magnétique. Anisotropie moléculaire et atomique. — *C. R.*, tome 154, p. 930 ; 1912.
47. Biréfringence magnétique et constitution chimique. — *Annales de Ch. et Ph.*, tome 28 p. 209 ; 1913.
48. Biréfringence magnétique des mélanges liquides. — *Société française de Physique*, 2 mai 1913. — *C. R.*, tome 156, p. 1456 ; 1913. — *Annales de Ch. et Ph.*, tome 30, p. 321 ; 1913.
49. The Constitution of liquid mixtures and their rotatory power. — *Transactions of the Faraday Society* ; 27 mars 1914.

VII. — Sur la symétrie moléculaire.

50. Sur les propriétés optiques d'un liquide soumis à l'action simultanée des deux champs électrique et magnétique et sur la symétrie moléculaire. — *Société de Chimie physique* ; 27 novembre 1912. — *C. R.*, tome 155, p. 1232 ; 1912.
51. Les molécules, leur symétrie et leur structure. — *Revue du Mois*, tome 15, p. 5 ; 1913.
52. Propriétés optiques d'une liqueur mixte soumise à la fois au champ électrique et au champ magnétique (en collaboration avec H. Mouton et Drapier). — *C. R.*, tome 157, p. 1063 ; 1913.
53. Influence de la grosseur des particules sur les propriétés magnéto et électro-optiques d'une liqueur mixte (en collaboration avec H. Mouton et Drapier). — *C. R.*, tome 157, p. 1519 ; 1913.
54. SYMÉTRIE DES CRISTAUX ET SYMÉTRIE MOLÉCULAIRE. (Conférence faite en 1914 à la Société française de Physique, publiée dans le volume *Les Progrès de la Physique moléculaire*, p. 164.

**VIII. — Sur la polarimétrie, l'analyse de la lumière polarisée elliptiquement
et sur la sensibilité des appareils d'interférence.**

- 55. Propriétés géométriques des vibrations elliptiques. — *Journal de Physique*, tome 4, p. 416; 1895.
- 56. Polariseurs circulaires ; détermination du sens d'un rayon de lumière polarisée circulairement. — *Journal de Physique*, tome 7, p. 81 ; 1898.
- 57. Etude et emploi des micas quart d'onde et des appareils à pénombres, pour diverses radiations monochromatiques. — *Annales de Ch. et de Ph.*, tome 20. p. 275 ; 1910.
- 58. Détermination des lignes neutres d'une lame cristalline. — *Annales de Ch. et de Ph.*, tome 22, p. 428 ; 1911.
- 59. Sur la sensibilité des mesures interférentielles et les moyens de l'accroître ; appareils interférentiels à pénombres. — *C. R.*, tome 152, p. 131 ; 1911.

IX. — Réseaux et franges d'interférence.

- 60. Réseaux obtenus par la photographie de franges d'interférence. — Réseaux obtenus par les ondes stationnaires. — *Bulletin des Séances de la Société française de Physique*, fasc. 4 de 1901, p. 37 et p. 70.
- 61. Sur les ondes lumineuses stationnaires. — *Journal de Physique*, tome 1, p. 689 ; 1902.
- 62. Etude du miroir d'un télescope de Foucault. — *Bulletin des Séances de la Société française de Physique*, fasc. 4 de 1905, p. 44.
- 63. Sur la méthode de Michelson pour l'étude des surfaces optiques et sur une modification à cette méthode permettant l'étude rapide d'un instrument complet. — *Journal hollandais Physica*, numéro jubilaire du professeur P. Zeeman ; 1921.
- 64. Sur les miroirs de Fresnel : conditions de netteté des franges et réglage de l'appareil. — *Bulletin des Séances de la Société française de Physique*, n° 172, p. 87 S ; 5 mai 1922.

X. — Sur les radiations.

- 65. L'aspect actuel de la loi de Kirchhoff. — *Revue générale des Sciences*, tome 10, p. 102 ; 1899. Traduit dans *Astrophysical Journal*, tome 9, p. 237 ; 1899.
- 66. Remarques sur la photométrie chimique et photographique, cas des radiations invisibles. — *Association française pour l'avancement des Sciences, Congrès de Montauban* ; août 1902. Résumé dans *l'Eclairage électrique*, tome 32, p. 394 ; 1902.
- 67. Sur la pureté des raies spectrales lorsque l'intensité varie rapidement. — *Le Radium*, tome 8, p. 404 ; 1911.

- 68. A propos d'un travail de O. M. Corbino intitulé *Sur l'observation spectroscopique de la lumière dont l'intensité varie périodiquement*. — *Le Radium*, tome 9, p. 19 ; 1912.
- 69. Remarques sur les applications à l'astrophysique des travaux de W. Michelson et de A. Dufour. — *Société française de Physique* ; 6 janvier 1911.
- 70. Sur le principe de Döpler et sur l'étude des vitesses radiales dans le soleil (Communication au Congrès des Recherches solaires tenu au Mont Wilson ; 1910). — *Le Radium*, tome 8, p. 9 ; 1911. — Traduit dans *Astrophysical Journal*, tome 23, p. 375 ; 1911.

XI. — Sur la mesure et sur la production des champs magnétiques.

- 71. Appareil pour la mesure de l'intensité des champs magnétiques. — *L'Eclairage électrique*, tome 24, p. 257 ; 1900. Résumé dans le *Journal de Physique*, tome 9, p. 383 ; 1900.
- 72. Appareil pour la comparaison des électro-aimants employés pour l'extraction des fragments de métaux magnétiques dans l'organisme, particulièrement dans l'œil. — *Société française de Physique* ; 4 décembre 1914.
- 73. Pourquoi faut-il construire un gros électro-aimant ? — *Revue scientifique* ; 25 avril 1914.
- 74. Deux rapports à la Commission créée à l'Académie des Sciences pour examiner dans quelles conditions pourrait être construit un électro-aimant de puissance exceptionnelle (imprimés dans les *Procès Verbaux des Séances* de cette Commission).
- 75. La production des champs magnétiques et le projet de construction du gros électro-aimant de l'Université de Paris. — *Revue générale des Sciences*, tome 25, p. 626 et p. 665 ; 1914.

Sujets divers. — Analyses et Notes Critiques.

- L'atmosphère terrestre et les éclipses de soleil. — *Revue du Mois*, tome 14 ; 1912.
- Absorbours de rayons caloriques. — *Bulletin de la Direction des Inventions*, décembre 1920, p. 816.
- Sur un cas remarquable d'altération d'un verre d'optique. — *Procès verbaux des Séances de la Société française de Physique*, p. 34 ; séance du 21 mai 1920.
- Sur le prisme en toit. — *Bulletin de l'Union des Physiciens*, février-mars 1921.
- Lampe à incandescence à filament droit pour laboratoires et expériences de cours. — *Société française de Physique*, séance du 3 juin 1921. — *Bulletin de la Direction des Inventions*, p. 227, avril 1921.

Diverses analyses et notes critiques dans le *Journal de Physique*, la *Revue générale des*

Sciences, la Revue du Mois, le Bulletin de l'Union des Physiciens, le Bulletin de la Direction des Inventions, etc. En particulier :

La question des rayons N. — *Bulletin des Séances de la Société française de Physique*, fasc. 4 de 1906, p. 27 ; et *Revue du Mois*, tome 2, p. 503 ; 1906.

La Publication des Œuvres de Pierre Curie. — *Revue générale des Sciences*, tome 20, p. 438 ; 1909.

Sur les progrès de la physique en France au XIX^e siècle. — En anglais dans le volume : *Modern France*, edited by Arthur Tilley, Cambridge University Press ; 1922.

INTRODUCTION

Les travaux que j'ai publiés et dont je viens de donner la liste, se rapportent presque tous à des recherches expérimentales sur l'Optique physique et sur l'action du magnétisme sur les phénomènes lumineux. Parmi les questions que j'ai étudiées, les plus importantes présentent entre elles des liens étroits ; elles se groupent autour de la question générale de la symétrie moléculaire. On va voir comment elles ont successivement attiré mon attention.

Je suis parti de l'étude de la polarisation rotatoire dans le cas des liquides naturellement actifs, c'est-à-dire dans le cas où les molécules présentes dans ces liquides ne sont pas superposables à l'image qu'en donnerait un miroir plan. On n'avait pas étudié les liquides actifs colorés : j'ai trouvé qu'ils possèdent les deux propriétés nouvelles suivantes : 1^o celle du *dichroïsme circulaire* consistant en ce qu'ils absorbent inégalement les deux rayons polarisés circulairement, le rayon « droit » et le rayon « gauche » découverts par Fresnel ; 2^o celle de la *dispersion rotatoire anormale* consistant en ce que dans ces liquides les rotations varient avec la longueur d'onde tout autrement que dans les liquides transparents, et changent même de signe quand on passe d'une couleur à l'autre. Des travaux entrepris depuis sur ce sujet ont montré que le dichroïsme circulaire et les anomalies de la dispersion paraissent bien être des propriétés générales que possèdent les milieux actifs dans les régions des bandes d'absorption ; ils ont montré d'autre part que ces deux propriétés étaient bien liées comme je l'avais dit, et ont permis en plus d'établir entre elles des relations quantitatives.

On sait depuis Faraday qu'un liquide transparent placé dans le champ magnétique fait tourner le plan de polarisation de la lumière, deux vibrations circulaires inverses se propageant parallèlement aux lignes de force avec des vitesses différentes. Il était donc naturel d'étendre les recherches précédentes en étudiant de même des liquides colorés placés dans le champ d'un électro-aimant (Chap. II). J'ai montré que dans de tels liquides, possédant de larges bandes d'absorption, on observe, quand on pénètre dans ces régions du spectre, des déformations systématiques de la courbe de dispersion rotatoire. Des cas plus marqués encore de dispersion rotatoire magnétique anormale devaient être bientôt observés dans les vapeurs présentant des raies étroites d'absorption, mais les anomalies que j'observais sur les liquides s'en distinguent nette-

ment par leur caractère. Ce fait me paraît bien établi malgré l'insuffisance des champs magnétiques dont je disposais alors et n'a pas, à mon avis, assez attiré l'attention. Il mettait déjà en évidence une distinction que des travaux récents ont bien mis en relief : les raies étroites d'absorption et les larges bandes irrésolubles au spectroscope suivent des lois toutes différentes et ne peuvent s'expliquer de la même manière.

A cette époque, j'avais recherché sans succès dans ces liquides colorés des exemples de dichroïsme circulaire magnétique. Ce n'est que beaucoup plus tard que je devais en rencontrer. Mais peu après, Zeeman découvrait le changement magnétique des raies spectrales et cette polarisation des composantes magnétiques qui a joué un rôle essentiel dans le succès de la théorie de Lorentz.

Une vapeur placée dans le champ magnétique et donnant des raies modifiées par le magnétisme devait donc m'apparaître comme possédant un dichroïsme circulaire magnétique bien net, puisque les maxima d'absorption pour les deux vibrations circulaires inverses prennent, cette fois, dans le spectre des places nettement différentes ; on s'expliquera ainsi que j'aie été conduit à étudier le phénomène de Zeeman, en l'envisageant tout d'abord dans ses relations avec l'absorption de la lumière (Chap. III). Cette étude m'a occupé plusieurs années, elle a compris aussi un long travail de critique et de mise au point, travail résumé dans mon petit livre *Le Phénomène de Zeeman* et plus tard, dans plusieurs articles du *Radium*. De mes recherches personnelles sur ce sujet, les résultats les plus importants ont été : 1° des expériences simples mettant en évidence, sans spectroscope, le changement magnétique des raies du sodium et les propriétés optiques singulières de la flamme placée dans l'entrefer de l'électro-aimant ; 2° un énoncé correct de la loi de Kirchhoff, reliant l'émission et l'absorption où il faut faire intervenir l'état de polarisation des vibrations (voir chap. X) ; 3° une mesure absolue du phénomène de Zeeman, la première qui ait donné des résultats corrects, faite en collaboration avec P. Weiss.

Cette mesure absolue paraissait d'abord en désaccord avec la théorie de Lorentz : trois séries de mesures faites sur les rayons cathodiques et concordantes entre elles donnaient pour le rapport de la charge à la masse d'un électron une valeur nettement différente de celle qui résultait de nos mesures sur le phénomène de Zeeman. Nous avions souligné ce désaccord, nettement supérieur aux erreurs expérimentales admises de part et d'autre. En réalité une erreur systématique, toujours la même, s'était glissée dans les mesures sur les rayons cathodiques. Lorsque Classen l'eut signalée et écartée dans ses propres mesures, l'accord a été rétabli.

L'étude du phénomène de Zeeman, qui permet ainsi d'atteindre les mouvements des électrons à l'intérieur de l'atome, m'écartait de la physique moléculaire ; j'ai été

conduit à y revenir par des recherches, faites en collaboration avec H. Mouton, sur les objets ultramicroscopiques (Chap. IV).

Nous avons, en suivant la voie ouverte par Siedentopf et Zsigmondy, mais utilisant un instrument très simple, soumis ces objets à diverses études, résumées dans notre livre *Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques*. Mais pas plus que les autres, notre ultramicroscope ne pouvait nous donner sur ces petits objets, de renseignements directs. Ils apparaissent sur le fond noir comme des points brillants agités, le plus souvent, dans le cas des liquides, d'intenses mouvements Browniens; sur chacun de ces petits objets aucun détail ne peut être perçu, comme il arrive pour les images des étoiles observées au télescope et pour la même raison. Ce sont les propriétés magnéto-optiques des colloïdes, qui nous ont permis, dans le cas des solutions d'hydroxyde ferrique, d'aller plus loin (Chap. V). Nos recherches sur la biréfringence magnétique signalée par Majorana dans certains échantillons particuliers de ces solutions colloïdales, sur le pouvoir rotatoire magnétique et le dichroïsme circulaire magnétique que nous avons trouvés nous-mêmes en observant ces liquides suivant les lignes de force, nous ont montré que les granules ultra-microscopiques visibles dans ces liquides ont des propriétés qui varient avec la direction, que ces granules sont, en d'autres termes, *anisotropes*. Ils s'orientent dès lors dans le champ comme on l'observe pour de gros cristaux et tout porte à croire qu'ils ont eux-mêmes une structure cristalline. Cette hypothèse est appuyée par l'étude des propriétés des gelées obtenues en ajoutant à ces liquides de la gélatine de façon à immobiliser les particules soumises à l'action du champ. Ces gelées restent aimantées et se comportent comme de véritables aimants transparents. Elle est enfin confirmée par l'étude des « liqueurs mixtes » (1). Dans le cas de ces liqueurs, les particules cristallines microscopiques très petites, mais encore visibles par les procédés habituels, s'orientent sous l'action directrice d'un champ magnétique ou électrique et rendent encore la liqueur biréfringente.

Des colloïdes et des liqueurs mixtes, nous avons passé aux liquides purs (Chap. VI). Nous avons trouvé en 1906 que le nitrobenzène placé dans un champ magnétique devient biréfringent en prenant les propriétés optiques d'un cristal uniaxe positif comme le quartz. Cette biréfringence magnétique peut être mesurée avec précision. Nous avons montré qu'elle était bien due au liquide lui-même et non à des poussières en suspension. Tous les liquides purs de la série aromatique (ou renfermant des noyaux analogues au noyau benzénique) que nous avons pu étudier ont manifesté aussi cette propriété nouvelle. Elle a été encore retrouvée, mais à un plus faible degré, dans cer-

(1) Telles que celles qu'on obtient en formant dans des conditions convenables une suspension de tout petits cristaux de carbonate de calcium.

tains liquides de la série grasse ou dans les liquides comme le sulfure de carbone ou l'acide azotique. On la considère actuellement comme une propriété générale des liquides purs.

L'étude de la biréfringence magnétique nous a occupés pendant six ans. Elle a compris d'une part l'étude précise, sur quelques corps convenables, des lois physiques de cette biréfringence magnétique (variation avec le champ, avec la longueur d'onde, avec la température) et des lois correspondantes de la biréfringence électrique de Kerr. Elle a compris d'autre part une série de mesures de cette biréfringence sur une centaine de corps organiques purs et de certains mélanges liquides. Nous avons pu ainsi dégager des relations systématiques entre la grandeur de la biréfringence magnétique et la constitution de la molécule. Ces relations permettent de penser que l'étude de ce phénomène pourra rendre des services en Chimie, surtout lorsqu'on disposera d'un gros électro-aimant avec lequel on pourra, par exemple, étudier des corps à l'état dissous.

Tout l'ensemble de ce travail a confirmé constamment l'hypothèse que nous avons faite dès le début, de l'*orientation moléculaire*, consistant à admettre que les molécules (et les atomes eux-mêmes) sont anisotropes et doivent être soumis à un couple quand on les place dans un champ directeur. Cette hypothèse est admise sans contestation aujourd'hui et elle paraît même s'imposer avec évidence. J'ai cru devoir rappeler que ce n'est pourtant pas sans difficultés que cette notion simple s'est dégagée.

Si, dans une molécule toutes les directions ne sont pas pareilles, il y en a pourtant qui jouent le même rôle : celles qui sont disposées de la même façon par rapport aux éléments de symétrie. Chercher à déterminer ces éléments de symétrie et cela pour les molécules des fluides soumis sans cesse à l'agitation thermique, tel est le problème dont je me suis occupé en dernier lieu. Il ne peut évidemment être abordé que d'une façon indirecte. Sans doute, il n'est pas impossible d'admettre que l'on verra un jour certaines molécules. Déjà, depuis qu'on a des sources lumineuses artificielles dont l'éclat dépasse de beaucoup celui du soleil, il ne me paraît plus impossible d'arriver à en faire des photographies (1). Mais, même si on atteint ce résultat, à chacune de ces molécules correspondra une tache dans laquelle on ne verra aucun détail. De ce problème difficile de la symétrie des molécules, j'ai indiqué une solution (Chap. VII). Elle consiste en principe à étudier les propriétés optiques d'un liquide soumis à la fois à un champ magnétique et à un champ électrique convenablement associés. Cette

(1) Je fais allusion ici au travail de Anderson sur la lumière émise par la décharge instantanée d'une batterie à travers un fil fin. Cette lumière serait concentrée sur une couche monomoléculaire d'une substance organique à poids moléculaire élevé.

solution est encore inabordable avec les moyens dont nous disposons actuellement. Mais des essais (faits avec Mouton et P. Drapier) montrent qu'avec un gros électro-aimant on pourra s'engager dans cette voie. Il est certain en tout cas, qu'on pourra d'abord obtenir de cette manière des renseignements sur la symétrie des cristaux ultra-microscopiques, tels que ceux qu'on obtient souvent lorsqu'une réaction chimique produit lentement un précipité.

* * *

Au cours des recherches que je viens d'indiquer j'ai été conduit à faire une étude critique des méthodes expérimentales mises en œuvre et à chercher à perfectionner les instruments employés. De semblables travaux de technique pure ne me paraissent pas du tout d'un ordre inférieur : les progrès en physique viennent à la fois de l'introduction dans la science d'idées directrices nouvelles, de leur développement rigoureux et aussi du perfectionnement incessant de la technique expérimentale. Les sujets dont je me suis occupé en fournissent des exemples très frappants : le phénomène de Zeeman notamment, dont l'importance théorique est si grande, serait encore sans doute à découvrir si Rowland n'avait pas construit ses admirables réseaux de diffraction.

J'indiquerai dans le Chapitre VIII ma contribution au perfectionnement des mesures polarimétriques. J'ai eu souvent, en effet, soit à déterminer l'azimut d'une vibration rectiligne — problème à une inconnue — soit à analyser une vibration elliptique d'orientation quelconque — problème à deux inconnues. Dans la solution de ces deux problèmes, que l'on ramène l'un à l'autre, on a à tenir compte des deux remarques générales suivantes. La première est que des mesures précises exigent une source de grand éclat. Je crois m'être servi le premier dans ce but d'arcs au mercure spéciaux. Les avantages de l'arc au mercure pour un grand nombre de mesures délicates de l'Optique avaient été déjà mis en évidence par Fabry et Pérot, mais les arcs au mercure qu'il convient d'employer pour la polarimétrie ne sont pas du tout les mêmes que ceux qui sont nécessaires pour les expériences d'interférence à grande différence de marche. Une autre remarque est la suivante : presque toutes les mesures physiques reviennent en dernière analyse à une mesure photométrique, il importe donc d'améliorer les conditions de cette mesure et d'employer autant que possible, comme dans les polarimètres à pénombre, des plages d'étendue convenable dont on constate l'égalité. En particulier on pourra certainement — j'ai déjà fait des essais dans cette direction — augmenter notablement la précision des mesures interférentielles en faisant des « interféromètres à pénombres ».

Le Chapitre IX se rapporte à mes recherches sur les réseaux obtenus par photographie des franges d'interférence, recherches qui sont reprises actuellement au Labo-

ratoire que je dirige. Les réseaux que j'ai montrés à la Société de Physique, avec lesquels on pouvait déjà dédoubler la raie du sodium, ne peuvent encore rivaliser avec les réseaux tracés avec la machine à diviser, mais ils présentent des propriétés intéressantes et je suis persuadé qu'on pourra, en les perfectionnant, obtenir des instruments capables de rendre des services. Dans de tels réseaux la régularité du tracé dépend non des qualités particulières d'une vis, mais de la perfection du travail des surfaces optiques employées. Cela m'a conduit à étudier les méthodes de contrôle des surfaces optiques. Dans cet ordre d'idées j'ai indiqué récemment un procédé qui permet de juger très rapidement des qualités d'un instrument complet.

J'ai eu très souvent à me servir de champs magnétiques. La mesure exacte de ces champs et la façon de les produire m'ont beaucoup occupé (Chap. XI). La balance que j'ai réalisée pour la mesure absolue des champs magnétiques a servi aussi à d'autres physiciens qui l'ont employée pour des déterminations très importantes. Mon étude sur les appareils servant à produire les champs magnétiques et sur les conditions auxquelles ils doivent satisfaire, m'a montré qu'un électro-aimant cinq fois plus gros que les électro-aimants actuels, permettrait certainement de faire, dans des directions très variées, des recherches actuellement impossibles. J'ai donc proposé à l'Université de Paris la construction d'un tel appareil, qui n'exigerait qu'une dépense d'énergie modérée, de l'ordre de celle qu'exige une forte automobile. Ce projet, étudié avec soin par MM. Weiss et Piccard, avait attiré l'attention de l'Académie des Sciences ; la Commission chargée de l'examiner l'avait approuvé et il allait aboutir, lorsque la guerre a éclaté. J'espère qu'il pourra être repris bientôt.

Pendant la guerre j'ai dû, naturellement, abandonner mes travaux personnels et chercher à me rendre utile. Parmi les questions qui pendant cette période ont entièrement absorbé mon activité, je signalerai seulement ici la méthode de repérage par le son que Weiss et moi avions proposée et qui a été utilisée sur le front depuis le mois d'avril 1915 jusqu'à l'armistice. Pendant tout ce temps ma tâche a été très lourde. Mais d'abord cette tâche a été allégée par l'aide que nous ont apportée, au Laboratoire, des collaborateurs d'élite qui n'ont ménagé ni leur temps ni leur peine : je tiens à les remercier bien chaudement d'avoir joint leurs efforts aux miens pendant cette période difficile. D'autre part, j'ai eu la joie de voir que bon nombre de nos jeunes physiciens (pas tous, hélas !) ont pu être employés dans ces Sections de repérage : ils y étaient à leur place et leurs connaissances spéciales ont vraiment été utilisées pour la défense du Pays.

CHAPITRE PREMIER

**SUR LA POLARISATION
ROTATOIRE DANS LES MILIEUX ABSORBANTS**

Dichroïsme circulaire.

Dans un grand nombre de cristaux, le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire, qui se propagent avec des vitesses différentes, sont inégalement absorbés : c'est le phénomène du *dichroïsme*, trouvé d'abord dans la tourmaline. Or, dans un milieu doué du pouvoir rotatoire il y a aussi deux sortes de rayons, un rayon circulaire droit et un rayon circulaire gauche, qui se propagent avec des vitesses différentes, et on voit aussi dans quelques cas un rayon se dédoubler nettement, en traversant un milieu actif, en deux rayons polarisés circulairement et de sens inverses. Si l'on rapproche cette double réfraction circulaire de la double réfraction cristalline, on constate entre les deux ordres de phénomènes la plus grande analogie. Il est alors naturel de se demander s'il n'existe pas des *corps actifs absorbant inégalement un rayon droit et un rayon gauche*. Indépendamment de cette analogie, on est conduit par des raisons théoriques à se poser la même question.

J'ai eu la bonne fortune de pouvoir, au début de mes recherches, lui donner une réponse en trouvant, parmi les solutions des tartrates colorés, des liquides où les absorptions des deux sortes de rayons sont nettement différentes. C'est dans un réactif bien connu, la liqueur de Fehling, que j'ai d'abord observé ce phénomène par un procédé indirect, grâce à un dispositif permettant de mettre en évidence une vibration elliptique très aplatie : on pouvait prévoir en effet que de tels liquides ne doivent pas seulement faire tourner une vibration qui s'y propage, mais la déformer, et changer en particulier une vibration rectiligne en une vibration elliptique.

C'est ce que j'ai constaté en effet. En modifiant le dispositif précédent j'en ai fait un appareil de mesure : j'ai pu alors vérifier que la vibration elliptique produite se renflait lorsqu'on augmentait l'épaisseur ou la concentration du liquide, que son sens changeait lorsqu'on préparait les solutions à partir de l'acide tartrique gauche, etc... puis faire

des essais systématiques pour obtenir des liquides possédant ce dichroïsme circulaire à un degré plus marqué. En faisant varier les proportions des réactifs employés pour préparer les liqueurs colorées soumises à l'étude, liqueurs colorées par le cuivre ou le chrome, j'en ai obtenu pour lesquelles ce dichroïsme circulaire peut être constaté directement par les procédés les plus simples : un faisceau de lumière naturelle traverse la cuve renfermant le liquide, puis un analyseur à deux circulaires formé, par exemple, par une bilame quart d'onde suivie d'un nicol. Les deux plages observées en lumière monochromatique ont des intensités différentes et, en lumière blanche, des colorations différentes.

Sur un de ces liquides j'ai mesuré *séparément* par un procédé photométrique, l'absorption d'un rayon « droit » et celle d'un rayon « gauche ». Le photomètre nécessaire a été réalisé très simplement en modifiant un polarimètre de Laurent : la lame « demi onde » qui dans cet instrument recouvre une moitié du champ, est enlevée, on la remplace par l'ensemble de deux parallélépipèdes de Fresnel dont les plans de symétrie coïncident et qui sont traversés successivement par la moitié du faisceau lumineux sorti du polariseur. Le premier parallélépipède déplace latéralement ce faisceau et en même temps le polarise circulairement ; ce faisceau traverse la cuve absorbante et arrive sur le second parallélépipède qui le ramène à sa direction primitive et lui redonne, dans une direction à angle droit, la polarisation rectiligne. De la rotation nécessaire pour rétablir l'égalité des plages, rotation qu'on lit sur le cercle gradué de l'appareil, on déduit facilement l'absorption cherchée.

Je n'observais aucune trace de ces propriétés dichroïques en mélangeant simplement un liquide coloré et un liquide actif transparent ne réagissant pas entre eux (par exemple en ajoutant à une solution de sucre une couleur d'aniline) : les deux corps se comportent alors comme s'ils étaient placés dans deux cuves distinctes traversées successivement par le rayon lumineux. Lorsque le dichroïsme apparaît au moment du mélange c'est qu'une réaction chimique intervient : en effet le dichroïsme (et le pouvoir rotatoire lui-même) varient alors d'une façon systématique lorsqu'on change les proportions des corps en présence. J'ai été par suite conduit à admettre que les propriétés optiques des liquides étudiés étaient dues à des composés (tels que des tartrates doubles) dont les molécules étaient à la fois actives et absorbantes. J'ai cherché à isoler ces composés à l'état cristallisé : je n'y étais pas parvenu. Mac Dowell, puis Olmstead ont trouvé d'autres exemples de dichroïsme circulaire, notamment en combinant des acides actifs (lactique, malique...) à des métaux donnant des sels colorés tels que le chrome, le cuivre, le nickel, le cobalt, le manganèse. Ils n'avaient pas réussi non plus à isoler les composés formés. Mais depuis des corps analogues, sinon identiques, ont été obtenus à l'état de cristaux : on a précisément, de la liqueur de Fehling elle-même, retiré de tels sels doubles

cristallisés (1) ; MM. Job et Goissedet ont de même préparé et étudié un manganitartrate vert cristallisé (2). Enfin plus récemment, comme on va le voir, le dichroïsme circulaire a été constaté sur des solutions de sels bien définis de constitution plus simple (tartrate d'uranyle, par exemple) et même sur des liquides purs.

Je pense donc que le dichroïsme circulaire caractérise bien l'existence, dans une solution, de molécules à la fois actives et absorbantes. En cherchant s'il apparaît on peut savoir s'il y a ou non réaction lorsqu'on mélange deux liquides distincts dont l'un est actif et l'autre coloré.

Dans les cristaux au contraire, le dichroïsme circulaire — comme le pouvoir rotatoire — n'est pas lié nécessairement à la dissymétrie de la molécule elle-même : il pourrait être produit par un arrangement dissymétrique d'éléments par eux-mêmes symétriques. Je ne serais pas surpris qu'on le produise artificiellement en produisant des cristallisations en présence de matières colorantes, de même que de Sénarmont a obtenu des cristaux dichroïques en les formant en présence d'un bain de teinture. Des recherches sur ce sujet mettraient en évidence, d'une manière nouvelle, la distinction très nette qu'il convient d'établir entre le pouvoir rotatoire cristallin (tel que celui du quartz) et le pouvoir rotatoire moléculaire. J'ai fait moi-même quelques recherches pour trouver le dichroïsme circulaire dans des cristaux et j'ai signalé (3, p. 12) que l'améthyste paraissait le présenter (3).

Dispersion rotatoire anormale.

Lorsqu'on mesure dans le spectre visible le pouvoir rotatoire d'un corps pur et transparent, la courbe de dispersion rotatoire obtenue n'est représentée, comme on sait, que d'une façon approximative par la formule de Biot. Elle varie d'un corps à l'autre. Cependant toutes ces courbes de *dispersion rotatoire normale* observées dans les régions de transparence ont un caractère général : elles ne présentent dans ces régions aucun point d'inflexion.

(1) Travaux de Luff, Bullheimer et Seitz (*Berichte*, 1899-1900). Cf. *Revue de Chimie pure et appliquée* tome 8, p. 256 ; 1905.

(2) *C. R.* ; janvier 1911.

(3) Je me suis rencontré sur ce point avec Dove qui avait autrefois (*Pogg. Annalen*, tome 110, p. 284 ; 1860) expliqué de cette manière les faits qu'on constate en observant avec une loupe dichroscopique d'Haidinger une plaque d'améthyste perpendiculaire à l'axe. Mais pas plus que Dove je n'ai pu indiquer la grandeur, ni même le signe du dichroïsme : les cristaux d'améthyste ont en effet presque toujours une structure très compliquée : non seulement la matière colorante n'est pas uniformément répartie dans le cristal mais celui-ci est formé de fines strates alternées de quartz droit et de quartz gauche. Pour résoudre la question il faudrait avoir des échantillons ayant des plages colorées, droites ou gauches, un peu étendues comme Descloizeaux en a rencontrés (*Ann. de Ch. et de Ph.*, tome 45, p. 295 ; 1855).

Pour certains liquides transparents on avait bien observé de tels points d'inflexion, mais ces liquides étaient des mélanges de corps l'un droit, l'autre gauche ayant des dispersions rotatoires différentes (essences de térébenthine, par exemple). Au moment où j'ai commencé mes recherches, aucune mesure sur la dispersion rotatoire dans les régions d'absorption n'avait encore été entreprise. Cela s'explique sans doute par les difficultés que l'on rencontre en étudiant les milieux absorbants : on est bien vite arrêté par le défaut de lumière même lorsqu'on utilise le soleil comme source, ainsi que je le faisais.

Dans le cas des liquides dichroïques que j'étudiais cette étude a été facilitée souvent par la grandeur des pouvoirs rotatoires spécifiques que possèdent au moins pour certaines radiations les composés contenus dans ces liqueurs. Avec les solutions de tartrates colorées par le cuivre qui ne peuvent être étudiées dans le spectre visible que d'un côté du maximum d'absorption, j'ai pu mesurer, en lumière jaune, des rotations de l'ordre du degré alors que l'épaisseur du liquide était de l'ordre du centimètre et la concentration du liquide de l'ordre du centième seulement. A la suite de mes recherches Grossmann (1) et Loeb (2) ont montré que l'on pouvait utiliser cette propriété pour des recherches analytiques et caractériser ainsi l'acide tartrique en solution très étendue même en présence d'autres acides inactifs. Par exemple, un gramme d'acide tartrique dans dix litres d'eau ajouté à un alcali et à un sel de cuivre donne une solution dont la rotation dextrogyre est encore sensible au polarimètre.

Les tartrates doubles formés dans les liqueurs colorées par le chrome ont aussi présenté ces grands pouvoirs rotatoires spécifiques. Cette fois l'étude a pu être faite dans toute l'étendue d'une bande d'absorption. Elle a porté sur deux liquides distincts par les modes de préparation et qui ne renferment pas les mêmes sels. Dans les deux cas on trouve que dans la région où l'absorption est la plus forte il y a non seulement un point d'inflexion de la courbe représentative mais un changement de signe de rotations. De part et d'autre de cette région ces rotations s'accroissent rapidement en valeur absolue, passent par un maximum et décroissent ensuite.

Or j'ai retrouvé des anomalies pour tous les liquides colorés sur lesquels j'ai pu faire des mesures près des bandes d'absorption, même lorsque le dichroïsme circulaire n'avait pu être constaté. Elles ne vont plus alors jusqu'au changement de signe des rotations, mais l'existence de points d'inflexion dans la bande d'absorption m'est apparu comme un fait tout à fait général.

J'ai donné de cette *dispersion anormale des rotations* une interprétation très simple ; je l'ai rattachée à la dispersion anormale au sens ordinaire de ce mot c'est-à-dire aux

(1) Grossmann. *Zeits. für Zuckerindustrie*, 56, p. 1023 ; 1906.

(2) Loeb. *Inaug. Dissertation, Munster i W.* ; 1908.

variations systématiques de l'indice de réfraction dans une bande d'absorption. Depuis l'époque où j'ai fait ce travail, les recherches sur cette *dispersion anormale des indices* se sont beaucoup multipliées. Elles ont montré d'abord la généralité de ce phénomène ; elles ont en outre précisé les lois auxquelles il obéit en dépit du nom qu'il conserve encore. Ce sont ces lois qui ont seules permis d'établir des formules correctes de dispersion pour les corps transparents en tenant compte de ce qu'ils ont des bandes d'absorption dans le spectre invisible. Mais dès cette époque en rapprochant, comme je l'ai fait, les divers résultats déjà connus on pouvait indiquer les caractères généraux de cette dispersion anormale ; l'indice de réfraction n passe dans une bande d'absorption (supposée éloignée de toute autre bande) par un maximum et un minimum, et entre les deux, dans la région où l'absorption est la plus forte, se trouve un point d'inflexion de la courbe représentative, point pour lequel l'indice a une valeur normale. Les mêmes caractères se retrouvent pour la courbe, dont la forme est peu différente dans la région étudiée, qui représente en fonction de la longueur d'onde les valeurs du quotient $\frac{n}{\lambda}$. Il suffit alors de considérer les deux courbes représentant les valeurs de ce quotient pour les rayons « droit » et « gauche ». Toutes deux présentent les anomalies signalées. La courbe de dispersion rotatoire doit donc elle aussi présenter des anomalies puisque le pouvoir rotatoire, à une constante près, est égal précisément à la différence des ordonnées de ces deux courbes.

Si on admet en outre, comme je le faisais, que les maxima d'absorption sont à la même place dans le spectre pour les deux sortes de rayons et que les points d'inflexion des courbes représentant n sont à cette même place (1), on s'explique qu'on observe aussi dans cette région un point d'inflexion dans la courbe de dispersion rotatoire. Lorsque les absorptions diffèrent par leur grandeur, le changement de signe des rotations, leur variation rapide et leur accroissement exceptionnel s'expliquent ainsi immédiatement.

J'ai montré plus tard que le même raisonnement simple suffisait pour établir la règle reliant le sens du dichroïsme et les signes des rotations. Cette règle que M. Natanson venait d'établir par la théorie électromagnétique peut s'énoncer ainsi : considérons un liquide dichroïque pur avec une bande d'absorption isolée. *Du côté rouge de la bande d'absorption, le rayon le moins absorbé se propage plus vite, du côté violet c'est l'inverse qui a lieu* (2).

(1) Il est fort possible que l'on observe des cas où ces maxima ont des places différentes ; on n'en connaît encore aucun exemple aujourd'hui. La question mériterait d'être étudiée en essayant au besoin de rétrécir les bandes par un abaissement de température comme l'a fait M. Jean Becquerel pour les cristaux.

(2) On sait que la règle proposée autrefois par Babinet pour les cristaux dichroïques avait déjà été reconnue fautive. L'étude analogue, qui se présente immédiatement à l'esprit, de la dispersion de double réfraction des cristaux absorbants, est loin d'être faite encore complètement. Dufet a constaté des anomalies très

Cette règle a permis peu après de trouver de nouveaux exemples de dichroïsme circulaire. Un chimiste russe, M. Tschugaëff (1) étudiant des corps actifs colorés ne renfermant pas de métaux, des dérivés du menthol, du bornéol, de l'alcool fenchylique, avait signalé plusieurs cas de dispersion rotatoire anormale. Quelques-unes des courbes publiées suggéraient l'hypothèse d'un dichroïsme dont le sens pouvait être indiqué à priori. Un de mes élèves, M. Bruhat (2) l'a effectivement trouvé, avec le sens prévu. Il a particulièrement fait porter ses mesures sur l'un de ces corps, très intéressant parce qu'il a pu l'étudier non seulement en solution, mais à l'état pur, sous forme de liquide surfondu, le diphénylbornylimidoxanthide. Ce corps, qui se présente sous forme de cristaux orangés, fond à 80°. Si on place une goutte du liquide entre deux lamelles de verre, séparées par un petit intervalle (0,1 mm.) la couche mince obtenue qui reste liquide à la température ordinaire suffit pour qu'on puisse mesurer les vibrations elliptiques qu'elle transmet et les rotations correspondantes positives et négatives.

La thèse du Doctorat de M. Bruhat ne renferme pas seulement l'étude de cas nouveaux de dichroïsme circulaire et de dispersion anormale. Elle a fait faire à la théorie de ces phénomènes un progrès très important. De cette théorie M. Carvallo (3), M. Boussinesq (4), Drude (5), M. Natanson (6), Ritz (7) s'étaient occupés.

M. Natanson, grâce à l'hypothèse simplificatrice d'une seule catégorie d'électrons absorbants, avait déduit de la théorie électromagnétique la règle simple indiquée plus haut, mais il restait à trouver des relations *quantitatives* entre la grandeur du dichroïsme et les anomalies de la dispersion rotatoire. C'est ce qu'a fait M. Bruhat et les résultats trouvés sont très simples. C'est ainsi que dans le cas d'une bande d'absorption isolée, la différence entre la rotation maxima du côté rouge d'une bande d'absorption et la rotation minima du côté du violet est égale à l'ellipticité maxima à l'intérieur de cette même bande. Or toutes ces prévisions se sont trouvées vérifiées complètement par les faits. On peut dire que la théorie expliquera complètement toutes les propriétés des milieux actifs absorbants, lorsqu'on pourra rendre compte par la structure même de la

nettes dans le cas de cristaux de terres rares : à noter que dans ces cas, et dans d'autres encore, les maxima d'absorption des différents spectres principaux ne coïncident pas.

(1) Tschugaëff et Ogorodnikoff. *Annales de Chimie et de Physique*, 1911.

(2) Bruhat, Thèse de Paris 1914. *Annales de Physique*, tome 3, p. 232 ; 1915.

(3) Carvallo. *C. R.*, tome 122, p. 985 ; 1896.

(4) Boussinesq. *Théorie analytique de la chaleur*, tome 11, p. 625. Gauthier-Villars, à Paris ; 1903.

(5) Drude. *Lehrbuch der Optik*, 2^e édit. p. 404, Leipzig ; 1906 et *Winkelmann, Handbuch der Physik* 6, p. 1338 ; 1906.

(6) Natanson. *Journal de Physique*, mai 1909.

(7) W. Ritz. *Œuvres*, p. 519. Gauthier-Villars, à Paris.

molécule active, des forces introduites dans les équations pour rendre compte du pouvoir rotatoire lui-même. Sir J.-J. Thomson (1) a fait récemment une tentative dans ce sens.

Une conséquence de cette théorie est que l'existence du dichroïsme circulaire est liée à celle de la dispersion rotatoire anormale. Les angles mesurant le dichroïsme et les rotations atteignent le même ordre de grandeur, mais le dichroïsme est plus difficile à constater parce qu'il atteint sa grandeur maxima là où l'absorption est la plus forte, c'est-à-dire là où les mesures sont les plus difficiles. Effectivement, reprenant l'étude des liquides où je n'avais constaté que des anomalies des rotations mais employant des appareils plus sensibles, M. Bruhat a mesuré de faibles ellipticités, de l'ordre de celles qu'on pouvait attendre. Il a retrouvé encore le dichroïsme circulaire en étudiant, dans des travaux postérieurs, des sels actifs de didyme, puis ces composés étudiés par M. Delépine dont l'activité optique tient à la présence du cobalt dissymétrique et non plus à celle du carbone.

Je crois qu'on peut aller plus loin encore. Si l'on se place au même point de vue des théories actuelles de la dispersion, les différences constatées entre les dispersions rotatoires des corps transparents sont liées à l'existence de bandes d'absorption dans les parties invisibles du spectre. Le dichroïsme circulaire, quand on le recherchera en employant ces radiations invisibles, pourrait bien apparaître comme une propriété générale des liquides actifs. Déjà un de mes élèves, M. Eugène Darmois (2) a montré, par des exemples très frappants, que les différences entre les courbes de dispersion naturelle des diverses substances s'exagèrent énormément lorsqu'on étend les mesures à l'ultraviolet. Dans les régions ultraviolettes d'absorption du camphre et du β pinène les anomalies vont jusqu'au changement de signe des rotations ; elles suggèrent avec force l'existence, dans ces régions, d'un dichroïsme circulaire dont on peut, dès à présent, indiquer le sens et qu'il sera intéressant de rechercher. Beaucoup de substances doivent présenter dans l'ultraviolet des courbes de dispersion caractéristiques, analogues à celles dont Tschugaeff et ses collaborateurs ont signalé de nombreux exemples dans le spectre visible pour des substances colorées.

M. E. Darmois a montré que les mesures de dispersion rotatoire permettaient, par une construction graphique très simple, de reconnaître si un liquide actif renferme deux corps actifs mélangés. Il a réussi — et d'autres à sa suite — à isoler de tels corps après les avoir ainsi caractérisés par leur dispersion rotatoire.

Aussi les mesures sur la dispersion rotatoire se sont-elles singulièrement multipliées pendant ces dernières années et les chimistes y attachent-ils de plus en plus d'importance.

(1) J. J. Thomson. *Philosophical Magazine*, tome 40, p. 713 ; 1920.

(2) E. Darmois. Thèse de Paris, 1910. *Ann. de Ch. et de Ph.*, tome 22, p. 247 ; 1911.

tance. Il sera bientôt superflu de répéter une remarque qui était une conclusion de mon premier travail : Quand on compare différents corps au point de vue de la grandeur de leurs pouvoirs rotatoires, il convient d'examiner avec soin comment l'absorption vient les modifier.

Une application possible du dichroïsme circulaire.

Par les procédés de synthèse chimique on ne peut obtenir, comme on sait, des corps actifs : on obtient toujours un mélange inactif par compensation renfermant des quantités rigoureusement égales d'un corps droit et d'un corps gauche, ou un racémique résultant de leur combinaison. Mais encore aujourd'hui on ne sait pas séparer l'un de l'autre ces deux isomères, autrement qu'en faisant intervenir — ne fût-ce qu'à l'état de traces — un autre corps actif. Pour effectuer cette séparation, c'est un *agent physique dissymétrique* qu'il convient d'employer : telle était déjà l'opinion de Pasteur. On a dit souvent de lui qu'il croyait la présence d'un être vivant nécessaire pour l'obtention des corps actifs. Il avait en effet pensé, pendant quelque temps, que l'on ne pouvait pas faire la synthèse de ces corps et même qu'on ne pouvait pas obtenir par synthèse chimique des racémiques ou des mélanges inactifs. Mais à la suite des expériences de Jungfleisch il avait changé d'avis et indiqué alors avec netteté qu'il faudrait pour en retirer des corps actifs, employer des procédés physiques dissymétriques.

Quel agent physique employer ? Les considérations introduites par P. Curie sur la symétrie des milieux soumis à divers agents physiques permettent d'écarter à priori un certain nombre d'entre eux dont l'emploi a été proposé, ou même essayé. C'est ainsi qu'on ne peut pas espérer favoriser la production ou la destruction d'un corps *droit*, plutôt que du corps *gauche* symétrique, en animant le liquide d'un mouvement rapide de rotation, comme Pasteur avait lui-même essayé de le faire. La remarque suivante, qui n'est pas superflue comme on pourrait le penser, permet d'écarter aussi un certain nombre de solutions proposées. C'est *l'ensemble des agents physiques qui interviennent effectivement* dans la réaction chimique qui doit posséder la dissymétrie voulue. Il sera tout à fait inutile de faire intervenir un agent qui ne jouerait aucun rôle : de fausses fenêtres, dessinées après coup, ne changent qu'en apparence la symétrie d'un édifice. Or, si l'on examine les agents physiques qui peuvent intervenir dans les réactions chimiques : la lumière, la chaleur, le courant électrique, les rayons cathodiques, etc... on n'en trouve actuellement qu'un seul qui ait la dissymétrie voulue : c'est la lumière, pourvu qu'elle soit polarisée circulairement.

Le Bel et Vant-Hoff ont proposé tous deux de faire des synthèses chimiques en pré-

sence de lumière polarisée circulairement. Le procédé que j'ai proposé (3) est nettement différent : il consiste à *prendre un mélange inactif par compensation, formé de deux isomères inverses doués du dichroïsme circulaire et décomposables à la lumière, et de l'attaquer par un faisceau de lumière polarisée circulairement.*

On comprend en effet qu'un tel faisceau lumineux détruira en plus grande proportion, celui des deux isomères inverses qui l'absorbe le plus.

La liqueur de Fehling, les solutions alcalines de tartrate de cuivre où j'avais étudié le dichroïsme circulaire, s'altèrent à la lumière : c'est donc sur de telles solutions que j'ai entrepris, à deux reprises, des essais de la méthode proposée. Ces essais n'avaient pas abouti et je ne les avais pas publiés : j'en ai parlé plus tard (4) à la suite des travaux de Byk et de Freundler. Ces travaux montraient en effet qu'il y avait quelque intérêt, non seulement à indiquer les considérations dont j'étais parti, mais à préciser les raisons qui me semblaient expliquer mon échec (1). Ces remarques pourront en effet servir pour des recherches ultérieures.

Des recherches de ce genre, qui sont maintenant facilitées quelque peu par la réalisation de sources commodées de radiations ultra-violettes, gardent toujours le même intérêt. Elles pourraient en effet éclaircir la question importante de l'origine des corps actifs qui jouent un si grand rôle dans les cellules des êtres vivants. Si elles aboutissaient, on pourrait en conclure qu'à la surface de notre globe il a pu se former, par quelque procédé analogue à celui qu'on a employé dans le laboratoire, un corps doué du pouvoir rotatoire. Ce corps actif aurait pu jouer par la suite le rôle d'un *catalyseur dissymétrique*, par exemple, et c'est à partir de cette origine que les corps actifs (par des processus sans doute tout différents) se formeraient actuellement dans les cellules des êtres vivants.

(1) Il faudrait employer un mélange inactif et non un racémate, tout au moins un racémate en solution assez étendue pour être dissocié en forte proportion : ce n'était pas le cas des solutions de racémate de cuivre qui m'ont servi. D'autre part il sera nécessaire de s'assurer que les radiations, visibles ou non, qui provoquent la décomposition chimique, sont bien absorbées par les isomères eux-mêmes à séparer et non par le solvant et de contrôler, pour ces radiations, l'existence du dichroïsme circulaire.

CHAPITRE II

SUR LA POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE

Après avoir fait l'étude optique des liquides absorbants naturellement actifs, j'ai recherché si des liquides absorbants inactifs, placés dans un champ magnétique, ne prendraient pas des propriétés analogues. Etant donnée la symétrie du champ magnétique on pouvait se demander si deux *vibrations* circulaires de sens opposés (les unes ayant le sens des courants d'Ampère) seraient inégalement absorbées : en cela consisterait le *dichroïsme circulaire magnétique*. D'autre part il convenait de faire l'étude, non encore entreprise systématiquement, de la *dispersion rotatoire magnétique* des corps absorbants.

Tel a été le but des recherches que j'ai publiées par la suite sur la polarisation rotatoire magnétique (6). Les mêmes dispositifs d'analyse optique ont servi : les cuves étaient des cuves plates que l'on plaçait dans un électro-aimant et qui étaient traversées, parallèlement aux lignes de force, par le faisceau de lumière solaire employé.

Les liquides étudiés ont été le perchlorure d'antimoine, le chlorure ferrique anhydre dissous dans l'alcool méthylique, une solution presque saturée dans l'eau d'iodomercure de sodium, une solution concentrée de ferricyanure de potassium, des solutions saturées dans l'eau d'azotate de cuivre, d'acétate de cuivre, de chlorure de nickel, des solutions de chlorure de cobalt et de chlorure chromique. Le champ utilisé était de 4750 gauss.

Dichroïsme circulaire magnétique.

Avec les liquides que je viens d'indiquer, je n'ai pas observé de dichroïsme circulaire magnétique qui fût appréciable dans le champ employé. J'indiquais cependant que ce phénomène devait exister ; il me paraissait en effet que c'était la façon la plus simple d'interpréter des expériences de Righi sur les propriétés magnétiques de lames de fer assez minces pour être transparentes. Depuis, ces propriétés optiques ont été étudiées à nouveau, notamment par Houllevigue et par Skinner et Tool ; leurs recherches ont montré que dans les lames de fer et de cobalt une vibration rectiligne qui les traverse

parallèlement au champ, se transforme en une vibration elliptique qui devient plus renflée quand l'épaisseur augmente, ce qui vérifie l'interprétation que j'avais donnée. Le dichroïsme a été encore observé par M. Wood sur des solutions de chlorure de praséodyme et sur du nitrate de néodyme fondu ; enfin Mouton et moi nous l'avons retrouvé en étudiant les propriétés magnéto-optiques des colloïdes (Chap. V) sur certaines solutions colloïdales d'hydroxyde ferrique.

Dispersion rotatoire magnétique anormale des liquides absorbants.

Malgré l'absence du dichroïsme circulaire magnétique dans les solutions que j'ai étudiées tout d'abord, j'ai constaté nettement dans ces liquides une dispersion rotatoire magnétique anormale. Le fait que la courbe de dispersion rotatoire magnétique est modifiée lorsque l'absorption intervient, apparaît immédiatement au simple aspect des courbes de dispersion relatives aux diverses solutions étudiées, courbes qui varient systématiquement de l'une à l'autre et dépendent de la place des bandes d'absorption. Je vais en donner deux exemples pris dans le cas le plus simple où il s'agit de corps où la rotation magnétique est positive c'est-à-dire du même sens que celle de l'eau. Dans ces cas la rotation magnétique du dissolvant incolore s'ajoute à celle du corps dissous et ne peut qu'atténuer les anomalies de la dispersion rotatoire de l'ensemble. La solution jaune d'iodomercurate absorbe, à partir du vert, les radiations de courtes longueurs d'onde. La courbe de dispersion rotatoire qui présente sa convexité du côté des petites longueurs d'onde s'élève avec une extrême rapidité quand on se rapproche de la bande d'absorption en partant du rouge ; les rotations croissant même plus vite que $\frac{1}{\lambda^4}$. Pour la solution bleue d'azotate de cuivre la courbe représentative présente sa concavité du côté des petites longueurs d'onde, à l'inverse de ce qui se passe pour les liquides précédents et pour tous les liquides transparents. La rotation produite par cette solution saturée est égale à celle de l'eau distillée dans l'orangé, pour laquelle l'absorption est déjà très sensible. Si on part de ce point et qu'on avance encore vers les petites longueurs d'onde, les rotations positives nettement supérieures à celles de l'eau augmentent d'abord très rapidement avec la réfrangibilité puis plus lentement.

L'étude de ces courbes conduit à la conclusion suivante : La courbe représentant la rotation magnétique de la substance colorée elle-même doit présenter dans une bande d'absorption une déformation systématique ayant la même forme que la courbe de dispersion anormale ordinaire. Sur les deux bords de la bande, la dérivée $\frac{d\rho}{d\lambda}$ où ρ est la rotation magnétique, a le même signe (négatif) et une valeur absolue élevée. Les rotations

magnétiques sont grandes sur le bord rouge de la bande, faibles du côté opposé. Entre les deux, dans la partie du spectre où l'absorption est la plus énergique, la courbe représentative doit nécessairement présenter un point d'inflexion.

Je n'ai pu vérifier directement l'existence de ce point d'inflexion : la lumière était trop affaiblie dans ces régions centrales de la bande et les mesures devenaient impossibles : il aurait fallu un gros électro-aimant avec lequel on aurait pu étudier, sous des épaisseurs plus grandes, des solutions plus diluées, ou bien des couches plus minces, dans des champs plus intenses, des solutions concentrées. Néanmoins les mesures faites sur des corps présentant une bande d'absorption dans le milieu du spectre visible ont confirmé les résultats précédents. C'est ainsi que pour la solution de chlorure de cobalt la rotation magnétique de la solution est nettement supérieure à celle de l'eau pour la radiation 562 située au commencement de la bande d'absorption du côté du rouge, tandis que pour la radiation 437 située de l'autre côté, elle ne la dépasse que d'une quantité de l'ordre des erreurs d'expérience. Il est bien établi que de part et d'autre d'une semblable bande d'absorption la courbe de dispersion rotatoire magnétique s'écarte dans des sens opposés, de celle que donne un corps transparent.

On peut, comme je l'ai fait, expliquer ce résultat comme dans le cas des liquides naturellement actifs : on trace, ici encore, les deux courbes représentant les valeurs de $\frac{n'}{\lambda}, \frac{n''}{\lambda}$ relatives aux deux vibrations circulaires inverses en admettant qu'elles présentent toutes deux la déformation caractéristique de la dispersion anormale. Ces deux courbes sont cette fois l'une au-dessus de l'autre et le pouvoir rotatoire magnétique égal à la différence de leurs ordonnées, ne passe plus nécessairement par une valeur nulle. Cette explication rend compte du fait nettement indiqué par l'expérience, que les anomalies constatées sur les deux bords de la bande (et non plus les rotations elles-mêmes) ont des sens opposés sur ces deux bords.

Cette question du sens des écarts a de l'importance au point de vue de la théorie de la polarisation rotatoire magnétique. Les anomalies que je constatais étaient expliquées par la théorie des courants moléculaires de Drude. La théorie opposée, celle que Voigt notamment a développée, n'en rend compte en aucune manière : elle s'applique aux substances dont les raies étroites sont modifiées par le champ magnétique et pour lesquelles les résultats, comme on va le voir, sont tout différents. J'attache donc quelque importance aux résultats qui précèdent et j'ai eu quelque surprise à constater qu'ils étaient complètement passés sous silence dans les travaux théoriques parus sur ce sujet, et notamment dans l'ouvrage de Voigt : *Magneto und Elektro-Optik*. Mes expériences étaient tout à fait à l'abri des critiques justifiées que l'on a faites à un travail postérieur de Schmauss. Des courbes de dispersion rotatoire magnétique ayant les caractères que

j'indiquais ont été données depuis par plusieurs physiciens : Siertsema (1), Wood (2), Elias (3). Mais leurs travaux ont été laissés, eux aussi, de côté, sans doute parce que lorsqu'une théorie explique beaucoup de faits, ses partisans ont parfois tendance à négliger ceux qui font exception.

Ma conclusion sera donc qu'il n'y a pas un type unique de dispersion rotatoire magnétique des corps absorbants, mais au moins deux, suivant que le phénomène de Zeeman intervient ou non et qu'il convient de les étudier tous deux et de leur accorder la même importance théorique. On a d'ailleurs maintenant d'autres raisons pour admettre qu'il n'y a pas une seule sorte de bandes d'absorption mais plusieurs. Dans sa Thèse de doctorat un de mes élèves, M. Ribaud (4) a nettement établi, par des expériences sur l'influence de la température et de la pression sur l'absorption, la distinction profonde qu'il faut établir entre les *raies étroites* d'absorption auxquelles la théorie cinétique s'applique et les *bandes larges* pour lesquelles on ne possède aucune théorie satisfaisante. Je crois donc que les mesures de dispersion rotatoire magnétique des liquides absorbants gardent une importance très grande et j'espère qu'elles pourront être poursuivies dans des conditions meilleures en étendant les recherches à l'ultraviolet (5) en employant des corps purs, et en utilisant des instruments plus puissants (chap. XI) avec lesquels les rotations magnétiques pourraient devenir, toutes choses égales d'ailleurs, dix ou vingt fois plus grandes que celles que je mesurais autrefois.

Dispersion rotatoire magnétique dans le cas des raies d'absorption.

Les anomalies de la dispersion rotatoire magnétique observées depuis sur les corps à raies d'absorption étroites ont, comme on sait, lorsque ces raies sont modifiées par le champ magnétique, un caractère tout différent. Macaluso et Corbino ont découvert qu'au voisinage d'une raie, la raie D par exemple, une flamme renfermant du sodium présente à l'extérieur et des deux côtés de cette raie, un énorme pouvoir rotatoire magné-

(1) Siertsema. *Académie des Sciences d'Amsterdam*, 23 avril 1904.

(2) Wood. — Solutions de chlorure de praséodyme. *Phil. Mag.* 9, p. 725 ; 1905. — Nitrate de néodyme fondu. *Phil. Mag.* 15, p. 270 ; 1908.

(3) Elias. (*Verh. d. deuts. physik. Gesellschaft*), 11, p. 210 ; 1909.

(4) Ribaud. Thèse de doctorat, Paris 1919. *Annales de Ch. et Ph.*, tome 12, p. 109 ; 1919.

(5) E. Darmois, dans sa thèse déjà citée, a mesuré les rotations magnétiques des liquides actifs qu'il étudiait. Les mesures sur le pinène et le camphre dans l'ultraviolet montrent d'une façon frappante que la règle de Wiedemann est tout à fait fausse, c'est-à-dire que les dispersions rotatoires ordinaire et magnétique sont tout à fait différentes. Mais les radiations employées ont été trop peu nombreuses pour qu'on puisse affirmer que ces corps n'ont aucune anomalie de la dispersion rotatoire magnétique.

tique positif. Les rotations, qui varient très rapidement à mesure que l'absorption intervient de plus en plus, croissent cette fois quand on se rapproche de la raie *quel que soit le côté d'où on l'aborde*. Mais dans ce cas encore, comme je l'ai montré (12, 13) la considération des deux courbes de dispersion distinctes relatives aux deux vibrations circulaires inverses explique aussitôt ce résultat. Les maxima d'absorption ne sont plus cette fois à la même place dans le spectre ; les deux courbes de dispersion sont maintenant, si l'on peut dire, « décalées » l'une par rapport à l'autre. Il suffit de les figurer en utilisant les résultats expérimentaux d'Henri Becquerel sur les indices de la vapeur de sodium pour rendre compte de ces grandes rotations positives et de leur accroissement rapide à l'extérieur de la raie modifiée par le champ magnétique. Lorsque j'ai publié les courbes en question, j'ai fait remarquer (13) que c'est seulement à l'extérieur du doublet magnétique, dans la seule région alors étudiée, que l'on prévoit ainsi un pouvoir rotatoire positif. Depuis Zeeman a réussi à faire l'étude, plus difficile, du pouvoir rotatoire magnétique de la vapeur *entre les composantes du doublet* et a découvert les fortes rotations magnétiques négatives que les mêmes conditions faisaient prévoir.

Les mêmes remarques s'appliquent aux spectres de bandes dont les propriétés remarquables ont été découvertes par M. Jean Becquerel et par M. A. Dufour : on rend compte ainsi très facilement dans chaque cas du sens et des variations du pouvoir rotatoire magnétique, qui est relié directement à la nature du changement magnétique de la raie.

Ces résultats — il est bon de le remarquer — sont indépendants de toute théorie particulière. Suivant la théorie de la dispersion que l'on adoptera, on fera telle ou telle hypothèse pour rendre compte des variations de l'indice de réfraction au voisinage d'une raie, mais sur les caractères généraux de ces variations tout le monde est d'accord ; la dispersion anormale ayant été directement étudiée par l'expérience. Or, leur connaissance suffit pour appliquer le raisonnement indiqué plus haut (1). Il peut être utilisé toutes les fois que dans un milieu se propagent deux sortes de vibrations ayant chacune le spectre d'absorption qui lui est propre et qu'on veut étudier la variation, en fonction de la longueur d'onde, de la différence des deux indices principaux.

(1) Si l'on examine la façon dont la question de la dispersion rotatoire magnétique est traitée dans le livre de Voigt *Lehrbuch der Magnetoptik* on voit que Voigt rend compte par la considération d'électrons ayant des périodes propres des variations de l'indice dans une bande. Mais lorsqu'il s'agit d'expliquer les variations du pouvoir rotatoire magnétique, il utilise simplement les remarques que je viens de rappeler. Une théorie plus complète où les coefficients auraient des valeurs connues fournirait davantage : elle conduirait à des résultats quantitatifs.

CHAPITRE III

SUR LE PHÉNOMÈNE DE ZEEMAN

Le phénomène de Zeeman et l'absorption.

Dans les premiers travaux que j'ai publiés sur le phénomène de Zeeman, j'ai envisagé surtout ce phénomène dans ses rapports avec l'absorption de la lumière.

J'ai indiqué (7 et 10) un procédé simple pour mettre, en évidence, sans spectroscope, le changement de période vibratoire de la lumière du sodium produit par un champ magnétique de quelques milliers d'unités seulement.

J'utilise à cet effet une expérience ancienne de Crookes sur les flammes colorées : si l'on place l'une devant l'autre deux flammes A et B colorées par le sodium (ou si l'on observe l'image de A projetée sur B) on peut constater l'absorption que la flamme B exerce sur les rayons provenant de A. Quand cette première flamme A renferme peu de sodium, et donne par suite des raies d'émission très étroites, on constate que les bords de la flamme B (supposée plus riche en sodium) apparaissent noirs : cette flamme B est en effet entourée d'une gaine peu ou pas lumineuse, mais encore absorbante, comme l'avait montré Gouy. Les raies d'absorption du sodium données par cette gaine sont très étroites (on peut s'en assurer par une étude directe). Si donc une cause quelconque, par exemple la présence d'un champ magnétique, fait changer la période vibratoire de la lumière envoyée par A, l'absorption sera supprimée, les bords noirs disparaîtront. C'est ce que montre, en effet, l'expérience lorsqu'on place la flamme A dans un électro-aimant et qu'on observe parallèlement aux lignes de force. Si on observe perpendiculairement à ces lignes on constate encore que les bords noirs disparaissent nettement, mais à la condition d'interposer un nicol convenablement orienté ; on constate ainsi ce caractère essentiel du changement magnétique des raies : les vibrations parallèles ou perpendiculaires au champ émises dans cette direction ne subissent pas les mêmes changements magnétiques (1).

(1) Les auteurs allemands citent souvent ces expériences en les attribuant à W. Koenig. L'expérience analogue faite indépendamment par Koenig (dans le second cas seulement) a été publiée après ma Note sur ce sujet (dans les *Wiedemann's Annalen* de décembre 1897).

C'est également l'influence du champ magnétique sur l'absorption qui m'a suggéré une autre expérience simple (11) : une flamme du sodium, ou une cuve remplie d'hypoazotite, est placée entre les pôles d'un électro-aimant et traversée par un faisceau de lumière blanche perpendiculaire aux lignes de force. On dispose de part et d'autre un polariseur et un analyseur à l'extinction, avec leurs sections principales à 45 degrés de ces lignes. Lorsqu'on établit le champ, la lumière est rétablie. Ainsi envisagée, cette expérience dérive immédiatement d'une expérience que Righi avait faite en observant parallèlement aux lignes de force. La flamme n'absorbe pas complètement, dans le faisceau de lumière blanche, les radiations correspondant à celles qu'elle émet ; elle absorbe seulement les *vibrations* parallèles à celles qu'elle émet elle-même, elle se comporte, pour ces vibrations, comme une lame de tourmaline parallèle à l'axe.

En étudiant ensuite, avec un réseau de Rowland, la lumière rétablie, j'ai vu que l'explication précédente était exacte mais qu'elle devait être complétée. Particulièrement dans le cas des flammes riches en sodium, on observe que la lumière qui passe comprend aussi des radiations voisines des maxima d'absorption des composantes magnétiques. Au changement d'absorption qui constitue le phénomène de Zeeman proprement dit, il s'ajoute la biréfringence magnétique que possède la vapeur au voisinage des raies modifiées par le champ. J'avais reconnu moi-même l'existence de cette biréfringence (12) en examinant avec un quart d'onde, l'état de polarisation (elliptique) de la lumière rétablie dans l'expérience que je viens de rappeler, en étudiant *successivement* les diverses régions du spectre voisines de la raie. Mais j'ai été devancé dans la publication de ce fait nouveau par MM. Voigt et Wiechert qui venaient de le découvrir par une méthode d'un emploi beaucoup plus rapide, permettant d'étudier, d'un seul coup, l'ensemble des radiations (1). Ces physiciens ont donc été les premiers à signaler l'existence de cette biréfringence magnétique spéciale aux flammes colorées, liée au phénomène de Zeeman, et qui est tout à fait distincte, comme on le verra, de celle que nous avons trouvée, Mouton et moi, sur les liquides transparents. L'expérience que j'avais faite (flamme entre deux nicols) reste cependant le moyen le plus simple de montrer que la flamme, prend sous l'influence du champ les propriétés optiques d'un milieu anisotrope.

Mesures sur le phénomène de Zeeman.

Dans un livre de la Collection *Scientia* (13) paru en 1899, où je m'étais efforcé de présenter le plus simplement possible l'ensemble des faits expérimentaux se ratta-

(1) Voigt et Wiechert projetaient sur la fente d'un spectroscopie l'image d'un compensateur de Babinet, et observaient les déformations de la frange visible dans le spectre.

chant au phénomène de Zeeman, j'insistais sur le fait que la grandeur même du changement magnétique des raies spectrales étudiées était très mal connue et qu'il importait de reprendre les mesures, en déterminant surtout avec plus de soin l'intensité des champs magnétiques employés. J'ai moi-même fait des mesures sur l'effet Zeeman, en utilisant, pour la mesure des champs en valeur absolue, la balance dont je parlerai plus loin (71). Elle m'a servi d'abord lors de mesures sur le changement magnétique des raies du sodium (13, p. 60). Ces mesures avaient été faites sur les raies *renversées*, produites dans le spectre de l'arc par des flammes à diverses températures (flamme d'alcool, brûleur à acétylène), elles m'avaient amené à conclure que la grandeur du changement magnétique des raies ne dépendait pas de la température de la vapeur produisant ces raies. Zeeman, au début de ses recherches, avait cru, en effet, observer une telle influence de la température et on ne l'avait pas révoquée en doute (1); les raisons théoriques qui nous la font aujourd'hui paraître à priori invraisemblable, ne s'étaient pas, en effet, imposées dès le début.

Plus tard, dans un travail fait en collaboration avec M. Pierre Weiss (14), nous nous sommes proposé de faire une mesure absolue du phénomène de Zeeman, en utilisant le gros électro-aimant que M. Weiss venait de faire construire au Polytechnicum de Zürich. Les raies spectrales que nous avons utilisées étaient les trois raies bleues du zinc 4810, 4722, 4680 U. A. Ces raies avaient l'avantage d'appartenir à des séries (deuxièmes séries secondaires), de pouvoir être obtenues très fines (en mettant dans le circuit de décharge, une self-induction convenablement choisie), de subir des changements magnétiques très nets et de se trouver dans une région du spectre où les photographies sont très faciles à faire. Runge et Paschen avaient déjà montré, par des mesures relatives, que l'écart entre les composantes extrêmes des raies, modifiées par le champ magnétique, était le même pour toutes les raies appartenant à ces séries secondaires : il devait donc être le même pour les trois raies étudiées. De plus, cet écart constant était égal, toujours d'après Runge et Paschen, au double de l'écart du triplet pur d'écart normal prévu par la théorie élémentaire de Lorentz, de sorte qu'il y avait là un moyen de déterminer une constante importante, et de comparer le résultat avec celui des mesures faites sur les rayons cathodiques.

Nous avons utilisé deux champs magnétiques distincts (intensités 35860 et 25580). En effet, pour deux de ces raies bleues du zinc, Reese et Kent avaient mis en doute la

(1) J'avais moi-même auparavant admis cette variation avec la température dans deux publications (8 et 9). Je croyais qu'elle intervenait dans l'explication de la polarisation partielle (trouvée par Egoroff et Georgiewsky) de la lumière émise par les flammes ou les étincelles placées dans le champ lorsque les raies émises sont spontanément renversables. Lorentz, dans son Rapport au Congrès de Physique de 1900 en a donné la véritable explication.

loi de proportionnalité au champ et nous voulions tirer la chose au clair en étudiant particulièrement ces deux raies. Les champs ont été mesurés avec soin par deux méthodes différentes (balance et galvanomètre balistique) ; d'autre part, nous avons mesuré les clichés, chacun de notre côté, d'une façon tout à fait indépendante.

Nos résultats ont montré d'abord l'exactitude de la loi de proportionnalité au champ de l'écart des composantes magnétiques. Ils ont confirmé les règles de Runge et Paschen et conduit à la valeur suivante de la constante qui donne la grandeur du phénomène de Zeeman pour les raies du même groupe. Si on désigne par $d\lambda$ l'écart entre les composantes extrêmes de l'une de ces raies, par λ la longueur d'onde primitive, par H le champ magnétique, nous avons trouvé (unités C G S)

$$K = \frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} = 1,875 \times 10^{-4}$$

Cette valeur, qui nous paraissait exacte à moins de 1 pour cent, s'écartait notablement de la valeur alors admise : Runge et Paschen, qui n'avaient pas mesuré en valeur absolue le champ magnétique qu'ils employaient, avaient indiqué en effet qu'on pouvait, pour calculer les valeurs absolues des changements magnétiques des raies qu'ils avaient mesurées, utiliser le résultat des mesures de Færber. Celui-ci avait trouvé $K = 1,813 \times 10^{-4}$ et cette valeur, généralement admise, était, on le voit, nettement plus petite que la nôtre. Notre résultat a été confirmé pleinement depuis, d'abord par des mesures faites au Laboratoire de Paschen par Mlle Stettenheiner et par Gmelin, puis à Zürich par M. Fortrat. Ce dernier a trouvé :

$$\frac{\delta\lambda}{H\lambda^2} = 1,872 \times 10^{-4}$$

qui paraît exacte à moins de un millième près.

Le résultat ainsi obtenu pour ces raies bleues du zinc a d'abord un intérêt pratique : il suffit, dans des recherches sur le phénomène de Zeeman, pour avoir en valeur absolue les changements magnétiques des raies que l'on étudie, de photographier dans les mêmes conditions, en même temps si l'on peut, les raies bleues du zinc. Ce procédé a été souvent employé depuis.

D'autre part, comme on peut en déduire la valeur réelle des champs employés par Runge et Paschen, on peut souvent utiliser à leur tour leurs résultats pour rendre tout à fait comparables entre elles, en les exprimant en unités C G S, les valeurs obtenues par différents physiciens qui avaient déjà poursuivi des recherches sur le phénomène de Zeeman. On a dépensé déjà, pour l'étude des changements magnétiques, beaucoup de temps et d'efforts sans attacher assez d'importance à la mesure des champs employés : elle seule permet de rendre comparables les mesures faites dans divers laboratoires et de dégager parfois de ces comparaisons des relations numériques. J'ai

utilisé moi-même ce procédé lorsque j'ai dressé pour le *Volume des Constantes* de la Société Française de Physique, un tableau résumant les résultats relatifs aux changements magnétiques des raies d'émission (18). J'ai donné ailleurs (19) quelques précisions sur la façon dont avait été fait ce travail, et sur quelques résultats qu'il apportait. Les corrections nécessaires aux nombres déjà publiés étaient parfois très importantes : c'est ainsi que pendant plusieurs années Purvis a publié sur de nombreux spectres des résultats nombreux, parfois très intéressants, mais dont la valeur absolue était fautive, d'environ 30 pour cent (23).

Rapport de la charge à la masse d'un électron.

La mesure absolue du phénomène de Zeeman a un grand intérêt théorique puisqu'on peut du résultat déduire une valeur du rapport $\frac{e}{m}$ entre la charge et la masse d'un électron. Supposons pour un instant, que la théorie élémentaire de Lorentz s'applique à toutes les raies. Toutes doivent donner un triplet pur ayant dans un champ égal à l'unité, le même écart dans l'échelle des fréquences. Soient δ cet écart, c la vitesse de la lumière, on a en unités électro-magnétiques :

$$\frac{e}{m} = 2\pi \times c \times \delta.$$

Parmi les raies bleues du zinc étudié, il en est une qui donne un triplet pur. Si ce triplet était d'écart normal, on trouverait en partant de nos mesures :

$$\frac{e}{m} = 2\pi \times c \times K = 3,534 \times 10^7,$$

valeur évidemment bien trop grande. Admettons alors, comme l'avaient fait Runge et Paschen, que l'écart K mesuré est exactement double de l'écart normal, nous aurons :

$$\frac{e}{m} = 1,767 \times 10^7.$$

Au moment (1907) où nous avons publié nos résultats, on avait sur le rapport $\frac{e}{m}$, déduit des mesures sur les rayons cathodiques, trois travaux de Kaufmann, Simon, Seitz : leurs résultats concordaient entre eux à moins de un pour cent et conduisaient à la valeur alors admise, bien différente de la précédente :

$$\frac{e}{m} = 1,878 \times 10^7.$$

Nous avons donc, M. Weiss et moi, dû conclure de notre travail, qu'aucune relation simple n'apparaissait entre ces valeurs. Or, depuis, différents physiciens ont

repris les mesures du rapport $\frac{e}{m}$ pour les rayons cathodiques. Classen a remarqué le premier qu'une cause d'erreur systématique, toujours la même, avait été commise par les trois observateurs ; en la supprimant, il a obtenu une valeur voisine de 1,77 de sorte que nous avons pu signaler (16) que cette nouvelle valeur était bien d'accord avec nos mesures magnéto-optiques. Les mesures plus récentes sur les rayons cathodiques et d'une façon générale sur le rapport $\frac{e}{m}$ ont pleinement confirmé cet accord. On admet maintenant :

$$\frac{e}{m} = 1,769 \times 10^7.$$

Sur les théories du phénomène de Zeeman.

On n'est arrivé à cette coïncidence numérique entre les résultats des mesures sur le changement magnétique des raies du zinc, et des mesures sur les rayons cathodiques, qu'en introduisant, comme Runge et Paschen l'avaient fait, le facteur simple 2 dans l'expression de l'écart des composantes magnétiques. L'hélium est, aujourd'hui, le seul corps dont les raies paraissent donner le triplet d'écart normal prévu par la théorie élémentaire de Lorentz. Une théorie plus complète du phénomène de Zeeman doit expliquer que beaucoup de triplets purs n'aient pas cet écart, que les raies de séries subissent, en général, des changements magnétiques plus compliqués. Elle doit enfin embrasser les cas des spectres de bandes, aussi bien lorsque les raies qui les composent sont insensibles au champ, que lorsqu'elles subissent ces changements particuliers que MM. Jean Becquerel et A. Dufour ont découverts.

Les théories de ces phénomènes, du moins celles qui sont antérieures aux travaux de Bohr et de Sommerfeld, ont fait l'objet de discussions à la Société française de Physique. Lorsque je suis intervenu dans ces discussions (15 et 17), j'ai été guidé par le désir de ne pas « multiplier les êtres sans nécessité » et par la conviction qu'une théorie satisfaisante devait avant tout rendre compte des résultats numériques simples obtenus pour les raies de séries. Des théories, comme celles de Voigt, où l'on fait intervenir, pour expliquer tel type de changement particulier, des coefficients particuliers choisis avec les valeurs nécessaires, n'ont pas seulement l'inconvénient qu'elles expliqueraient tout aussi facilement un autre type quelconque de changement magnétique que le lecteur aurait la fantaisie d'imaginer. Elles ne rendent pas du tout compte de ce fait essentiel que toutes les raies appartenant à une même série (ou à des séries correspondantes d'éléments voisins) subissent exactement le même changement magnétique,

qualitativement et quantitativement (dans l'échelle des fréquences). La théorie proposée par le regretté physicien W. Ritz satisfait à cette condition ; j'ai cherché à la faire connaître (20) j'en ai donné moi-même un exposé détaillé (21).

J'ai fait moi-même une tentative pour expliquer en partant de la théorie de Ritz les changements magnétiques remarquables que présentent les spectres de bandes de certains corps composés à l'état gazeux, tels que les fluorures alcalino-terreux étudiés par M. Dufour. Ces bandes, qui sont résolubles et obéissent aux lois de Deslandres, se comportent tout autrement que les raies de séries des spectres des corps simples. Quand on observe suivant les lignes de force, on trouve que l'effet Zeeman est parfois *positif*, c'est-à-dire que les vibrations circulaires (1) qui ont le sens des courants d'Amperè ont leur fréquence *diminuée* par l'action du champ magnétique. De plus, quand on observe normalement au champ, les vibrations parallèles et perpendiculaires aux lignes de force donnent toutes deux des doublets de même écart et cet écart paraît égal à l'*écart normal*. Je retrouve ces changements en admettant que la partie de la molécule qui émet ces bandes (2), partie que je désignerai par M, tourne avec une vitesse constante autour d'un axe oblique sur les lignes de force. La vitesse angulaire constante avec laquelle s'effectuerait ce mouvement de rotation, serait précisément égale à la vitesse ω (égale à $\frac{eH}{m}$), avec laquelle un électron *libre* tourne autour des lignes de force d'un champ magnétique. J'ai même essayé d'expliquer cette égalité des vitesses en admettant que de tels électrons libres, détachés d'un autre atome de la même molécule, viennent au voisinage de M. On comprendrait ainsi pourquoi de nombreux spectres de bandes ne subissent pas de changements magnétiques, et pourquoi aussi l'effet Zeeman *positif* n'a été observé (dans le cas des corps gazeux) que pour des spectres de *molécules* et non pour des spectres *d'atomes*. En tout cas cet essai d'explication, que j'ai illustré par des expériences simples, est le seul qui ait été proposé jusqu'ici, à ma connaissance, pour ce changement magnétique remarquable des spectres de bandes (22).

(1) Il faut noter que la polarisation circulaire n'est pas complète dans ce cas.

(2) J'admets que cette partie M de la molécule animée d'un mouvement de rotation possède une charge dont les vibrations produisent le spectre de bandes. Mais le rapport de cette charge à la masse de M est notablement plus petit que pour un électron, de sorte que je puis négliger l'action directe du champ magnétique sur les vibrations de la charge de M.

CHAPITRE IV

SUR LES OBJETS ULTRAMICROSCOPIQUES

Les recherches que nous avons faites, M. Mouton et moi, sur les objets ultramicroscopiques ont été rassemblées dans notre livre *Les Ultramicroscopes et les Objets ultramicroscopiques*, paru en 1906. Nous nous étions proposés en l'écrivant de montrer quelles données nouvelles apportaient à la Science l'emploi des ultramicroscopes. Ces instruments ont, en particulier, révélé la structure de ces milieux colloïdaux qui avaient tant embarrassé les chimistes et qui jouent un rôle si important dans toutes les Sciences Biologiques. Depuis cette époque, les recherches ultramicroscopiques se sont bien vite multipliées, un périodique a été créé, consacré uniquement aux colloïdes. Notre livre fut rapidement épuisé. On nous offrit d'en faire une nouvelle édition et de le traduire. Mais il était déjà trop tard, car un gros travail de mise au point était devenu nécessaire. Tel que nous l'avons publié, il a, croyons-nous, joué un rôle utile et s'est montré suggestif. Il nous a fourni une occasion de faire connaître d'assez nombreuses recherches que nous avons faites nous-mêmes sur le sujet. Je dirai quelques mots de ces travaux personnels en indiquant d'abord le principe de l'appareil que nous avons imaginé nous-mêmes pour ces observations.

Ultramicroscope à réflexion totale.

Un ultramicroscope n'est pas autre chose qu'un appareil d'éclairage microscopique sur fond noir. De tels appareils, après avoir eu quelque vogue autrefois, avaient été oubliés. Le grand mérite de Siedentopf et Zsigmondy a été de les perfectionner et surtout de s'en servir pour étudier les colloïdes. L'appareil que nous avons réalisé est de construction beaucoup plus simple que ceux qui avaient servi aux savants allemands. Il peut être assez facilement improvisé dans un laboratoire de physique.

Son principe est le suivant : si l'on éclaire la préparation, contenue comme d'ordinaire entre lame et lamelle, à l'aide d'un faisceau suffisamment oblique arrivant par-dessous, les rayons de ce faisceau subiront la réflexion totale sur la surface supérieure du couvre-objet en contact avec l'air et seront rejetés vers le bas. On réalise ainsi la

première condition nécessaire pour l'observation des objets ultramicroscopiques : aucun des rayons du faisceau éclairant ne pénètre dans l'objectif du microscope qui sert à observer ; le champ reste obscur. Seules, les petites particules qui rompent l'homogénéité du milieu observé diffracteront la lumière, en enverront de tous côtés et en particulier dans le microscope. Il est, d'autre part, nécessaire de n'éclairer qu'un nombre suffisamment restreint de particules ultramicroscopiques. Cette deuxième condition est remplie si l'on choisit convenablement l'épaisseur de la préparation ou la dilution du liquide.

On peut évidemment réaliser de bien des manières un appareil permettant de produire un tel mode d'éclairement ; celui qui nous a le plus souvent servi dans nos recherches est simplement formé par un bloc de verre à base rectangle posé sur la platine du microscope. Son épaisseur est d'environ un centimètre, il porte une face oblique qui fait avec la base un angle d'environ 51° . Un appareil éclaireur est placé devant le microscope et envoie sur cette face oblique un faisceau convergent dont l'ouverture dans l'air correspond à un angle de 30° environ et dont l'axe est normal à cette face. Ce faisceau subit une première réflexion totale sur la face inférieure du bloc. Renvoyé vers le haut, il traverse ce bloc dans toute sa masse, traverse également la lame porte-objet qui repose sur le bloc avec interposition d'une goutte de liquide de même indice (huile de cèdre), traverse aussi le liquide en expérience, le couvre-objet et arrivant à la surface supérieure de celui-ci, subit au contact de l'air une deuxième réflexion totale qui le renvoie vers le bas à travers les mêmes milieux. Sa convergence est telle que l'image de la source vient se former dans le liquide à observer et cela précisément dans le prolongement de l'axe du microscope observant.

Pour le microscope, nous avons trouvé particulièrement avantageuse la combinaison formée par un objectif apochromatique de 8 mm. de foyer et un oculaire 18 de Zeiss. Pour observer des objets qui n'ont, par exemple, que 50 millièmes de millimètre de diamètre, c'est donc un grossissement inférieur à 600 que nous employons. On sait, en effet, que les objets ultramicroscopiques se présentent sous l'aspect de points brillants sur lesquels on ne distingue aucun détail et que les aspects observés sont les mêmes que lorsqu'on regarde dans une lunette un astre sans diamètre apparent sensible.

La source de lumière est une lampe à arc de faible régime (2 ou 3 ampères seulement). C'est en effet l'éclat de la source qui importe ici et on ne gagne pas grand'chose à employer, comme le faisaient Siedentopf et Zsigmondy des lampes utilisant des courants beaucoup plus intenses. Ce sont de telles lampes à faible régime qu'on emploie maintenant le plus souvent dans les recherches ultramicroscopiques. La maison Zeiss en vend avec ses appareils, parmi lesquels se trouve maintenant un ultramicroscope

à condenseur parabolique, fondé également sur la réflexion totale et que nous avons décrit dans notre livre.

Recherches faites avec l'ultramicroscope.

Notre ultramicroscope nous a servi à des recherches dans des directions variées (28). Nous l'avons d'abord utilisé à faire quelques expériences d'optique physique : nous avons remarqué, en effet, qu'il permet de faire très commodément, sans montage spécial, bon nombre d'expériences où la source doit être un point lumineux. Je citerai comme exemples : l'observation des franges d'Young données par deux points voisins (distants de 1 ou 2 microns), celle des franges de diffraction d'une onde sphérique limitée, celle des franges de deux fentes. On peut s'en servir pour montrer très simplement que lorsque la réflexion totale a lieu, une couche *très mince* du milieu sur lequel se fait la réflexion se trouve éclairée.

Je me bornerai à énumérer quelques études que nous avons faites sur les objets ultramicroscopiques dans les solides : étude de l'altération et des défauts des surfaces de verre (nettoyage des glaces par les procédés chimiques ou par arrachage d'une pellicule de collodion), étude de quelques figures de corrosion (gypse), des colorations de certains cristaux (strates de matière colorante dans la fluorine violette), étude des pellicules servant à la photographie des couleurs par la méthode de Lippmann, étude de la formation et des propriétés des couches minces d'argent déposées sur verre.

J'insisterai davantage sur les recherches que nous avons poursuivies sur les liquides colloïdaux, et plus particulièrement sur nos observations sur la coagulation et le transport électrique. Elles ont été faites souvent avec l'hydrosol d'argent préparé par le procédé de pulvérisation électrique (Bredig). On choisirait difficilement un plus bel exemple d'hydrosol métallique : les particules, souvent colorées de couleurs variées, sont particulièrement brillantes ; comme elles sont très petites, le fourmillement et la scintillation dus aux mouvements Browniens apparaissent avec la plus grande netteté. C'est lui qui nous a servi notamment à étudier la *coagulation*.

L'aspect d'un colloïde coagulé varie beaucoup, comme on sait, suivant les cas. Ce qui arrive le plus souvent, c'est qu'il se forme des flocons qui grossissent et s'agglomèrent peu à peu. L'observation à l'ultramicroscope permet de voir comment se forment les flocons à partir des particules du colloïde (28). Si l'on fait diffuser lentement dans une préparation d'argent de Bredig une petite quantité d'une solution d'alun, par exemple, on voit peu à peu à l'ultramicroscope l'aspect du liquide se modifier. Au lieu de points isolés indépendants, on y voit des **groupes**, composés au

début seulement de deux ou trois points qui sont évidemment solidaires les uns des autres. Si l'on attend quelque temps, le nombre des amas ainsi formés va en augmentant, en même temps qu'il se forme des groupes composés d'éléments plus nombreux ou des sortes de chapelets. Quand on observe avec un peu de patience, on peut même parfois saisir directement l'instant où un grain de couleur déterminée vient se former sur un amas déjà formé dont il fera désormais partie. Il faut bien insister sur ce point que (dans ce cas au moins) les granules ne sont pas collés les uns aux autres ; ils réagissent les uns sur les autres, mais ne se touchent pas. S'ils se touchaient, on ne pourrait évidemment pas les distinguer les uns des autres une fois la coagulation produite. Non seulement ils sont séparés par des distances appréciables au microscope, mais ils possèdent, au moins au début, une certaine indépendance : dans les amas formés d'un petit nombre de grains, dans les chapelets par exemple, les mouvements browniens qui persistent encore ne sont pas identiques pour les différents grains. C'est, sans doute, à cette structure qu'il faut rattacher l'aspect de flocons spongieux sous lequel le coagulum se présente le plus souvent. Il serait intéressant de pouvoir préciser la nature des forces qui, dans ce cas, agissent entre des granules nettement séparés.

Etude ultramicroscopique du transport électrique.

Nous avons été les premiers à observer directement, à l'ultramicroscope, ce qui a été souvent fait depuis, le transport électrique des colloïdes. Il suffit, en principe, d'introduire dans la préparation, choisie un peu épaisse, deux électrodes formées par des bandes de platine très minces. En prenant quelques précautions, que nous avons indiquées, en particulier en mettant au point vers le *milieu de l'épaisseur de la couche liquide*, on est aussitôt fixé sans ambiguïté sur le sens du transport du colloïde. Dans le cas de l'argent de Bredig, par exemple, qui est un colloïde négatif, on voit des points se diriger vers l'anode. On peut ensuite mesurer le temps que met une particule donnée à traverser le champ qui a une longueur connue, et par suite calculer la *mobilité* des particules en suspension dans le liquide, c'est-à-dire la vitesse qu'elles auraient pour une chute de potentiel de un volt par centimètre. Cette mobilité, d'accord avec ce qu'avaient donné les autres méthodes, est du même ordre de grandeur que les mobilités des ions (3,5 microns dans l'exemple cité). Elle paraît toujours cependant leur être un peu inférieure.

Or nous avons trouvé que cette mobilité était également la même que celle qu'on calcule pour de grosses particules microscopiques lorsqu'on répète d'anciennes expériences de Quincke. Celui-ci avait observé, en particulier, le transport de grains de

lycophage qui se tiennent bien en suspension dans l'eau distillée après qu'on les y a laissés bouillir quelques instants. Des particules d'environ 35 microns de diamètre et des granules ultramicroscopiques dont les diamètres sont à peu près 1.000 fois plus petits ont donc des mobilités du même ordre de grandeur. Cette remarque nous semble présenter un certain intérêt au point de vue du rapprochement des colloïdes et des suspensions et au point de vue même de la théorie du transport électrique.

On se rend compte sans faire de mesures de cette égalité de vitesse pour des particules de grosseurs très différentes lorsqu'on examine un liquide dans lequel de telles particules se trouvent mélangées. Si on observe dans la couche centrale, toutes semblent se mouvoir avec des vitesses voisines. L'impression que l'on a est celle d'un glissement général du champ, si bien qu'on pourrait se demander si les particules en suspension ne sont pas entraînées mécaniquement par le liquide. Nous avons montré qu'il n'en est rien, soit par des expériences faites sous le microscope, soit par des observations faites sans microscope : *les particules se meuvent par rapport au liquide qui les entoure.*

Nous avons dit que dans ces observations du transport électrique, il fallait prendre une couche épaisse et observer vers le milieu de l'épaisseur. Les phénomènes sont en effet modifiés si on met au point au voisinage des parois. En approchant par exemple de la lame de verre qui forme la paroi inférieure, on voit bientôt les particules se mouvoir en sens inverse et près de la paroi ce mouvement est général. Il existe, en effet des « *couches inverses* » qui dans le cas d'une paroi de verre et de l'argent de Bredig ont environ 25 microns d'épaisseur. Quand on diminue l'épaisseur de la préparation, ces couches inverses se rejoignent et tous les granules vont cette fois vers la cathode. Nous avons trouvé que de telles couches inverses existent encore dans le cas de colloïdes positifs et qu'en renversant le signe de transport électrique par certains réactifs on renverse aussi le sens du mouvement près des parois. Ces couches inverses sont dues à l'osmose électrique et ces phénomènes sont d'accord avec les idées de M. Jean Perrin, sur l'osmose électrique et sur l'électrisation de contact (1). D'après lui, l'osmose électrique et le transport dans le courant des particules en suspension seraient dus à la même cause : la présence d'une couche double électrique à la surface de contact du solide et du liquide.

Ces couches doubles continues qu'Helmholtz envisageait dans sa théorie de l'osmose électrique, ne sont évidemment qu'une fiction. Pour connaître leur nature réelle, il faut tenir compte des propriétés chimiques des colloïdes. L'examen de ces propriétés et l'étude du transport électrique nous a conduit sur ce point aux conclusions suivantes :

Il faut d'abord distinguer la granule et la micelle. Les expériences de transport

(1) Jean Perrin. *Journal de Chimie Physique*, tome 3, p. 110 ; 1905.

électrique conduisent à admettre l'existence de charges portées par les particules que l'on voit. Ces particules chargées visibles, nous les appellerons « *granules* ». D'autre part, le colloïde dans son ensemble est électriquement neutre et lorsqu'on filtre le colloïde sur collodion, par le procédé de M. Malfitano, le liquide qui sort du filtre est neutre aussi. Il faut donc qu'à côté des granules chargés que l'on voit, il existe des charges équivalentes de signe inverse, dont le support n'apparaît pas, charges qui restent auprès des granules pendant la filtration : nous avons appelé *micelle* l'ensemble formé par le granule chargé et par ce qui le neutralise. Le liquide extrait par filtration sera le liquide *intermicellaire*.

D'autre part, l'étude des propriétés chimiques conduit à admettre que les charges du granule et les charges inverses sont portées en réalité par des ions électrolytiques. L'idée à laquelle on est donc amené, c'est que le granule porterait, fixé sur lui, certains ions, près desquels, gardant une certaine liberté, se trouveraient attirés des ions de signe opposé. Ces deux sortes d'ions correspondraient aux feuillets de la couche double fictive. Lorsque l'ensemble est placé dans un champ électrique, certains des ions extérieurs se détacheraient et seraient remplacés par d'autres empruntés au liquide intermicellaire. Ceux-ci se détacheraient à leur tour de la même manière et ainsi de suite. Les échanges qui en résultent entre la micelle et le liquide existeraient déjà avant l'existence du courant qui ne ferait que les mettre en évidence. Son action ne serait donc pas sans analogie avec celle qu'il exerce dans l'électrolyse, le granule pouvant être comparé à un ion unique à charges élémentaires multiples et dont la masse serait considérable vis-à-vis de sa charge.

Ces notions sont généralement admises aujourd'hui ; on retrouvera leur interprétation dans le livre où M. Jacques Duclaux (1) résumait, récemment, les connaissances nouvellement acquises sur les colloïdes. Il insiste sur ce fait que les ions libérables situés sur la périphérie de la micelle ne forment qu'une faible partie de sa masse au point de vue pondéral, mais jouent le rôle le plus important dans toutes les transformations du colloïde.

Un procédé d'étude des courants variables.

A un autre point de vue, nos recherches sur le transport électrique des colloïdes ont apporté d'autres résultats qui pourront recevoir des applications. Les granules visibles se comportent comme des corps chargés d'électricité et on pourrait pour expli-

(1) J. Duclaux. *Les Colloïdes*. Gauthier-Villars, à Paris ; 1920.

quer leurs mouvements employer constamment le langage de l'électrostatique. Les mouvements ainsi observés « illustrent » en quelque sorte ces actions électrostatiques subies par les électrons et les ions qui jouent un rôle si important dans les théories actuelles. Or ces mouvements des granules suivent fidèlement les variations, même très rapides, de la différence de potentiel qui existe entre les électrodes. Si on relie ces dernières aux bornes d'un secteur alternatif, nous avons vu le granule osciller avec la fréquence du secteur, en décrivant un segment de droite dont on peut mesurer l'amplitude. Nous avons encore observé de telles oscillations en employant des oscillations plus rapides, comme celles que l'on produit avec un arc chantant. Nous avons montré qu'il serait possible d'étudier de cette manière la forme des courants variant rapidement et aussi leur phase. Par exemple, si on relie à un générateur triphasé trois fils pénétrant dans la préparation, une particule placée dans l'intérieur décrit une trajectoire en forme de courbe fermée qui se transforme en un segment de droite, quand on supprime une des trois connexions. Il y a là le principe d'une méthode nouvelle pour l'étude des courants variables qui pourrait devenir pratique et rendre des services dans certains cas : en observant des particules plus grosses que celles des colloïdes on rendrait les trajectoires assez lumineuses pour qu'on puisse les inscrire sur une plaque photographique.

CHAPITRE V

**SUR LES PROPRIÉTÉS
MAGNÉTO-OPTIQUES DES COLLOÏDES
ET DES LIQUEURS MIXTES**

Lorsque nous avons entrepris nos recherches sur les propriétés magnéto-optiques des colloïdes et des liqueurs mixtes voici quel était l'état de la question.

En 1902, Majorana avait trouvé que certains échantillons du liquide connu en pharmacie sous le nom de fer Bravais possédaient des propriétés magnéto-optiques remarquables, devenant dans le champ magnétique à la fois biréfringents et dichroïques. Bien que Schmauss ait indiqué le principe de l'explication véritable, le phénomène restait très embrouillé et présentait ce caractère singulier de ne se présenter que sur certains échantillons d'un corps particulier. D'autre part, en 1903, Meslin avait trouvé que les « liqueurs mixtes », obtenues en mettant en suspension dans les liquides des poudres cristallines, devenaient en général dichroïques, mais non biréfringentes dans le champ magnétique. Ce second fait n'avait pas été relié au précédent.

Nos recherches nous ont permis, comme on va le voir, de débrouiller d'abord la première question. Elles nous ont permis ensuite de grouper dans une explication commune la biréfringence magnétique des colloïdes, les cas de biréfringence que nous avons trouvés nous-mêmes et les phénomènes décrits par Meslin. En outre, l'étude des colloïdes d'hydroxyde ferrique nous a fourni un moyen intéressant d'avoir des renseignements indirects sur les particules ultramicroscopiques présents dans ces liquides (35).

**Propriétés magnéto-optiques étudiées perpendiculairement
au champ magnétique.**

La biréfringence et aussi le dichroïsme du fer Bravais présentent des caractères tout à fait singuliers : la biréfringence, positive dans les champs faibles, s'annule pour une certaine valeur du champ (champ d'inversion), devient négative et croît alors rapidement, à peu près proportionnellement au carré du champ. On observe de même

un changement de signe de la biréfringence magnétique, lorsqu'on chauffe le liquide pendant qu'il est soumis à l'action du champ. Chose plus remarquable encore, les différents échantillons du liquide en question présentent entre eux à ce point de vue d'énormes différences, ceux qui sont de préparation ancienne étant les seuls à présenter nettement cette biréfringence produite par l'action du magnétisme.

Schmauss (1) avait montré que ces propriétés du fer Bravais étaient, comme l'avaient pensé M. Boussinesq (2), dus à un phénomène d'orientation. Tenant compte des faits révélés par l'ultramicroscope, il avait admis que c'étaient les granules colloïdaux présents dans cette liqueur qui s'orientaient sous l'action du champ, et apporté des faits nouveaux à l'appui de cette explication. Mais sa manière de voir était inexacte en ce qui concerne les phénomènes d'inversion et incomplète parce qu'elle ne rendait pas compte des différences énormes entre les divers échantillons.

Nous avons d'abord étudié, en observant perpendiculairement au champ, les propriétés magnéto-optiques du fer Bravais et d'autres solutions colloïdales de préparation bien connue, et nous avons pu vérifier, en la complétant et la rectifiant sur plusieurs points, l'explication donnée par Schmauss. En particulier l'*inversion* signalée précédemment n'est pas due, comme le pensait Schmauss, à ce que pour une certaine valeur du champ (ou de la température) les particules colloïdales tournent brusquement d'un angle droit : d'abord nous avons trouvé que la biréfringence et le dichroïsme ne changent pas de signe pour la même valeur du champ ; d'autre part, le liquide intermicellaire que l'on peut séparer par filtration sur colloïdion est incolore et ne renferme pour ainsi dire pas de fer dissous : il n'a pas du tout les propriétés qu'admettait Schmauss. Mais nous avons montré qu'il y a dans ces échantillons anciens de fer Bravais deux sortes de particules, de grosseurs différentes, et qui ont des propriétés spécifiques différentes. En abandonnant en effet, pendant plusieurs mois, le liquide au repos, et prélevant des prises d'essais à diverses hauteurs dans le flacon qui le contenait, nous avons pu retirer de la liqueur étudiée d'une part à la surface un liquide colloïdal à grains très fins, et à biréfringence purement négative, tandis qu'au fond du flacon, où la liqueur se concentre, se trouvent des grains plus gros à biréfringence positive.

L'expérience nous a montré que les lois de variation de la biréfringence et du dichroïsme avec l'intensité du champ sont nettement différentes pour les deux sortes de particules. La biréfringence positive des grosses particules, déjà très marquée dans

(1) Schmauss. *Drude's Annalen*, tome 10, p. 658 et tome 12, page 186 ; 1903.

(2) Boussinesq. *Théorie analytique de la chaleur*, tome 2, p. 600. Gauthier-Villars, à Paris ; 1903.

les champs faibles, croit d'abord très rapidement avec l'intensité du champ et tend bien vite vers une valeur limite ; au contraire la biréfringence négative des liqueurs négatives à particules très petites suit sensiblement, jusqu'à des champs de 15.000 unités, par exemple, la loi parabolique indiquée par Majorana. Il faut employer, comme nous l'avons fait à Zürich, en collaboration avec M. Weiss, des champs plus intenses pour constater qu'elle aussi tend vers une sorte de « saturation ».

Pourquoi les grosses particules et les petites présentent-elles des lois de variation différentes ? C'est qu'il existe une action antagoniste qui s'oppose à l'action directrice du champ magnétique : les chocs moléculaires qui produisent les mouvements browniens. L'intervention de ces mouvements n'avait pas été envisagée par nos prédécesseurs.

Or ces mouvements incessants persistent sans modification sensible — nous nous en sommes assurés directement à l'ultramicroscope — lorsque la préparation est placée dans un champ magnétique intense : ils sont beaucoup plus marqués — comme on pouvait le prévoir — pour les particules les plus petites, ils augmentent d'intensité lorsque la température s'élève : ces remarques suffisent pour expliquer les propriétés magnéto-optiques singulières du fer Bravais ; les grosses particules étant moins dérangées que les petites, on comprend qu'elles se rapprochent, dans des champs plus faibles, de la saturation qui correspondrait à l'orientation complète des particules.

L'étude des autres solutions colloïdales d'hydroxyde ferrique, préparées par dialyse ou par le procédé indiqué par M. Jacques Duclaux, nous a permis d'expliquer le rôle joué par le temps écoulé depuis la préparation. Les liqueurs colloïdales de préparation récente ne présentent que des traces de biréfringence magnétique positive ; elles sont d'autre part, difficiles à résoudre à l'ultramicroscope. Le vieillissement de ces solutions fait grossir et modifie leurs grains, en même temps que le liquide intermicellaire s'appauvrit en fer dissous. Nous avons trouvé qu'en chauffant ces liquides dans des tubes scellés (de verre ou de quartz fondu) pendant un nombre d'heures variable on produisait en quelque sorte un vieillissement artificiel. Nous avons ainsi préparé très commodément des liqueurs à forte biréfringence positive ou négative, ayant des propriétés analogues à celles des liquides qui sont mélangés dans le fer Bravais ancien.

Quelques-unes d'entre ces liqueurs présentent des particularités remarquables. L'une d'elles par exemple étant observée à l'ultramicroscope, on aperçoit les granules, qui apparaissent avec l'aspect de points brillants très nets. Or leurs mouvements browniens, très vifs lorsqu'on vient de faire la préparation, se calment tout à fait en moins d'une minute et les granules deviennent immobiles comme si l'on avait affaire à un colloïde coagulé. Mais si on agite la préparation en faisant, par exemple, glisser le couvre-objet sur la lame, on voit que la coagulation n'a pas eu lieu, car les mouvements browniens reprennent leur activité primitive qui disparaît à nouveau au bout

de quelques instants. Ce liquide a encore cette autre propriété curieuse : il devient biréfringent quand on l'agite. L'épaisseur d'une préparation microscopique ordinaire est suffisante : lorsque, dans une telle préparation on fait glisser le couvre-objet dans son plan suivant une direction inclinée à 45 degrés sur les sections principales des nicols croisés, on voit le champ s'éclairer vivement.

Un autre liquide préparé par un procédé tout différent (pulvérisation de fer dans l'eau par le procédé de Bredig) nous a montré une biréfringence qui est déjà très marquée dans des champs faibles créés par un aimant permanent : pour étudier l'ascension, extrêmement brusque au début, de la courbe représentant la biréfringence, il a fallu renoncer à l'emploi d'un électro-aimant et utiliser pour les mesures des champs inférieurs à 300 unités, donnés par des bobines sans fer.

Propriétés magnéto-optiques étudiées parallèlement au champ.

Les physiciens qui avaient étudié avant nous les propriétés magnéto-optiques des solutions colloïdales d'oxyde de fer ne leur avaient pas trouvé, parallèlement aux lignes de force, de propriétés intéressantes : leur pouvoir rotatoire magnétique ne leur paraissait pas différer sensiblement de l'eau distillée. Grâce à l'emploi de l'arc en mercure et des méthodes polarimétriques à pénombres, nous avons obtenu les résultats suivants :

La matière formant les granules en suspension dans les solutions d'oxyde ferrique étudiées précédemment a un pouvoir rotatoire magnétique *négatif* très marqué : ce pouvoir rotatoire a donc le signe que trouvait Verdet pour quelques solutions renfermant du fer dissous. Ce pouvoir rotatoire magnétique n'obéit pas à la loi de proportionnalité au champ : la courbe représentant ses variations s'élève d'abord rapidement, puis beaucoup plus lentement. Cette exception à la loi de Verdet n'avait été signalée jusqu'ici que pour les rotations (positives) que donnent des lames extrêmement minces des métaux magnétiques (fer, nickel, cobalt), rotations qui sont proportionnelles à l'aimantation et non au champ.

Les mêmes substances colloïdales présentent un dichroïsme circulaire magnétique bien net, les vibrations circulaires qui ont le sens des courants d'Ampère étant plus affaiblies que les vibrations de sens opposé.

Les angles mesurant la polarisation rotatoire magnétique et le dichroïsme circulaire dépendent de la grosseur des granules ; ils sont modifiés lorsqu'au lieu de laisser les particules libres de se mouvoir dans le liquide, on les immobilise en les fixant par de la gélatine. Ce fait s'explique aussitôt si on tient compte de l'orientation des particules par le champ.

Ajoutons une solution tiède de gélatine aux liqueurs étudiées et faisons les prendre en gelée par refroidissement pendant qu'elles sont dans le champ de l'électro-aimant. La gelée obtenue reste aimantée ; elle se comporte comme un *aimant transparent*, lequel, observé dans la direction qu'avaient les lignes de force pendant la coagulation, conserve un pouvoir rotatoire magnétique résiduel bien net : si on place dans un polarimètre la cuve retirée de l'électro-aimant, on voit que l'azimut d'égalité des plages change lorsqu'on retourne la cuve face pour face.

L'aimantation résiduelle de cette sorte d'aimant permanent ainsi formé par la gélatine colorée par le colloïde, présente un caractère remarquable : elle est beaucoup plus stable que celle d'un aimant d'acier. Un champ inverse d'intensité égale (dans le cas du fer Bravais) à celle du champ qui était intervenu au moment de la prise en gelée ne change pas en effet le sens de l'aimantation résiduelle, même si on a prolongé l'action de ce champ inverse. Et cependant cet aimant n'était pas saturé puisque, *pendant l'action même du champ inverse*, les rotations magnétiques indiquent que l'aimantation temporaire s'est bien intervertie, mais a seulement diminué en valeur absolue. En étudiant par la méthode des oscillations l'aimantation de la gelée obtenue, nous avons d'ailleurs contrôlé directement ces résultats. Un granule de ces liqueurs colloïdales se comporte comme un barreau aimanté à saturation, dont l'aimantation serait remarquablement rigide, auquel se trouverait fixé un barreau de fer doux.

Les propriétés de ces colloïdes à base d'hydroxyde ferrique sont intéressantes à divers points de vue. En cherchant à les expliquer nous avons trouvé que les granules présents dans le liquide étudié se comportent comme de véritables cristaux ultra-microscopiques imprégnés d'une matière étrangère amorphe. Nous avons montré, en effet, que les autres hypothèses que l'on peut envisager pour rendre compte de l'ensemble de ces propriétés magnéto-optiques ne peuvent être soutenues. L'explication que nous avons proposée et qui permet ainsi de compléter quelque peu, dans le cas de ces substances, les résultats de l'examen ultra-microscope, rattache ce phénomène à celui, tout à fait général, de l'orientation des cristaux anisotropes placés dans le champ magnétique.

On sait, en effet, que même dans un champ bien uniforme un fragment cristallin est soumis à un couple directeur qui tend à l'orienter. Par exemple, un petit rhomboèdre de spath d'Islande suspendu entre les pôles d'un électro-aimant tourne de telle façon que l'axe se met en croix avec les lignes de force et un fragment de ce cristal de forme quelconque s'oriente encore. Il n'y a aucune raison de supposer que des fragments de cristaux très petits ou même ultramicroscopiques se comportent de façon différente et l'orientation des particules cristallisées peut être considérée comme un fait tout à fait général.

Propriétés des liqueurs mixtes.

Nous avons été ainsi conduits à examiner les propriétés optiques des liqueurs mixtes, où il y a précisément en suspension dans un liquide des fragments cristallins. Dans ces conditions, Meslin qui étudiait des poudres cristallines assez grosses pour qu'on puisse distinguer leur forme au microscope, observait généralement un dichroïsme magnétique non accompagné de biréfringence. Nous avons complété la théorie de ce dichroïsme en montrant que pour son explication il était nécessaire de tenir compte de l'anisotropie optique des particules. C'est ce qui nous a permis de rendre compte (35, p. 330) de la règle relative aux indices du solide et du liquide que Meslin avait trouvée.

Nous avons fait remarquer qu'on ne pouvait espérer observer la biréfringence qu'en faisant des liqueurs mixtes avec des particules plus petites que celles qu'employait Meslin. Pour réaliser cette dernière condition, nous avons étudié des liqueurs tenant en suspension non pas des particules cristallines déjà formées mais des cristaux en voie de formation. Nous nous sommes à cet effet servis de liqueurs tenant en suspension du carbonate de calcium. Lorsqu'on mélange les réactifs produisant cette précipitation on observe que la liqueur ne prend pas immédiatement les propriétés magnéto-optiques ; il y a un « temps mort » nécessaire pour que la réaction se produise et que les granules se soient accrus suffisamment. En s'y prenant convenablement, en faisant intervenir des germes provenant d'une réaction précédente, on obtient des liqueurs dont les propriétés sont assez bien définies et se prêtent à des mesures. Le dichroïsme existe encore, mais la biréfringence magnétique est cette fois bien nette et mesurable.

Ce cas de biréfringence magnétique d'une liqueur ne renfermant pas de fer a été beaucoup généralisé par la suite. M. Chaudier (1) a trouvé, en effet, que quand les particules, même obtenues par pulvérisation, sont très petites, elles deviennent biréfringentes non seulement dans un champ magnétique, mais encore dans un champ électrostatique.

Les propriétés magnéto-optiques des colloïdes et les propriétés des liqueurs mixtes peuvent donc ainsi s'expliquer toutes de la même manière : par l'action directrice qu'exerce un champ sur des fragments cristallins anisotropes.

(1) Chaudier. Thèse de doctorat. *Annales de Ch. et Ph.*, tome 15, p. 67 ; 1908.

Notre conclusion que les granules colloïdaux doivent être dans certains cas anisotropes a depuis trouvé une vérification dans des expériences de nature toute différente : Debye et Scherrer ont obtenu avec des substances colloïdales traversées par des rayons X des anneaux de diffraction pareils à ceux que donnent les poudres cristallines.

CHAPITRE VI

SUR LA BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE DES LIQUIDES PURS

La biréfringence magnétique des liquides purs que nous avons trouvée, Mouton et moi, en 1907, se distingue très nettement de celle dont je viens de parler à propos des liqueurs mixtes : on l'observe sur des liquides ne renfermant pas de particules en suspension. On l'observe, d'autre part, sur des liquides tout à fait transparents, ce qui la distingue de la biréfringence particulière présentée par certains milieux au voisinage des raies d'absorption modifiées par le champ magnétique.

L'étude de ce phénomène, qui nous a occupés pendant six ans, a montré qu'il s'agit d'une propriété très générale des liquides transparents, tout à fait analogue à la biréfringence électrique de Kerr.

On avait déjà, à plusieurs reprises, recherché ce phénomène. Faraday, après avoir découvert la polarisation rotatoire magnétique, s'était lui-même demandé si le champ magnétique n'agissait pas sur un faisceau de lumière se propageant normalement aux lignes de force. Les conditions de symétrie du champ magnétique rendaient, en effet, légitimes de semblables tentatives. Guidé par ces considérations de symétrie, que P. Curie venait de préciser, j'avais moi-même, en 1894, recherché si des solutions de chlorure ferrique (dans l'eau ou l'alcool méthylique) ne devenaient pas biréfringentes dans le champ magnétique. Depuis, d'autres physiciens (Kundt, Brace, Voigt, de Metz) avaient fait sur d'autres substances des essais analogues avec le même résultat négatif.

Si nous avons réussi à montrer, à une époque où nous ne disposions que d'un petit électro-aimant, que certains liquides présentaient nettement la propriété cherchée, cela ne tient pas seulement à la méthode optique d'analyse employée. C'est surtout parce que nous avons été guidés dans le choix de la substance que nous avons étudiée en premier lieu. Voici comment nous avons été conduits à examiner à ce point de vue le *nitrobenzène*, liquide qui, encore aujourd'hui, se trouve être sinon le plus « actif » du moins l'un des plus actifs de tous ceux qui ont été étudiés jusqu'à présent.

On sait en quoi consiste la question des *retards absolus* qui se pose à propos de tous les cas de biréfringence artificielle. Un milieu isotrope, d'indice n est soumis à une action

extérieure qui lui donne les propriétés optiques d'un cristal uniaxe ; il a donc maintenant deux indices principaux n_e , n_o : quelle place occupe vis-à-vis de ces deux indices, l'indice primitif n ? Dans le cas de la biréfringence électrique du sulfure de carbone, Kerr avait étudié avec grand soin, par la méthode interférentielle directe, cette question délicate : il avait trouvé que l'indice n_o était égal à l'indice primitif. En d'autres termes, d'après Kerr, dans le sulfure de carbone électrisé les vibrations perpendiculaires au champ se propageaient comme si le champ n'existait pas. Je reviendrai, plus loin, sur ce résultat.

Nous avons, nous-mêmes, Mouton et moi, étudié cette question des retards absolus dans le cas de la biréfringence magnétique des colloïdes ferriques. La biréfringence du fer Bravais et des liqueurs analogues est assez nette pour que nous ayons pu y répondre en utilisant une méthode très simple. En plaçant entre les pièces polaires de l'électro-aimant un petit prisme creux renfermant le colloïde, nous avons mesuré directement les deux indices de la substance devenue biréfringente. Nous avons trouvé que les deux indices n_e , n_o différaient tous deux de l'indice primitif n , mais inégalement : le changement d'indice étant deux fois plus grand pour les vibrations parallèles aux lignes de force. Dès cette époque nous avons indiqué qu'on devait s'attendre à ce résultat dans tous les phénomènes liés à une orientation (31 et 35, p. 334).

L'année suivante Aeckerlein étudiait les retards absolus dans la biréfringence électrique du nitrobenzène ; dans ce liquide, comme l'avait montré Schmidt, la constante de Kerr est beaucoup plus élevée que dans le sulfure de carbone (99 fois plus grande, d'après nos propres mesures). Or, malgré les difficultés que présentait l'étude des retards absolus sur un tel liquide qui n'est pas un isolant parfait, Aeckerlein trouvait lui aussi que les deux indices changeaient, et que le rapport de leurs changements paraissait égal à 2. Il était alors tout indiqué, puisque cette grande biréfringence électrique semblait attribuable à un phénomène d'orientation, de chercher si le champ magnétique lui aussi rendait le nitrobenzène biréfringent. C'est ce que nous avons constaté en effet : la biréfringence magnétique du nitrobenzène est positive, le liquide soumis au champ se comporte comme une plaque mince de quartz taillée parallèlement à l'axe.

Nous nous sommes demandé si cette biréfringence n'était pas due à des particules accidentelles en suspension, particules qui auraient pu intervenir aussi dans les expériences sur le phénomène de Kerr faites sur ce liquide. Mais nous avons montré, de diverses façons, qu'il n'en était rien, et que c'est bien au corps pur lui-même qu'appartenait la propriété trouvée. Etudiant alors d'autres liquides aromatiques nous l'avons retrouvée, toujours avec le même signe, tandis que d'autres liquides organiques ou minéraux nous paraissaient « inactifs » ; seul, le sulfure de car-

bone montrait une biréfringence magnétique négative. Par la suite, lorsque nous avons employé des électro-aimants plus puissants, le nombre des corps manifestant cette propriété s'est accru constamment, et nous pensons maintenant que les corps (comme l'eau, le tétrachlorure de carbone) où on ne l'a pas encore constatée la manifesteraient eux aussi, si on pouvait les placer dans des champs plus intenses.

L'hypothèse de l'orientation moléculaire.

Pendant toutes les recherches que nous avons faites sur la biréfringence magnétique des liquides purs nous avons constamment été guidés par une hypothèse, celle de l'orientation moléculaire. Elle consiste à admettre que sous l'action du champ les molécules tendent à s'orienter, et qu'elles s'orienteraient complètement si les mouvements thermiques ne venaient sans cesse exercer leur action antagoniste : en d'autres termes elles se comportent comme le font de petits cristaux anisotropes. D'autre part, comme ces cristaux, la molécule n'aurait pas les mêmes propriétés optiques dans toutes les directions, elle serait, non seulement magnétiquement, mais optiquement anisotrope.

Cette hypothèse de l'anisotropie moléculaire est maintenant généralement admise et paraît même toute naturelle, on y fait aujourd'hui appel dans l'explication d'autres phénomènes, tels que la diffusion de la lumière par les gaz (recherches de M. Cabannes et de Lord Rayleigh), mais elle a été loin de s'imposer du premier coup. Il y a eu dès le début une difficulté à surmonter et par la suite d'autres théories opposées à examiner.

Lorsque nous avons été conduits tout naturellement, à la suite de recherches sur les colloïdes, à l'hypothèse de molécules anisotropes, nous ignorions que M. Boussinesq, comme on l'a vu, l'avait déjà envisagée et que M. Larmor (1) avait fait allusion à l'intervention de l'orientation moléculaire dans l'explication du phénomène de Kerr. Ces suggestions très brèves avaient passé inaperçues : M. Langevin venait de publier son beau travail (2) sur la théorie cinétique du magnétisme et précisément, dans ce travail, M. Langevin ne prévoyait l'orientation sous l'action du champ magnétique que pour les molécules paramagnétiques, celles qui ont déjà en dehors du champ un moment magnétique résultant. Les molécules diamagnétiques au contraire ne s'orienteraient pas sous l'action du champ : celui-ci agirait sur les mouvements vibratoires des électrons intramoléculaires, mais n'aurait aucun effet d'ensemble sur

(1) Larmor, *Phil. Trans. A.*, t. 190, p. 236 ; 1908.

(2) Langevin, *Journal de Physique*, t. 5, p. 683 ; 1905.

la molécule. Or les liquides aromatiques que nous étudions étaient tous nettement diamagnétiques. Notre hypothèse paraissait donc en contradiction avec la théorie qui expliquait le mieux les faits les plus importants relatifs au magnétisme ; mais cette difficulté a pu être levée. Nous avons montré, en effet, qu'une molécule diamagnétique, qui n'a pas de moment magnétique résultant avant l'action du champ, peut en acquérir un lorsque celui-ci vient modifier les mouvements des électrons sur leurs orbites. Il faut pour cela que les orbites ne soient pas orientées au hasard, mais que certaines orientations soient privilégiées. Un exemple particulièrement simple d'une telle molécule nous a été suggéré par M. Weiss : on considère deux électrons seulement décrivant en sens inverse deux orbites circulaires égales, les périodes étant les mêmes tant que le champ extérieur n'intervient pas. Une telle molécule est soumise, dans un champ, à un couple proportionnel au carré du champ.

Cette hypothèse de molécules diamagnétiques anisotropes et orientables pourra certainement rendre des services en dehors des phénomènes magnéto-optiques dont il s'agit ici. Elle fait prévoir que lorsque l'anisotropie est très marquée les lois simples caractérisant les propriétés des substances diamagnétiques (indépendance du champ et de la température) peuvent fort bien être en défaut : c'est ce que l'on constate pour certains cristaux comme le spath. Il faut bien se garder d'oublier les réserves que formulait P. Curie en énonçant ses résultats classiques.

J'ai fait allusion à d'autres théories pour les biréfringences magnétique et électrique. Pour la biréfringence électrique Havelock (1) admettait que les molécules étaient isotropes, mais que le champ magnétique modifiait leur *distribution* en rapprochant par exemple les molécules davantage dans la direction des lignes de force. Nous avons montré que cette théorie ne pouvait pas expliquer l'existence de biréfringences des deux signes. La théorie de Voigt considérait la biréfringence magnétique comme liée directement aux changements de période des électrons mis en évidence par le phénomène de Zeeman ; on verra qu'elle aussi a dû être abandonnée.

Variation de la biréfringence avec le champ — Mesure absolue.

Nos recherches sur la biréfringence magnétique des liquides purs ont compris d'abord l'étude faite sur quelques corps particulièrement appropriés des lois mêmes de la biréfringence magnétique, puis l'étude des relations de cette biréfringence avec la structure chimique de la molécule, enfin l'étude des mélanges.

(1) Havelock *Proc. Roy. Soc. A.* tome 77, p. 170 ; 1906 et tome 80, p. 28 ; 1908. — *Physical Review* t. 28, p. 136 ; 1909.

Nous avons constamment rapproché dans nos recherches la biréfringence magnétique de la biréfringence électrique pour laquelle la même théorie est valable : on admet cette fois que c'est le champ électrique qui tend à orienter les molécules. Nous avons, au début, énoncé cette hypothèse seulement pour les liquides aromatiques, parce que les recherches de Kerr sur les retards absolus dans le cas du sulfure de carbone n'avaient pas encore été reprises et ne semblaient pas d'accord avec cette explication.

La biréfringence magnétique des liquides purs est proportionnelle au carré du champ. Nous avons pu vérifier cette loi grâce à l'électro-aimant mis à notre disposition par M. P. Weiss, jusqu'à des champs dépassant 31.000 unités. Il est probable que des champs beaucoup plus élevés permettraient de constater l'approche de la saturation, mais ils devraient être d'un ordre de grandeur différent de ceux que nous savons produire.

Si le champ est uniforme, la biréfringence varie proportionnellement à l'épaisseur. Soit $\frac{\delta}{\lambda}$ la différence de marche évaluée en longueurs d'onde, e l'épaisseur en centimètres H le champ en gauss, on a la relation :

$$\frac{\delta}{\lambda} = C e H^2$$

ou C est une constante (pour une longueur d'onde et une température donnée) qui correspond à la constante de Kerr dans le cas du phénomène électro-optique.

La biréfringence magnétique de certains liquides, notamment le nitrobenzène (ou le naphthalène monobromé), est assez grande pour que l'on puisse montrer — même en projection — le rétablissement de la lumière que produit le champ lorsqu'on place la substance, entre nicols croisés, sur le trajet d'un faisceau lumineux. Avec de telles substances la mesure peut se faire avec précision en s'astreignant à placer le liquide dans un champ bien uniforme. Si alors l'intensité de ce champ est connue exactement on peut mesurer la constante C, c'est-à-dire faire une mesure *absolue* de la biréfringence magnétique.

Nous avons fait cette mesure avec grand soin, dans le cas du nitrobenzène, car c'est à ce liquide que nous comparions tous les autres. Le résultat que nous avons obtenu à Zurich n'a pas paru d'abord confirmé par une mesure absolue faite ensuite par Skinner, au Brace Laboratory, tandis que pour les valeurs relatives des biréfringences de divers liquides l'accord était satisfaisant. Pour éclaircir ce point, j'ai fait un travail à Lincoln avec M. le professeur C. A. Skinner. M. Skinner a reconnu qu'une erreur s'était glissée dans les mesures de champ magnétique faites antérieurement à Lincoln, et l'accord a été rétabli (44).

Pour la raie verte du mercure et la température de 16°,3 la valeur de C relative au nitrobenzène a la valeur suivante :

$$C = 2,53. 10^{-12}$$

avec une erreur que nous n'estimons pas supérieure à 1 pour cent.

Cette mesure en valeur absolue fournit une méthode optique de mesure des champs magnétiques qui sont ainsi déterminés par leurs carrés.

Variation avec la longueur d'onde

Nous avons mesuré pour diverses radiations (raies du mercure et de l'hydrogène) la biréfringence magnétique du nitrobenzène et aussi la biréfringence électrique du même liquide (43). Cette biréfringence électrique peut se mesurer, comme nous l'avons montré, avec les mêmes appareils optiques, bien que les différences de potentiel employées fussent alternatives : elles avaient des valeurs efficaces de l'ordre de quelques centaines de volts seulement. Nous avons montré que les dispersions des deux phénomènes sont certainement très voisines, sinon identiques.

Skinner et Mc Comb ont généralisé ce résultat, ils l'ont trouvé vérifié, aux erreurs d'expériences près, pour d'autres liquides aromatiques et pour le sulfure de carbone.

Cet accord entre les deux dispersions s'explique aussitôt dans l'hypothèse de l'orientation, au moins pour les liquides aromatiques où les deux biréfringences sont de même signe : il suffit d'admettre que dans les deux champs les molécules tendent à s'orienter de la même façon par rapport aux lignes de force ; mais le résultat est moins évident lorsqu'elles sont de signes opposés. Nous avons trouvé dans le cas du nitrobenzène, et Skinner et Mc Comb ont trouvé de leur côté pour les liquides qu'ils ont étudiés, que les variations avec la longueur d'onde des biréfringences électrique et magnétique obéissent à la formule donnée par Havelock en 1906 et qui avait déjà été trouvée exacte pour la biréfringence électrique du sulfure de carbone. Or, Havelock était arrivé à cette formule en admettant que le champ électrique modifiait la distribution des molécules supposées isotropes. Nous avons montré qu'on arrivait à la même formule en admettant des molécules anisotropes distribuées au hasard. M. Natanson l'a retrouvé également en partant de la théorie de Voigt : on voit donc que l'étude de la dispersion, sans être en désaccord avec la théorie de l'orientation, n'apporte pas en sa faveur un argument décisif.

La formule de Havelock s'énonce ainsi. La différence des indices $n' - n''$ de la

substance devenue biréfringente est égale, à une constante près indépendante de la longueur d'onde, au quotient $\frac{(n^2-1)^2}{n}$ où n est l'indice primitif. Cette formule s'applique, en première approximation, comme Havelock et nous-mêmes (42 — 43, p. 228) l'avons montré, aux corps à l'état cristallisé tels que le quartz et même le spath. On choisit pour n , dans le cas du spath, que l'on ne connaît pas à l'état isotrope, une valeur moyenne que l'on peut confondre avec l'indice ordinaire. Elle s'applique aussi à tous les cas étudiés à ce point de vue de biréfringence accidentelle : récemment M. Henriot l'a trouvée valable dans le cas du verre comprimé.

Variation avec la température.

Nous avons fait l'étude systématique de la biréfringence magnétique avec la température (43, 3^e partie) pour le nitrobenzène (corps auquel nous rapportons tous les autres). Les températures ont varié entre 6°4 et 53°9. La biréfringence diminue nettement avec la température : au voisinage de 20°, la diminution relative est d'environ $\frac{1}{144}$ par degré. La courbe représentant les variations est une courbe presque rectiligne ayant sa convexité tournée vers l'axe des températures.

La biréfringence magnétique du naphthalène monobromé α est voisine de celle du nitrobenzène à épaisseur égale ; nous avons mesuré sa variation thermique, elle est nettement moins grande que dans le cas du nitrobenzène.

L'étude du salol et du bétol à de basses températures nous a montré que la biréfringence magnétique existe encore dans les corps à l'état surfondu et même dans les corps à l'état vitreux.

D'autre part, nous avons fait sur le nitrobenzène une étude de la variation thermique de la biréfringence électrique et comparé les résultats avec les variations de la biréfringence magnétique. L'allure des deux courbes est la même, mais à des températures correspondantes la diminution de la biréfringence électrique — quand la température s'élève — est plus rapide que la diminution de la biréfringence magnétique : elle est, par exemple, au voisinage de 20°, de $\frac{1}{68}$ par degré, au lieu de $\frac{1}{144}$.

Cette variation bien nette de la biréfringence avec la température, que la théorie de Voigt ne faisait pas prévoir, appuie nettement la théorie de l'orientation moléculaire. C'est, en effet, l'agitation thermique qui s'oppose sans cesse à l'action des couples directeurs et cette agitation s'accroît quand la température s'élève. Cette théorie

permet d'interpréter la différence constatée entre les deux phénomènes, électrique et magnétique. Les couples d'orientation auxquels les molécules sont soumises dans le champ électrique ne sont pas les mêmes que si cette molécule était isolée dans l'espace ; ils dépendent du milieu qui l'entoure et de sa constante diélectrique K . Faisons l'approximation, grossière il est vrai, qui consiste à assimiler cette molécule à une sphère anisotrope de constantes diélectriques principales K_a et K_b , placée dans un milieu extérieur isotrope dont les pouvoir inducteur spécifique serait K . On trouve (en tenant compte que K est très petit vis-à-vis de K_a et de K_b) que le couple doit être proportionnel, pour une molécule donnée, au pouvoir inducteur spécifique K . Dans le cas du champ magnétique, c'est la perméabilité magnétique qui remplace le pouvoir inducteur spécifique. Nous nous expliquons ainsi à la fois : 1° la valeur élevée de la constante de Kerr dans le nitrobenzène : elle doit être liée, en effet, à la valeur très élevée du pouvoir inducteur spécifique ; 2° la variation plus rapide avec la température de la biréfringence électrique : en effet la perméabilité magnétique reste pratiquement égale à 1 pour ce liquide diamagnétique à toutes les températures, tandis que le pouvoir inducteur spécifique s'abaisse très nettement quand la température s'élève.

L'année suivante, M. Langevin a publié sur la biréfringence électrique et magnétique un travail important (1). Dans ce travail il montrait, d'abord, que la théorie de Voigt pouvait, contrairement à ce que pensait son auteur, être soumise au contrôle de l'expérience et qu'elle faisait prévoir pour la biréfringence magnétique des valeurs de l'ordre de 1.000 fois plus petites que celles que nous avons trouvées. Puis, reprenant pour son compte la théorie de l'orientation il la développait par le calcul, en supposant pour simplifier que les molécules ont la symétrie d'un ellipsoïde de révolution. Sous l'influence combinée du champ et de l'agitation thermique, les molécules répartissent leurs axes suivant une loi analogue à la loi fondamentale de la théorie cinétique donnée par Boltzmann. M. Langevin arrivait ainsi à des résultats d'accord avec l'expérience, retrouvant notamment la proportionnalité au carré du champ, la loi de Havelock et la variation rapide des deux biréfringences avec la température.

Cependant, sur un point particulier, les formules de M. Langevin ne s'accordent pas tout à fait avec nos propres expériences. Nous avons trouvé dans le cas du nitrobenzène que le rapport de la biréfringence électrique β_e au produit $K\beta_m$ du pouvoir inducteur par la biréfringence magnétique, variait peu avec la température. M. Langevin est conduit à une formule un peu différente qui s'accorde moins bien

(1) Langevin, *Le Radium*, tome 7, p. 249 ; septembre 1910.

avec nos observations (1). Il ne faut pas oublier que cette théorie ne s'applique en toute rigueur qu'aux gaz et néglige les actions mutuelles entre molécules.

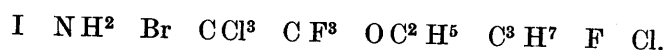
Relations avec la constitution chimique.

La biréfringence magnétique varie beaucoup avec la constitution chimique des liquides étudiés. Les différences que présentent à cet égard les liquides organiques aromatiques avec ceux de la série grasse sont tellement marquées qu'au début de nos recherches, alors que nous avions un champ magnétique peu puissant et peu étendu, ces derniers nous avaient paru tout à fait inactifs. Il en était de même de toutes les substances minérales étudiées, à l'exception du sulfure de carbone qui seul présentait une biréfringence négative.

Dans de meilleures conditions expérimentales la biréfringence magnétique s'est manifestée dans un plus grand nombre de composés organiques liquides et l'on est porté maintenant à penser que c'est simplement par l'ordre de grandeur des biréfringences que diffèrent les divers groupes de composés chimiques. Nous avons mesuré ces biréfringences (pour la raie jaune du mercure) pour une centaine de composés choisis autant que possible bien purs et définis dans chaque cas par leurs indices de réfraction et leur densité. Dans le Travail où nous avons rassemblé ces résultats (47), nous avons dressé des Tableaux indiquant pour chaque corps la valeur de la *biréfringence spécifique*, c'est-à-dire de la biréfringence rapportée à l'unité de masse.

La comparaison des résultats met nettement en évidence l'influence très nette que certains groupements d'atomes, ou même certains atomes, exercent sur la biréfringence spécifique. L'ensemble des résultats vient encore appuyer très fortement la théorie de l'orientation moléculaire et conduit à admettre que les atomes eux-mêmes, comme les groupements d'atomes, possèdent en général une anisotropie caractéristique.

Si l'on compare par exemple entre eux les *dérivés monosubstitués* du benzène, on voit que parmi les atomes ou les radicaux que l'on met à la place d'un atome d'hydrogène dans le benzène, il y en a pour lesquels la biréfringence spécifique b_s se trouve diminuée, ce sont les corps ou les groupements *soustractifs* suivants par ordre d'influence décroissante :



(1) La variation thermique de la biréfringence électrique a fait l'objet en Allemagne de plusieurs recherches récentes, mais les résultats sont les uns en accord les autres en désaccord avec les calculs de M. Langevin et cette question est encore très discutée.

D'autres groupements au contraire, augmentent la biréfringence spécifique du benzène, on peut citer les groupements *additifs* suivants par ordre de grandeur décroissante :



auxquels il conviendrait d'ajouter, à la suite du dérivé nitré, les groupements qui contiennent un carbone directement rattaché au noyau et possédant par ailleurs une liaison double (exemples de dérivés renfermant de tels groupements : cinnamène, acétophénone, chlorure de benzoyle).

Or, si l'on passe du noyau benzénique au noyau naphthalénique, au noyau quino-
léique... on trouve que ces groupements se comportent de même et que les dérivés, (toutes les fois qu'on a pu les étudier à l'état liquide) se classent par ordre de biréfringence spécifique croissante dans le même ordre que ceux du benzène.

Si l'on admet, que les atomes ou les groupements que l'on substitue à l'hydrogène du benzène possèdent eux aussi une certaine anisotropie magnétique et optique, les propriétés du dérivé dépendront à la fois du noyau et des groupes qui y sont rattachés. Un groupement qui, par exemple, tend à la fois à favoriser l'orientation du noyau et à renforcer son anisotropie optique sera fortement *additif*. On s'explique alors aussitôt qu'il exerce une action dans le même sens lorsqu'on le substitue dans un noyau analogue au noyau benzénique : un noyau formé par exemple de deux noyaux benzéniques accolés et orientés de la même façon.

L'étude des dérivés polysubstitués montre d'autre part que la biréfringence magnétique n'est pas du tout une propriété additive : la substitution de deux radicaux identiques exerce sur la biréfringence spécifique une action qui dépend de la position relative de ces radicaux. Il est tout naturel que des isomères de position aient ainsi des biréfringences spécifiques différentes. Si l'on examine, par exemple, le couple d'orientation d'origine magnétique qui s'exerce sur le noyau lui-même, à ce couple viennent se superposer des couples qui s'exercent sur les deux groupements ; or ces couples se composent entre eux au lieu de s'ajouter, ce sont des vecteurs et non des quantités scalaires. On s'explique de même les résultats fournis par des composés renfermant plusieurs noyaux benzéniques réunis par une chaîne grasse, l'effet produit par la suppression des doubles liaisons dans les noyaux cycliques, etc.

Enfin les biréfringences beaucoup plus faibles observées dans les composés organiques de la série grasse viennent encore à l'appui de ces remarques. Les groupes que nous avons appelé *additifs*, introduits dans les molécules à chaîne ouverte, donnent des corps dont la biréfringence est positive, tandis que si l'on introduit des groupes *soustractifs* on obtient des corps à biréfringence négative. L'acide azotique présente, comme nous l'avions prévu, une biréfringence magnétique positive.

On peut s'attendre, lorsqu'on aura des moyens d'action plus puissants, lorsqu'on pourra étudier les corps à l'état dissous et non seulement les corps purs, à trouver que la biréfringence magnétique est une propriété générale, que tous les atomes (sauf peut-être les atomes « zérovalents ») et toutes les molécules présentent une certaine anisotropie.

Elias a trouvé la biréfringence magnétique dans une solution paramagnétique (nitrate d'erbium) et tout dernièrement, au Laboratoire de M. Kamerlingh Onnes à Leyde, M. Zernike a trouvé la biréfringence magnétique de l'oxygène liquide. Ce sont là des corps paramagnétiques : la loi de variation avec l'intensité du champ ne doit plus être alors la loi parabolique.

Etude des mélanges liquides.

Nous avons étudié d'une façon systématique les biréfringences de quelques mélanges liquides, notamment des mélanges de nitrobenzène avec un liquide (tétrachlorure de carbone) qui paraît tout à fait inactif avec nos moyens actuels de recherches, des mélanges analogues faits avec le naphtalène monobromé, enfin un mélange de deux corps nettement actifs : naphtalène monobromé et nitrobenzène. Dans chaque cas, nous avons comparé les résultats à ceux que donnerait une règle simple d'additivité.

Voici ce qu'on observerait si cette règle était applicable. Plaçons les deux liquides dans deux tubes séparés de même section et de longueurs différentes et mesurons la somme des biréfringences magnétiques. Mélangeons alors exactement les deux masses de liquides considérées et plaçons le mélange dans un tube, toujours de même section, mais dont la longueur sera réglée pour qu'il contienne exactement le mélange : ce tube nous donnerait une biréfringence égale à la somme précédemment mesurée. Dans aucun cas l'expérience n'a été exactement d'accord avec cette règle simple. Les écarts sont parfois très marqués : par exemple, un mélange de nitrobenzène et de tétrachlorure de carbone peut n'avoir qu'une biréfringence inférieure aux $2/3$ de celle qu'on pourrait avoir avec le nitrobenzène seul.

Ces faits, qu'il convient de rapprocher de faits analogues constatés pour la biréfringence électrique, peuvent s'expliquer, soit en faisant intervenir les actions mutuelles intermoléculaires que la théorie cinétique néglige, soit en admettant que les molécules mêmes des corps en présence s'associent ou se combinent entre elles. Nous avons montré que des études faites avec diverses longueurs d'onde, études qu'on pourrait faire sur de tels mélanges avec un gros électro-aimant, permettraient de savoir si cette deuxième explication (théorie chimique de Dolezalek) est suffisante. Nous avons montré

d'autre part que des mesures simultanées de biréfringence magnétique et de pouvoir rotatoire naturel seraient très intéressantes : elles pourraient, en effet, éclaircir les causes des variations du pouvoir rotatoire spécifique et d'une façon générale contribuer à répondre à la question suivante : que se passe-t-il quand on mélange deux liquides ? (48, 49).

La question des retards absolus.

Tous les faits observés jusqu'à présent sur la biréfringence magnétique ont constamment été d'accord avec la théorie de l'orientation moléculaire ; il en est de même aujourd'hui de tous ceux qu'on a trouvés en étudiant le phénomène électro-optique de Kerr.

Tout dernièrement en effet, une difficulté qui persistait a été levée : il s'agit du résultat obtenu par Kerr dans son étude des retards absolus dans le sulfure de carbone. Kerr, comme on l'a vu, avait obtenu, pour ce liquide, un résultat différent de celui que l'on trouve dans la théorie de l'orientation. Pockels, en 1912, a montré que dans les expériences sur ce sujet, il fallait sans doute tenir compte de l'intervention possible d'un phénomène parasite, l'*électrostriction* : la partie du liquide située entre les lames du condensateur peut changer de densité, lorsque le champ est établi. Il y avait donc, comme nous le signalions, Mouton et moi, en 1914, un grand intérêt à reprendre les expériences de Kerr : il faudra aussi faire des expériences analogues dans le champ magnétique, lorsqu'on disposera d'un électro-aimant suffisant.

Dans sa Thèse de doctorat, M. Pauthenier (1) a complètement débrouillé la question des retards absolus pour le phénomène électro-optique. L'*électrostriction* existe dans les conditions où opérait Kerr ; elle explique les résultats qu'il avait annoncés et qu'on retrouve en opérant comme lui. Si on s'arrange de façon à faire des mesures avant que la densité n'ait le temps de changer, ce que M. Pauthenier a réussi à faire avec beaucoup d'habileté, on retrouve le résultat prévu par la théorie de l'orientation.

En présence de ce résultat, quelques-uns penseront sans doute qu'il sera superflu maintenant d'aborder la question des retards absolus pour la biréfringence magnéto-optique. Sans doute, on obtiendra le même résultat quantitatif, mais les expériences sur ce sujet gardent quand même un intérêt très grand ; on pourra voir si la *magnétostriction* prévue par Pockels existe : je crois qu'on n'en observera pas la moindre trace si le liquide est tout entier dans un champ uniforme.

(1) Pauthenier, Thèse de Paris. — *Ann. de Ph.*, tome 14 ; 1920.

CHAPITRE VII

SUR LA SYMÉTRIE MOLÉCULAIRE

Comment pourrait-on chercher les éléments de symétrie dans les molécules ?

Considérons un liquide pur où les molécules ne forment pas d'associations, c'est-à-dire un de ces liquides que les physico-chimistes appellent *normaux* et dont la benzine est un exemple. L'édifice formé par une de ces molécules est sans doute compliqué et même dans les atomes eux-mêmes qui le constituent, certaines parties sont sans doute animées de mouvements rapides. Malgré cette complexité, cet édifice doit avoir en général des éléments de symétrie. De simples considérations d'ordre chimique suffisent à le montrer. Le fait que l'atome de carbone, par exemple, a quatre valences *identiques* conduit à admettre que l'atome de carbone et la molécule de méthane doivent avoir les éléments de symétrie d'un tétraèdre régulier. On peut s'attendre à trouver dans les molécules non seulement les éléments de symétrie qu'on rencontre dans les milieux cristallisés, mais aussi ceux qui peuvent exister dans des systèmes limités. Il serait évidemment très intéressant de déterminer ces éléments de symétrie.

On pourrait se demander si l'étude des cristaux ne pourrait pas contribuer à la solution de ce problème. Dans les milieux cristallisés, que l'on connaît mieux maintenant depuis qu'on les étudie avec les rayons X, on a à faire à un grand nombre d'objets (molécules ou atomes) qui sont *en ordre*, mais ces objets ne sont pas toujours orientés de la même manière et il paraît actuellement difficile de remonter des propriétés des cristaux à celles des molécules.

Je me suis demandé si le problème de la symétrie moléculaire ne pourrait être abordé en étudiant les liquides, bien que dans ce cas les molécules se déplacent et changent sans cesse d'orientation sous l'influence de l'agitation thermique (50, 54).

La recherche du pouvoir rotatoire dans les fluides fournit comme on sait, très facilement un premier renseignement très précieux sur la symétrie moléculaire. Lorsqu'il existe on peut affirmer que la molécule *considérée dans son ensemble* n'est pas superposable à l'image qu'en donnerait un miroir plan, qu'elle ne possède par suite

ni centre de symétrie, ni plan de symétrie, ni plan de symétrie alterne. Cette recherche du pouvoir rotatoire donne sur la symétrie des renseignements très précieux — il est superflu d'insister sur tous les services qu'elle a rendus — mais ces renseignements ont un caractère *négatif*. L'existence du pouvoir rotatoire indique l'*absence* dans la molécule de certains éléments de symétrie. Il est facile de comprendre pourquoi des conclusions nettes peuvent alors être obtenues, alors que dans les liquides étudiés les molécules sont orientées au hasard. Lorsqu'on a, en effet, un ensemble d'objets identiques entre eux, ne possédant aucun des éléments de symétrie qui suppriment l'activité optique, on peut les associer de toutes les façons qu'on voudra : l'ensemble ne pourra pas lui-même posséder ces éléments de symétrie.

Mais le problème se pose autrement si ces éléments de symétrie existent et si l'on veut déterminer leur nature et leur nombre, si l'on veut savoir, par exemple, si une molécule possède trois plans de symétrie à angle droit comme un parallélépipède à base rectangle. Il faut alors, de toute nécessité, chercher à orienter *autant que possible* toutes les molécules de la même façon ; plus exactement à obtenir pour l'ensemble des molécules une orientation *moyenne* complètement définie.

L'idée se présente aussitôt à l'esprit d'employer dans ce but un champ magnétique ou électrique puisque les phénomènes de biréfringence magnétique et électrique s'expliquent précisément en admettant que les molécules tendent à s'orienter dans l'un ou l'autre de ces champs. Mais il est facile de voir que chacun de ces champs, employé seul, peut servir à obtenir des renseignements sur l'*anisotropie* des molécules, mais pas du tout sur leurs éléments de symétrie. Considérons en effet le champ magnétique, par exemple, et assimilons pour simplifier la molécule à un cristal anisotrope au point de vue magnétique. Une certaine droite A_m de la molécule tend bien à se placer parallèlement aux lignes de force, mais autour de cette direction la molécule reste libre de tourner. Il en est de même lorsqu'on place le liquide entre les plateaux d'un condensateur chargé, auquel cas c'est autour de la droite A_e que la molécule peut tourner librement. Dans l'un et l'autre cas, l'orientation d'équilibre stable, qui est l'orientation moyenne des molécules agitées, n'est pas définie d'une façon complète. Le liquide aimanté (ou électrisé) doit prendre nécessairement dans l'un et dans l'autre cas les propriétés optiques d'un milieu uniaxe. C'est ce que montre l'expérience.

Imaginons maintenant qu'on fasse intervenir *simultanément* les deux champs, en supposant que leurs lignes de force fassent entre elles l'angle Θ_0 que forment dans la molécule les droites A_m et A_e . Nous supposons que cet angle est différent de zéro. Il y a des cas où l'on peut affirmer dès à présent que cet angle n'est pas nul : il y a en effet des liquides, tels que le sulfure de carbone, pour lesquels les biréfringences électriques et magnétiques ont des signes opposés. Dans tous ces cas où les directions pri-

vilégiées électrique et magnétique ne coïncident pas, on pourrait de cette manière se rapprocher, dans la mesure où l'agitation thermique le permet, de ce cas théorique où les molécules seraient toutes exactement parallèles entre elles. Malgré l'agitation thermique, en effet, le liquide doit prendre d'une façon plus ou moins marquée les propriétés optiques d'un cristal de même symétrie que les molécules. L'étude systématique de la biréfringence du liquide dans diverses directions permettrait de déterminer ses éléments de symétrie ; en même temps, elle indiquerait d'une façon beaucoup plus précise la façon dont les propriétés physiques des molécules varient dans les diverses directions.

Nous avons supposé qu'on connaisse l'angle Θ_0 . Pour le déterminer, on placera le liquide dans l'ensemble des deux champs faisant entre eux un angle Θ qu'on fera varier systématiquement. C'est lorsque Θ passera par la valeur Θ_0 que les molécules seront orientées le mieux possible et que les propriétés optiques s'écarteront le plus de celles d'un milieu isotrope.

Telle est la méthode proposée ; l'appareil optique serait un appareil de Chaumont pour l'analyse des vibrations elliptiques dans le cas général. D'autre part, les liquides se trouveraient dans un tube placé dans l'entrefer d'un gros électro-aimant, tube assez large pour qu'on puisse y placer un condensateur dont on ferait varier l'orientation. J'ai montré que les difficultés que présenteraient l'analyse optique pourraient être surmontées, mais il faut tenir compte de la petitesse des effets d'orientation que nous pouvons produire avec nos moyens expérimentaux actuels.

D'après un calcul fait par Pockels (1) il faudrait pour appliquer la méthode proposée ou bien diminuer l'agitation thermique en abaissant la température et en choisissant des molécules « très grosses », ou bien employer des champs beaucoup plus intenses que ceux dont nous disposons : sinon, la grandeur de la biréfringence produite par les champs associés pourrait être calculée *a priori*. Pockels, il est vrai, arrive à ces conclusions négatives en faisant des hypothèses qui me paraissent contestables : d'une part il néglige les actions mutuelles entre molécules, d'autre part il fait une approximation consistant à limiter aux deux premiers termes le développement d'une exponentielle : il en résulte que dès le début du calcul les termes contenant le champ électrique et le champ magnétique sont séparés. J'ai montré qu'on pourrait, si l'on disposait d'un gros électro-aimant, contrôler expérimentalement ce calcul de Pockels.

La solution que j'ai proposée du problème de la symétrie moléculaire est donc encore purement théorique : mais elle indique, en tout cas, une voie dans laquelle on peut s'engager pour le résoudre. Pour avoir des renseignements positifs sur la symétrie des molécules dans les fluides, il faut nécessairement chercher à les orienter de la

(1) Pockels, *Le Radium*, tome 10, p. 156 ; 1913.

même manière. Si les champs électrique et magnétique ne sont pas suffisants, il faudra chercher à utiliser d'autres actions directrices.

Expériences sur les liqueurs mixtes.

Nous avons, Mouton, Drapier et moi, commencé l'essai de la méthode proposée, non pas sur des liquides purs, mais sur des *liqueurs mixtes*, c'est-à-dire sur des liquides renfermant de très petits fragments cristallins.

Les biréfringences magnétique et électrique présentées par les liqueurs mixtes sont plus grandes que celle qu'on obtient dans les mêmes conditions avec les liquides purs et, dans les conditions où l'on fait les expériences, le diluant lui-même n'intervient pas d'une façon sensible dans les propriétés observées. Puisque sur ces poussières, beaucoup plus grosses que les molécules, les actions directrices des deux champs se manifestent avec intensité (ce qui tient à ce que les mouvements browniens sont beaucoup moins rapides que les mouvements moléculaires), il était naturel d'étudier d'abord sur ces liquides l'effet de la superposition des deux champs combinés. Les instruments actuels permettent en effet cette étude, mais seulement dans des cas particulièrement simples. C'est ce que nous avons fait : nous avons étudié, pour des directions particulières des deux champs, l'effet de cette superposition dans le cas d'une liqueur mixte.

Nous avons choisi comme liqueur mixte celle qu'on obtient en mettant en suspension dans l'aniline de fines poussières de benzoate de calcium cristallisé. Ce liquide présente l'avantage que la biréfringence très nette acquise dans l'un ou l'autre des champs n'est pas accompagnée de dichroïsme notable. De plus l'aniline est un liquide visqueux et des particules très petites, comme celles que nous avons employées, y tombent très lentement. De la sorte, la liqueur obtenue, qui paraît tout à fait limpide à l'examen à l'œil nu, se prête à des mesures précises. Les champs électrostatiques employés étaient des champs alternatifs : le plus souvent les différences de potentiel employées n'ont pas dépassé 114 volts.

Après avoir étudié sur cette liqueur mixte l'action des deux champs séparés et déterminé les lois de variation avec le champ de la biréfringence magnétique β_m et de la biréfringence électrique β_e , nous avons superposé les deux champs. Nous nous sommes bornés à trois cas particulièrement simples :

1^{er} Cas : *Champ électrique perpendiculaire au faisceau lumineux et parallèle au champ magnétique.* — Les deux biréfringences β_m et β_e sont de signes opposés. Si les

retards optiques dus aux deux champs se superposaient simplement, l'angle β_{em} obtenu avec l'ensemble devrait donc être la différence entre les valeurs absolues β_m et β_e . Il n'en est rien, on trouve dans les conditions de la mesure :

$$\frac{\beta_{em}}{\beta_m - \beta_e} = 1,19.$$

2^e Cas : *Champ électrique perpendiculaire à la fois au faisceau lumineux et au champ magnétique.* — Les deux biréfringences sont de signes opposés, mais les champs sont à angle droit. Si les retards optiques dus aux deux champs se superposaient simplement, l'angle β_{em} mesurant la biréfringence obtenue avec l'ensemble devrait donc être la somme des valeurs absolues β_m et β_e des angles qui mesurent respectivement les biréfringences électrique et magnétique. Les deux effets ne s'ajoutent pas, on trouve :

$$\frac{\beta_{em}}{\beta_e + \beta_m} = 0,77.$$

3^e Cas : *Champ électrique parallèle au faisceau lumineux et perpendiculaire au champ magnétique.* — On réalise un condensateur chargé, dont les armatures, formées par des cellules pleines d'eau salée, sont transparentes. Le faisceau lumineux les traverse normalement. On s'assure d'abord que le champ électrique longitudinal employé seul ne modifie en aucune manière la vibration incidente. Supprimant ce champ électrostatique on mesure la biréfringence magnétique seule β_m . Enfin on introduit à la fois les deux champs : on trouve que la biréfringence β_{em} baisse considérablement :

$$\frac{\beta_{em}}{\beta_m} = 0,72.$$

Conformément à la théorie de l'orientation le champ électrique qui dans ce cas ne peut donner à lui seul aucune biréfringence sensible agit quand même en modifiant les orientations des particules. Rien n'indiquait *a priori* si le rapport $\frac{\beta_{em}}{\beta_m}$ serait plus petit ou plus grand que l'unité : on voit donc que l'emploi de deux champs associés fournit des renseignements que l'étude des actions des deux champs séparés ne donne en aucune manière.

Ces résultats montrent que la méthode d'étude des symétries indiquée plus haut est applicable à des liqueurs mixtes renfermant des particules ultramicroscopiques. (Il est bon de noter que dans les conditions des expériences précédentes on n'avait atteint la saturation ni pour l'un ni pour l'autre des champs associés.) L'application de cette méthode suppose, il est vrai, qu'on ne se borne pas aux cas simples examinés ici. Pour une étude plus complète, où on ferait varier la direction des rayons lumineux, il faudrait un électro-aimant plus gros.

Mais même si l'on se borne à l'étude des cas les plus simples, si l'on note par exemple simplement les signes des deux biréfringences et le sens dans lequel varie la

biréfringence magnétique quand on introduit le champ électrostatique, on voit aussitôt que les liqueurs mixtes se répartissent en huit catégories distinctes. En regardant à laquelle appartient une liqueur, on aurait un procédé pour identifier les cristaux minuscules qu'elle contient. Nous avons montré qu'on pouvait établir une classification des cristaux fondée sur les orientations relatives des trois ellipsoïdes qui représentent, pour un cristal donné, les propriétés magnétiques, électriques et optiques. Il y a par exemple, à ce point de vue, huit groupes de cristaux uniaxes ; ils correspondent précisément aux huit groupes des liqueurs mixtes que je viens d'indiquer.

L'emploi de deux champs directeurs convenablement associés, qui permet ainsi d'imposer une orientation commune à des fragments cristallins et d'étudier leur symétrie, pourrait être également employé pour résoudre le problème de la formation de gros cristaux entièrement homogènes. Quand on abandonne à elle-même une cristallisation, on obtient le plus souvent des magmas cristallins dont les individus sont orientés au hasard. On a cherché parfois à agir sur la cristallisation en faisant intervenir le champ magnétique. La première observation de ce genre paraît due à Plücker qui faisait cristalliser du bismuth entre les pièces polaires d'un électro-aimant : le bismuth refroidi s'orientait alors lorsqu'on le suspendait dans le champ de la même façon qu'au moment où les cristaux se formaient. Les conditions de cette expérience, qui imposaient à chaque élément cristallin une seule condition, ne permettaient pas d'espérer obtenir un cristal entièrement homogène. Pour y parvenir, dans le cas d'un cristal isolant, il faudrait encore ici superposer *deux* champs convenablement orientés. M. Dupouy a entrepris des essais dans cette direction.

CHAPITRE VIII

SUR L'ANALYSE DE LA LUMIÈRE POLARISÉE ET SUR LA SENSIBILITÉ DES APPAREILS D'INTERFÉRENCE

Au cours des recherches que j'ai faites, j'ai eu constamment à étudier de la lumière polarisée rectilignement ou elliptiquement. J'ai par suite été conduit à examiner de près les méthodes qui servent à cette étude et à perfectionner sur quelques points les appareils employés.

Lames « quart d'onde » et « demi-onde ».

Les lames quart d'onde qui servent à obtenir de la lumière polarisée circulairement sont employées, comme on sait, dans beaucoup de dispositifs servant à l'étude de la polarisation elliptique. Dans le cas particulier le plus simple de cette étude, celui où l'orientation de la vibration elliptique à étudier est connue (mesure de la biréfringence d'une lame cristalline transparente, mesure de la biréfringence magnétique d'un liquide incolore), l'emploi d'un quart d'onde ramène en effet la mesure d'une biréfringence à celle d'un pouvoir rotatoire.

Quand on a une lame quart d'onde, il importe de connaître *celle de ses lignes neutres qui correspond à la vibration* (vibration de Fresnel, vibration électrique) *qui est retardée par rapport à l'autre*. Une erreur sur ce point conduit à se tromper sur le sens des vibrations circulaires ou elliptiques produites ou analysées avec le secours de la lame. De telles erreurs se sont fréquemment produites : j'ai moi-même été trompé au début de mes recherches par une erreur sur la signification de la direction tracée sur les lames que j'employais et que les constructeurs désignent à tort par le nom [bizarre d'*axe* du mica. J'ai indiqué (54) des procédés qui permettent très simplement d'éviter de telles erreurs. L'un d'eux revient en principe à utiliser un quart d'onde en spath : on associe au quart d'onde à étudier un spath perpendiculaire et on opère comme font les minéralogistes lorsqu'ils veulent reconnaître le signe d'un uniaxe. L'autre procédé consiste à prendre un quart d'onde auxiliaire de signe connu, constitué par un parallélépipède de Fresnel. Cet appareil (où les vibrations comprises dans le plan de symétrie sont avan-

cées de $\frac{\lambda}{4}$ par rapport aux vibrations perpendiculaires) a d'ailleurs l'avantage qu'il constitue un quart d'onde qui peut servir dans tout le spectre visible.

Lorsqu'on se sert d'un mica quart d'onde acheté chez un constructeur, il arrive souvent qu'on n'a pas de renseignements sur la *radiation pour laquelle la lame est quart d'onde*. Si l'on s'en sert en lumière monochromatique, la différence de phase introduite par la lame ne sera donc pas, en général, exactement $\frac{\pi}{2}$, mais $\frac{\pi}{2} + \epsilon$. J'ai indiqué (57) comment on pouvait mesurer, avec la lumière monochromatique employée, la valeur de ϵ (par l'emploi d'un compensateur de Babinet), et donné la formule qui permet de corriger, quand cela est nécessaire, l'erreur qui en résulte lors des mesures de biréfringence.

On peut d'ailleurs cliver soi-même des lames de mica quart d'onde ; il est alors facile de déterminer sur la lame mince que l'on vient de cliver la radiation pour laquelle elle est quart d'onde : on analyse au spectroscopie la lumière réfléchie sur les faces de la lame. J'ai depuis longtemps exercé mes élèves à cette technique très simple. L'un d'eux, Chaumont, a indiqué depuis un procédé très rapide et très précis pour avoir à $1\text{ m}\mu$ près la longueur d'onde de la radiation cherchée. Le nom de cet excellent physicien, mort au champ d'honneur en 1914, devra être cité constamment à propos des questions dont il s'agit ici. Dans sa Thèse de doctorat (1) il a, en effet, à propos de la mesure absolue du phénomène de Kerr, examiné sous tous ses aspects la question de l'étude de la lumière polarisée elliptiquement dans le cas général. En ce qui concerne les lames quart d'onde, il a montré toute l'importance que peuvent avoir parfois, lorsqu'on emploie de la lumière monochromatique, les réflexions parasites sur les faces des lames de mica non recouvertes, et indiqué qu'en immergeant complètement la lame dans un liquide on évite complètement cette cause d'erreurs.

Il est parfois nécessaire de tracer sur une lame de mica, ou sur sa monture, la *direction des lignes neutres*; j'ai indiqué (58), un procédé pour tracer les lignes neutres d'une lame cristalline. Ce procédé a servi à Werlein à construire le quart d'onde composite que M. Hale place sur la fente du grand spectroscopie du Mont Wilson et qui lui sert à étudier les champs magnétiques à la surface du soleil.

Les *lames demi-onde* (ou plus exactement les lames en quartz trois fois plus épaisses) sont employées comme on sait dans les polarimètres à pénombres. J'ai eu souvent l'occasion d'utiliser dans un autre but les lames demi-onde en mica clivé que l'on peut employer nues : placées à la suite d'un nicol polariseur, ou en avant d'un nicol analy-

(1) Chaumont, Thèse, Paris ; 1914 *Annales de Ph.*, t. 4, p. 61 ; 1915 et t. 5, p. 17 ; 1916.

seur, elles permettent de remplacer la rotation du prisme par celle de la lame : on évite ainsi les inconvénients dus au déplacement du faisceau. Cette remarque a été utilisée pour la construction d'un analyseur destiné à recouvrir la fente du grand spectroscopie du Mont Wilson signalé plus haut. Cette fente n'a pas moins de 16 cm. de longueur, on ne pouvait songer à réaliser un gros prisme de spath de cette largeur. La solution que j'ai proposée à M. Hale et qui a été réalisée par M. Jobin, a consisté à fixer à demeure devant la fente un prisme ayant la forme d'une bande étroite, formé de quatre analyseurs de petites dimensions collés bout à bout. Au dessus de ce prisme fixe on place une large lame demi-onde d'épaisseur convenable et c'est cette lame que l'on fait tourner.

Dispositifs pour l'analyse de la lumière polarisée elliptiquement.

Je me suis servi surtout dans mes recherches de deux méthodes pour cette analyse : l'une consistait à employer comme détecteur de vibration elliptique la bilame de Bravais, l'autre était la méthode de Chauvin (quart d'onde et analyseur à pénombres).

La bilame de Bravais est une lame de quartz parallèle donnant la teinte sensible entre deux nicols croisés et formée de deux parties contiguës dont les axes sont à angle droit. On l'utilisait en observant la différence de teinte des deux plages qui apparaît lorsque la lumière incidente devient elliptique. J'ai montré qu'on gagne beaucoup en sensibilité en éclairant avec un faisceau de lumière solaire et en projetant l'image de la lame sur la fente d'un spectroscopie. On observe alors une frange noire qui se coupe en deux lorsque la lumière devient elliptique. En employant des lames de quartz ayant des épaisseurs différentes, on peut alors faire des mesures pour diverses radiations.

C'est ce procédé qui m'a servi pour mes recherches sur le dichroïsme et la dispersion rotatoire. Je rencontrais avec les liquides dichroïques le cas général de l'étude de la vibration elliptique : il y avait à déterminer deux inconnues, l'angle ρ du grand axe de l'ellipse avec la vibration incidente primitive, puis le rapport $tg \beta$ des axes de cette ellipse. Les angles ρ et β ne dépassant pas quelques degrés, j'ai pu mesurer très simplement ces deux angles en plaçant entre le polariseur et la lame cristalline un quart d'onde et en mettant la cuve renfermant le liquide à étudier soit entre le quart d'onde et la lame de Bravais, soit entre le quart d'onde et le polariseur. Dans les deux cas, on ramenait par la rotation du polariseur, lue sur un cercle gradué, les deux moitiés de la frange coupée dans le prolongement l'une de l'autre. La première mesure donne l'angle β , la seconde donne l'angle ρ . Aucune mesure n'était faite sur l'analyseur qui servait dans chaque cas à rendre la frange observée bien noire. Avec ce dispositif je mesurais les angles β et ρ avec des erreurs dépassant rarement 6 minutes, bien que les mesures aient été faites avec des liquides absorbants.

La méthode qui m'a servi par la suite, dans les recherches faites en collaboration avec M. Mouton, est, en somme, la méthode de Chauvin mais appliquée en prenant comme source un arc au mercure. Lorsqu'on fait des mesures sur des liquides transparents, il n'y a qu'une inconnue à déterminer : l'angle β qui définit la forme de l'ellipse. L'appareil est constitué par un quart d'onde porté par un support spécial qui permet de l'orienter, de le soulever, si l'on veut, pour le remettre exactement à la même place, et d'un analyseur à pénombres contenant un prisme de Glazebrook à champ normal. Cet analyseur est monté sur un cercle de Jobin, dont les verniers donnent le quart de minute. Dans ces conditions, avec les radiations verte ou jaune de l'arc au mercure on peut déterminer les positions d'égalité à une demi-minute près, de sorte que l'angle β est déterminé à 1 minute près : la sensibilité est évidemment la même que dans la mesure des rotations.

Voilà donc deux méthodes employées successivement, dont l'une paraît plus sensible que l'autre. A quoi tient cette différence ?

Je m'étais déjà posé cette question à propos de la lame de Bravais que l'on pouvait utiliser autrement que je ne le faisais : Righi avait fait des mesures avec une telle lame en se servant de la radiation pour laquelle la lame était *quart d'onde*. J'avais fait la discussion de la sensibilité correspondant à ces différents modes d'emploi (1), j'étais arrivé à la conclusion suivante : quelle que soit la biréfringence de la lame employée, si l'on éteint une des moitiés du champ on a toujours dans l'autre moitié la même intensité lumineuse pour une même vibration elliptique donnée. Ce résultat est un cas particulier d'un résultat plus général. Tuckerman, par le calcul direct, et Chaumont, à l'aide de la représentation géométrique des vibrations elliptiques sur la sphère de Poincaré, sont arrivés aux énoncés suivants :

1^o Toutes les méthodes d'analyse des vibrations elliptiques ont théoriquement la même sensibilité en ce sens qu'on est toujours ramené à constater pour une vibration elliptique donnée une différence déterminée d'éclairement entre deux plages. Seules des circonstances en apparence accessoires (étendue des plages, finesse de la ligne de séparation, absence de lumière parasite), ou des raisons de commodité (simplicité plus ou moins grande des calculs, nécessité d'étalonnage, étendue possible pour les mesures) peuvent faire donner la préférence à une méthode plutôt qu'à une autre.

2^o La sensibilité est proportionnelle à la racine carrée de l'éclairement des images rétinienne des deux plages (le prisme analyseur étant supposé supprimé) : on retrouve, comme il fallait s'y attendre, un résultat qu'on avait déjà obtenu pour les mesures des

(1) Note sur l'emploi de la lame de Bravais (*Ann. de Ch. et Ph.*, t. 8, p. 433 ; 1896.)

pouvoirs rotatoires. En quadruplant par exemple l'éclat de la source, on fera des mesures deux fois plus précises.

La précision plus grande obtenue avec l'analyseur à pénombres tient donc pour une part à l'emploi de plages homogènes, et pour une autre part à l'emploi de l'arc au mercure. Les arcs au mercure dont je me suis servi constamment ont une disposition différente de celles qu'on emploie couramment depuis les travaux de MM. Fabry et Pérot pour les mesures d'interférence à grande différence de marche. Les modèles que MM. Dufour et Darmois ont bien voulu établir à ma demande comportent l'un et l'autre une longueur assez grande d'un tube étroit en silice fondue, remplie par la vapeur lumineuse : on s'arrange de manière à recueillir la lumière envoyée dans le sens de l'axe du tube. On augmente ainsi l'éclat au détriment de la finesse des raies, mais la pureté des radiations obtenues est largement suffisante pour beaucoup d'expériences d'optique : elle suffit parfaitement dans le cas des mesures polarimétriques où les différences de marche à mesurer sont très faibles. Les arcs au mercure très « poussés » tout entiers en silice fondue, que l'on trouve maintenant dans le commerce, sont utiles dans ce cas : il conviendrait de les munir d'une partie rétrécie, et de faire sortir les rayons envoyés par ce tube étroit à travers une fenêtre bien travaillée.

MM. Chaumont et Bruhat ont à leur tour apporté de nouveau perfectionnements à la technique des mesures polarimétriques. Le premier, à propos de son appareil général d'étude de la lumière elliptique, a indiqué la disposition la meilleure à donner aux diaphragmes qui limitent nécessairement les faisceaux employés. Le second a réalisé un *séparateur de radiations* pour séparer commodément les raies de l'arc au mercure ou pour utiliser une portion étroite d'un spectre continu. M. Bruhat a d'autre part discuté la sensibilité des mesures faites sur les liquides absorbants : il a montré qu'il y a alors pour un liquide donné une épaisseur optima. Lorsqu'on peut se placer dans les meilleures conditions possibles, l'erreur est alors environ trois fois plus grande que lorsqu'il s'agit d'un liquide transparent.

Interféromètres à pénombres.

Quand on détermine un pouvoir rotatoire ou une biréfringence on fait une expérience d'interférences : les deux faisceaux interférents sont polarisés et suivent le même trajet, mais c'est bien leur différence de marche qu'on mesure. Cette mesure est très précise : admettons qu'on mesure l'angle β relatif à une biréfringence à une minute près : on voit aussitôt que l'erreur absolue que l'on commet sur la différence de marche mesurée est égale à $\frac{1}{10800}$.

Dans les expériences ordinaires d'interférence, où les faisceaux ne sont pas polarisés, on obtient en général une précision bien moindre. Ce n'est pas à $\frac{1}{10000}$ de longueur d'onde près, mais à $\frac{1}{100}$ ou à $\frac{1}{20}$ de longueur d'onde qu'on évalue les retards. Je me suis demandé à quoi tenait cette différence (59). Elle tient à deux causes.

D'abord dans les expériences d'interférence ordinaires les deux faisceaux suivent des trajets séparés : il est alors difficile que les deux chemins optiques gardent une différence rigoureusement définie et constante, que les variations de température, par exemple, aient exactement les mêmes effets de part et d'autre.

Mais une autre raison existe et mérite d'être signalée : l'infériorité des mesures interférentielles ordinaires tient aussi à ce qu'on emploie, pour la constatation de l'égalité de deux chemins optiques, un procédé assez primitif. Ce sont les franges elles-mêmes que l'on pointe, avec un réticule à un ou deux fils. Dans les deux cas c'est une opération photométrique que l'on fait, lorsqu'on s'arrange de manière à faire bissecter la frange par le réticule ou à l'encadrer bien symétriquement par les deux fils parallèles : presque toutes les mesures physiques comportent, sans qu'on s'en doute, une telle opération photométrique. Or pour faire de la photométrie avec précision, il faut que les plages à comparer aient une étendue angulaire suffisante, soient bien uniformes, que la ligne de séparation soit bien fine. Ces conditions sont remplies dans les mesures polarimétriques à pénombres, elles ne le sont pas dans les mesures interférentielles ordinaires. On pourrait donc perfectionner les procédés qu'on emploie dans ces mesures, comme dans d'autres mesures physiques, en améliorant les conditions photométriques du pointé. Dans le cas actuel on fera des *interféromètres à pénombres*.

En publiant ces remarques j'ai indiqué comme exemples deux dispositifs de ce genre. Ils ont été réalisés en 1914, au cours d'essais faits avec la collaboration de A. Dufour, et que la guerre a interrompus. A ce moment, les précautions (stabilité, homogénéité de l'air) indispensables pour tout interféromètre sensible n'avaient pu être prises encore. Malgré cette circonstance nous arrivions facilement à faire des mesures de retards à environ $\frac{1}{400}$ de longueur d'onde, sans même réaliser deux plages à pénombres d'éclats uniformes, mais en observant si les deux moitiés d'une même frange se prolongeaient ou non exactement. Je compte que l'on dépassera largement cette sensibilité lorsque les essais seront repris avec les précautions nécessaires. On peut imaginer bien des dispositifs pour appliquer le même principe : on verrait sans peine qu'ils sont *théoriquement* équivalents, et qu'ici encore il y a avantage à augmenter l'éclat des sources employées.

CHAPITRE IX

SUR LES RÉSEAUX PHOTOGRAPHIQUES ET SUR L'ÉTUDE DES SURFACES OPTIQUES

Réseaux obtenus par photographie de franges.

Mes recherches sur les franges d'interférence et en particulier sur les ondes stationnaires se rattachent naturellement à des expériences que j'ai faites sur la fabrication de réseaux par la photographie.

Cornu avait remarqué qu'une plaque photographique sur laquelle on a fixé l'image donnée par un objectif de franges d'interférence suffisamment serrées, fonctionne comme un réseau. Je me suis proposé d'obtenir des réseaux par ce procédé, mais en photographiant directement les franges et non leur image donnée par un objectif. J'ai, en effet, montré à la *Société Française de Physique* des réseaux photographiques obtenus d'abord en appliquant une plaque sensible sur une tourmaline recouvrant une face d'un prisme biréfringent, puis en photographiant les ondes stationnaires (60). Avec le second procédé, j'ai obtenu, sur des glaces travaillées, des réseaux ayant environ 4000 « traits » sur une largeur rayée d'environ 40 mm. et avec lesquels on dédoublait sans peine la raie du sodium. Le dispositif est celui de l'expérience de Wiener (avec la radiation violette de l'arc au mercure), mais la couche sensible employée est une pellicule d'argent déposée sur la glace et recouverte d'une couche uniforme d'iodure d'argent. L'argent sous-jacent est assez mince pour laisser passer assez de lumière. L'image (révélée par le procédé de Daguerre) peut être copiée par les procédés habituels.

Ces réseaux ont une propriété particulière curieuse : les spectres du premier ordre existent seuls ou presque seuls. Ce caractère s'explique facilement par la théorie, si l'on tient compte qu'il n'y a plus de traits discontinus comme dans les réseaux tracés avec la machine à diviser, mais que l'amplitude transmise varie cette fois d'une façon continue, en suivant une loi périodique relativement simple : le développement en série de Fourier de l'expression de cette amplitude se réduit pratiquement au premier terme.

La superposition des spectres nombreux d'ordre élevé est une réelle difficulté dans les recherches sur les radiations infrarouges : je pense donc que de tels réseaux

photographiques pourront, tout d'abord, rendre des services dans ces études où des réseaux à intervalle très étroit ne sont pas nécessaires.

Mais on pourra, je crois, obtenir aussi par ce procédé des réseaux à traits plus serrés utilisables pour les radiations de longueur d'onde plus courte. Ce qui empêche, dans de telles expériences, de fixer, d'un seul coup, sur la plaque un très grand nombre de franges c'est qu'on ne peut pas avoir, avec une intensité suffisante pour produire l'impression photographique, un faisceau à la fois parallèle et monochromatique. Mais on pourra obtenir de grands réseaux par plusieurs poses successives : j'ai remarqué qu'on pourrait assurer la concordance des réseaux juxtaposés par des procédés interférentiels : par exemple dans le dispositif précédent le miroir serait déplacé de telle sorte qu'il soit soulevé suivant sa normale d'un nombre exact de longueurs d'onde de la lumière employée.

En prenant comme sources interférentes des points lumineux, réels ou virtuels, à distance finie, les réseaux obtenus ont des propriétés focales intéressantes.

Des recherches sur cette question des réseaux photographiques viennent d'être entreprises au Laboratoire des recherches physiques de la Sorbonne, par M. Simon.

Sur les ondes stationnaires.

Ces recherches sur les réseaux obtenus en photographiant les ondes stationnaires m'ont conduit à faire sur les ondes stationnaires une étude à la fois théorique et expérimentale (61).

On étudie souvent dans les cours d'optique les franges d'un seul miroir et les ondes stationnaires comme s'il s'agissait de deux phénomènes distincts. En réalité, la même théorie leur est applicable et l'on rend compte facilement de la seule différence — tenant aux conditions de netteté — qui sépare le premier cas de celui des expériences de Wiener et de Lippmann (incidence normale). J'indique comment on peut suivre au microscope le passage graduel de l'un de ces cas à l'autre.

Quelques résultats de cette étude peuvent être signalés ici. J'indique un moyen de déterminer directement les pertes de phase qu'éprouve *chacune* des deux vibrations principales par réflexion sur un miroir métallique. D'autre part, j'ai étudié le cas où la lumière incidente est convergente. A l'époque où je faisais ce travail la discussion entre les théories de Fresnel et de Neuman, à laquelle les expériences sur les ondes électriques devaient mettre un point final, ne paraissait pas encore close. Henri Poincaré avait bien montré que les deux hypothèses sont équivalentes à la condition de choisir dans chaque cas une définition convenable de l'intensité, mais il ajoutait que cela lui paraissait nettement établi « *au moins lorsque les ondes employées sont planes* ». Je montrais que la conclusion de Poincaré s'appliquerait encore si l'on réussissait à

faire l'étude expérimentale, plus malaisée, des ondes stationnaires obtenues en lumière convergente.

La partie expérimentale de ce travail renferme des détails pratiques sur les expériences de Wiener, Lippmann, Scholl, sur les ondes stationnaires. Ces expériences sont très faciles à répéter et constituent des manipulations très instructives quand on utilise, comme l'avait fait M. Izarn, les propriétés de la gélatine bichromatée et qu'on emploie comme source de lumière un arc au mercure.

A propos de la photographie des couleurs, j'explique pourquoi un miroir de mercure a pu paraître nécessaire : on peut employer un miroir de verre argenté si le faisceau incident est bien parallèle. Je fais remarquer que pour reproduire les couleurs d'un faisceau de lumière, bon nombre d'appareils d'interférence pourraient être utilisés, à la condition d'éclairer convenablement la plaque développée.

Sur l'étude des surfaces optiques.

L'examen optique des surfaces, nécessaire pour l'obtention de bons réseaux photographiques, est très utile pour de nombreuses recherches d'optique.

Je me suis exercé d'abord à appliquer les procédés de Foucault. Je les ai employés à l'étude du miroir (construit par Foucault) d'un télescope légué par M. de Romilly à la Société de Physique. En présentant à la Société cet instrument j'ai montré à cette occasion que les trois procédés de Foucault se rattachent à des faits d'observation courante et peuvent être illustrés par des expériences de cours faciles à reproduire (62).

J'ai étudié, d'autre part, la méthode récemment indiqué par M. A. Michelson et qui permet d'obtenir directement avec précision la « carte » d'une surface. M. Michelson emploie deux fentes parallèles disposées devant l'instrument — un miroir par exemple — que l'on veut étudier. Il observe les franges d'interférence de ces deux fentes et fait varier systématiquement l'écart qui sépare ces dernières en notant les positions de la frange centrale. Cette méthode exige une installation très stable et un bon microscope est nécessaire pour observer les franges qui deviennent très fines lorsque les fentes sont très écartées. J'ai essayé avec succès une variante de cette méthode : je laisse entre les deux fentes un écart constant, et c'est tout l'ensemble que je déplace devant le miroir ou l'objectif à étudier. Les franges peuvent alors être observées avec un faible grossissement. On peut alors étudier de cette manière, très rapidement, un instrument complet, dans les conditions même d'emploi et voir s'il est suffisamment corrigé (63). Ce procédé simple est actuellement appliqué (en photographiant les franges) par M. Merland, à l'étude de plusieurs objectifs photographiques du Laboratoire.

CHAPITRE X

SUR LES RADIATIONS

Sur la loi de Kirchhoff.

L'étude que j'ai publiée sur ce sujet (65) était intitulée « *L'aspect actuel de la loi de Kirchhoff* ». Elle ne mériterait plus ce titre aujourd'hui, car il a paru depuis sur ce sujet des travaux importants. Voici, je crois, quelles contributions ce travail a apportées à ce sujet, très vaste, des relations entre l'émission et l'absorption.

J'ai distingué deux relations distinctes confondues sous le nom de loi de Kirchhoff, Cette distinction doit être maintenue aujourd'hui, même depuis les recherches récentes.

1^o La *première relation* est une règle purement qualitative reliant, pour une substance donnée, l'émission et l'absorption. En tenant compte des faits révélés par l'étude du phénomène de Zeeman, j'ai été conduit à en préciser l'énoncé de la façon suivante : *Si un corps émet, dans une direction déterminée, un faisceau propageant certaines vibrations, définies par leur période et leur état de polarisation, il est absorbant pour un faisceau propageant en sens inverse les mêmes vibrations.*

C'est bien, en effet, cet énoncé que l'on vérifie en étudiant avec ou sans spectroscopie (7, 10) les changements magnétiques des raies renversées. D'une façon générale, tout l'ensemble des observations sur le renversement des raies vient fournir de nombreux faits en accord avec cette règle qualitative, mais ne permet pas d'affirmer sa généralité.

Dans mon travail *Radiations dans un champ magnétique* (10) j'avais, en décrivant quelques expériences simples sur le renversement des raies, fait sur la théorie de telles expériences la remarque suivante. Le calcul que l'on fait généralement à ce sujet est inexact : on ne tient compte ni de l'ouverture angulaire des faisceaux utilisés, ni du pouvoir séparateur du spectroscopie qui joue un rôle essentiel. Si la règle qualitative est exacte, si le rapport entre le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant (au sens de Kirchhoff) est *fini*, on pourrait bien théoriquement renverser toutes les raies. Mais on ne le peut pratiquement que si le pouvoir séparateur du spectroscopie est suffisant, et en prenant certaines précautions. Autrement, lorsque la raie d'émission est très fine, l'absorption peut passer tout à fait inaperçue. C'est, en effet, avec de puissants spectroscopes que l'on a pu depuis, signaler le renversement de raies de métalloïdes, de

certaines spectres de bandes résolubles, et il y a encore beaucoup de cas où on ne l'a pas constaté.

Je me posais alors la question : la règle qualitative est-elle générale ou non ? Cette question garde encore aujourd'hui son intérêt. Voici en effet où nous en sommes maintenant :

On a signalé des spectres pour lesquels l'émission ne paraît pas accompagner d'absorption sensible, ce sont des spectres de *luminescence* discontinus (fluorescence de la vapeur d'iode étudiée par M. Wood — phosphorescence des milieux solides étudiée par MM. Urbain et Brüninghaus). On voit alors apparaître des raies ou des bandes d'émission dans des régions du spectre où aucune absorption du corps luminescent n'est sensible avec les appareils employés. On pourrait ainsi réaliser des sources lumineuses dont on pourrait accroître l'émission indéfiniment en augmentant l'épaisseur.

Pour d'autres spectres de luminescence, au contraire, la règle qualitative de Kirchhoff s'applique nettement. J'en cite quelques exemples en note (1). Ils donnent en effet, quelque importance à des remarques que je faisais autrefois. D'abord ce sont des raies de « résonance ». Je faisais remarquer que le renversement des raies mettant en évidence des périodes propres caractéristiques, on avait songé à rapprocher ce phénomène des phénomènes de résonance observés en acoustique, mais que l'analogie était incomplète. Lorsqu'une onde sonore aborde une corde vibrante à l'unisson et la met en vibration, l'énergie de l'onde incidente se retrouve en grande partie envoyée dans tous les sens sous forme de vibrations de même période : c'est bien en effet ce qu'on observe en optique pour ces raies de résonance trouvées depuis. Mais ce que je disais du cas général reste exact : lorsqu'une *flamme* colorée par le sodium absorbe les raies D, l'énergie absorbée est transformée, la lumière de ces raies n'est pas simplement diffusée dans tous les sens, et le rapprochement avec les phénomènes de résonance n'est pas une explication véritable (2).

En outre, les raies citées fournissent autant d'exemples de cas où la règle qualitative s'applique, tandis que la deuxième relation de Kirchhoff ne s'applique pas ; ils prouvent bien qu'il faut toujours distinguer ces deux relations.

(1) La raie 2537 de la vapeur de mercure éclairée par l'arc au mercure (Wood) ; les raies D de la vapeur de sodium à 125° éclairée par l'arc (Dunoyer) ; la raie rouge 6931 du rubis phosphorescent (J. Becquerel) ; les raies infra-rouges 10830 et 20582 de l'hélium *traversé par une décharge* qui sont émises et fortement absorbées, tandis qu'à l'état neutre l'hélium ne les absorbe pas.

(2) Voici quel était le *complément d'explication* auquel je faisais allusion alors : les résonateurs, en optique, sont des objets mobiles dans leur ensemble, ou ayant tout au moins certains degrés de liberté, tandis qu'une corde vibrante a ses extrémités fixes. Je me demandais alors si l'onde incidente absorbée exerçant des actions mécaniques sur les résonateurs mobiles, son action (dans les cas les plus simples) ne serait pas simplement d'augmenter l'amplitude des mouvements thermiques préexistants.

2° La *deuxième relation* de Kirchhoff est une loi quantitative reliant, pour différents corps pris à la même température, l'absorption et l'émission. Un énoncé précis de cette loi suppose la définition, au sens de Kirchhoff, du pouvoir émissif et du pouvoir absorbant relatifs non seulement à des radiations de période déterminée, mais aussi à des vibrations déterminées. J'en donnais l'énoncé suivant: *Le rapport $\frac{e_p}{a}$ entre les pouvoirs émissifs et absorbants relatifs à des radiations de période déterminée et à des vibrations déterminées est le même pour tous les corps à la même température.*

J'indiquais que des mesures, complétant les observations anciennes de Kirchhoff sur la tourmaline, viendraient sans doute vérifier cet énoncé où l'on tient compte des phénomènes de polarisation. Ces mesures ont été faites par Pflüger (1902); elles ont donné le résultat prévu. Cette loi de Kirchhoff a reçu d'autres vérifications importantes. A l'époque où je publiais mon travail je ne pouvais citer à l'appui de cette loi qu'une seule expérience directe, celle de Paschen sur une bande infra-rouge du gaz carbonique. Paschen avait fait des mesures sur les flammes colorées par le sodium qui semblaient en désaccord avec elle. En réalité les températures admises pour ces flammes étaient trop basses et M. Bauer, dans sa Thèse de doctorat (1912) a montré que l'on ne vérifie exactement la loi de Kirchhoff sur ces flammes colorées par le sodium.

Cette deuxième relation de Kirchhoff s'applique, comme on sait, à tous les cas où l'émission est déterminée par la température seule, et non par un phénomène de luminescence. Même réduite à ces cas, elle a une importance théorique et pratique considérable. En particulier elle établit un lien logique entre une foule de résultats obtenus dès l'époque où l'étude de la « chaleur rayonnante » était peu avancée. Je me suis demandé à cet égard comment on pouvait relier à la loi de Kirchhoff, loi énoncée pour *une radiation isolée*, ces expériences faites sur des faisceaux complexes de radiations. Comment définir notamment le pouvoir absorbant pour un tel faisceau, alors que le pouvoir absorbant doit varier lorsqu'on passe d'une source à l'autre ? La réponse est très simple. On définit le pouvoir émissif global E pour un ensemble de radiations par l'énergie totale apportée par ces diverses radiations. Quant au pouvoir absorbant A il est nécessaire de le mesurer en prenant comme source un corps, à la même température, parfaitement absorbant pour toutes les radiations du faisceau. Le rapport $\frac{E}{A}$ est alors constant pour tous les corps à cette température. On retrouve ainsi, *mais avec un complément indispensable*, l'énoncé de la loi connue depuis Leslie.

Sur la photométrie chimique et photographique.

Dans ce travail (66), j'examine successivement les procédés qui permettraient de faire l'étude complète en valeur absolue d'un rayonnement. La méthode la plus correcte théoriquement consisterait à utiliser les forces (Maxwell-Bartoli) qu'une radiation exerce sur un miroir. Cette méthode donnerait directement la valeur absolue cherchée ; elle aurait l'avantage qu'elle permettrait de mesurer un rayonnement sans l'altérer, tandis que par les autres procédés on le détruit. La méthode paraît aujourd'hui difficile à appliquer à cause de la petitesse des forces en jeu, mais il est possible qu'on trouve quelque jour, pour la mesure des actions mécaniques très faibles mais constantes, des appareils plus sensibles que le fil de torsion aujourd'hui employé. Théoriquement en effet, il suffirait de supprimer les actions étrangères et d'attendre assez longtemps pour que le mouvement du corps devienne sensible. Dans les méthodes thermiques on n'a pas cet avantage de pouvoir augmenter le temps d'action parce que les pertes de chaleur croissent en même temps et que le régime permanent est vite atteint.

Au sujet des méthodes chimiques et photographiques je montre quelles conditions doivent être remplies pour qu'elles donnent des résultats corrects. Il faut séparer les diverses radiations simples par un appareil dispersif, s'astreindre à amener à l'égalité les deux faisceaux à comparer, et les faire agir pendant le même temps sur le réactif sensible à la lumière. Cette remarque paraîtrait aujourd'hui superflue, elle ne l'était pas à l'époque (1902) où je publiais ce travail.

La substitution de la plaque photographique à l'œil pour la constatation de l'égalité de deux faisceaux présente des avantages dans certains cas. Je cite à cette occasion des expériences que j'ai faites sur l'emploi de la photographie dans les mesures au polarimètre et j'indique le principe d'un appareil qui permettrait d'obtenir d'un seul coup la courbe représentant le pouvoir absorbant en fonction de la longueur d'onde dans une portion étendue du spectre visible ou non. Cet appareil a été réalisé récemment par M. Jules Baillaud qui en fait actuellement l'étude.

Sur la modification des raies spectrales produites par un changement d'intensité.

Depuis les travaux de M. Gouy, de lord Rayleigh, de M. Schuster, sur la constitution de la lumière blanche on considère le spectroscopie comme un analyseur harmonique qui

décompose en série de Fourier le mouvement vibratoire incident. D'après cela une vibration harmonique simple $a \cos nt$, qui ne donne qu'une raie au spectroscope lorsque a est constant, doit en donner plusieurs lorsqu'on modifie cette vibration de façon que l'amplitude a (ou l'intensité a^2) varie rapidement en fonction du temps. Cette remarque a été déjà utilisée, notamment par Preston et par Ritz. J'ai cherché comment on pourrait vérifier par l'expérience directe qu'un faisceau primitivement monochromatique donne plusieurs raies lorsqu'on fait varier périodiquement l'intensité (67, 68). Bien que le résultat soit prévu, l'expérience serait intéressante.

J'examine divers procédés : utilisation de la rotation magnétique produite par une hélice parcourue par une décharge oscillante, condensateur de Kerr avec champ électrostatique oscillant, comparaison d'une même raie émise par un tube alimenté par une batterie d'accumulateurs puis par une étincelle oscillante à haute fréquence. Les deux derniers procédés avaient déjà été envisagés par M. Corbino : j'ai discuté les conditions qu'il faudrait remplir pour les utiliser. L'expérience reste difficile aujourd'hui mais elle pourra peut être bientôt devenir possible. Des ondes électriques de longueur inférieure au mètre suffiraient : on sait aujourd'hui en produire ; mais il faudrait que la valeur efficace de la différence de potentiel alternative introduite soit accrue pour que les composantes prévues soient assez lumineuses.

Sur l'effet Döppler-Fizeau.

Dans ce Travail (69, 70) j'attire l'attention sur l'importance que peut avoir, dans diverses recherches de laboratoire et en Astrophysique, la remarque suivante faite par W. Michelson (de Moscou). Le mouvement relatif de la source et de l'observateur n'est pas la seule cause qui puisse produire le changement de la longueur d'onde des raies spectrales connu sous le nom d'effet Döppler-Fizeau. Laissons l'observateur au repos, supposons aussi la source fixe, mais changeons rapidement l'épaisseur ou l'indice d'un milieu réfringent interposé : le spectre sera changé. D'une façon générale le changement de longueur d'onde d'une radiation monochromatique donnée dépend de la dérivée par rapport au temps de la *longueur optique totale* du chemin parcouru.

Cette remarque peut être importante pour l'explication des expériences faites sur l'effet Döppler-Fizeau dans le cas des rayons canaux. Elle fait prévoir d'autre part, que dans l'expérience indiquée plus haut (condensateur de Kerr avec champ oscillant) les composantes prévues apparaîtraient déjà, à côté de la raie primitive plus forte, si on supprimait l'analyseur et si on étudiait directement le faisceau sortant de la cuve de Kerr.

Peu après, M. Dufour a fait l'analyse spectrale des raies du mercure émises par un arc au mercure qu'il faisait tourner très rapidement sous l'action d'un champ magnétique. Pour expliquer les faits constatés, M. Dufour a utilisé la remarque précédente. Il a, de plus, signalé qu'il fallait admettre que la vapeur de mercure présente, au voisinage de ces raies, une dispersion anormale sensible. J'ai examiné alors si cet effet Döppler-Fizeau généralisé, accru par l'influence de la dispersion anormale, n'interviendrait pas dans les changements de position des raies solaires. Je crois aujourd'hui, depuis que M. Gouy a montré que les couches extérieures du soleil ont sans doute une très faible densité, que l'effet prévu serait insignifiant. Cependant la conclusion à laquelle j'arrivais reste, je crois, très sage. Pour savoir si la dispersion anormale explique les faits paradoxaux constatés parfois dans l'étude des vitesses radiales, il faudra rechercher systématiquement si les anomalies constatées s'observent précisément sur les raies près desquelles la dispersion anormale est la plus marquée.

CHAPITRE XI

SUR LES MESURES ET SUR LA PRODUCTION DES CHAMPS MAGNÉTIQUES.

Appareil pour la mesure des champs magnétiques.

J'ai eu à mesurer très souvent, au cours de mes recherches magnéto-optiques, l'intensité des champs donnés par les électro-aimants ou les aimants employés. L'appareil que j'ai toujours utilisé, directement ou non, pour avoir leur valeur en gauss, est une balance avec laquelle on mesure l'action mécanique exercée par le champ sur une portion de circuit mobile solidaire du fléau de la balance. Le circuit a une forme telle que seule l'action sur un élément rectiligne de courant intervient. C'est un arc métallique formé de deux arcs de cercle concentriques et de deux éléments rectilignes A B et C D dirigés suivant des rayons. L'élément C D est dans le champ à mesurer, l'élément A B dans une région où le champ est négligeable. Le tout, fixé à l'extrémité du fléau de la balance, est mobile autour d'un axe commun aux deux arcs de cercle formé par le couteau central. C'est près de cet axe que le courant arrive dans la balance en traversant des bandes métalliques souples ; il circule en des sens opposés le long de deux conducteurs parallèles fixés sur l'un des bras du fléau. On mesure facilement la longueur l de l'élément, de sorte que la mesure absolue du champ H est ramenée à la mesure d'une force F , déterminée par une pesée, et de l'intensité i du courant (71). La force est donnée en C G S par le produit $H l i$. Si on utilise un courant de 10 ampères avec un élément utile long de 2 cm., on obtient donc dans un champ de 10.000 unités des forces de l'ordre de 20 grammes poids. La force est donc mesurée au millième près si la balance est sensible au centigramme.

Plusieurs appareils du premier modèle que j'ai présenté à la Société de Physique ont rendu des services dans les Laboratoires pour des travaux pratiques : il est bon en effet que les étudiants aient l'occasion de mesurer, en les comparant à des poids, ces forces qui font tourner nos moteurs (1).

(1) C'est également sur la comparaison à un poids qu'est fondé le petit appareil destiné à comparer différents électro-aimants au point de vue de l'action qu'ils exercent sur une bille d'acier (72). Il s'agissait d'électro-aimants destinés à des applications chirurgicales que M. le D^r Bazy essayait au début de la guerre.

Mais des modèles perfectionnés ont été construits depuis, à l'occasion des mesures de précision où cette balance a été employée. Ces modèles ont été établis par M. Weiss, par M. Sève et par M. Piccard. C'est le modèle de M. Weiss qui a servi pour la mesure absolue du phénomène de Zeeman, celui de M. Sève à la mesure absolue de la biréfringence magnétique. Tous deux ont été utilisés dans une série de mesures d'une très grande importance, celles du coefficient d'aimantation spécifique de l'eau. Au moment où M. Sève a entrepris cette étude (1), cette constante, qu'il importe de mesurer avec grand soin, puisque c'est à l'eau qu'on compare toutes les autres substances au point de vue de leurs propriétés magnétiques, était très mal connue : les écarts entre les valeurs obtenues par divers physiciens étaient d'environ 10 0/0. Elle est aujourd'hui connue avec précision grâce aux progrès réalisés dans la mesure des champs. La valeur admise aujourd'hui par M. Piccard (pour le coefficient d'aimantation de l'eau pure, rapporté au vide à 20° centigrades) est $0,71992 \cdot 10^{-6}$; M. Sève indiquait $0,720 \cdot 10^{-6}$.

MM. Weiss, Sève, Piccard emploient toujours la balance dans de telles mesures de précision en faisant en même temps des mesures par une méthode d'induction. On voit en effet sans peine qu'en combinant ces deux méthodes et en prenant la moyenne géométrique des résultats, on élimine dans la mesure absolue du champ les erreurs tenant à la mesure du courant. Si l'on étalonne les appareils employés pour cette mesure du courant, on trouve toujours que les deux méthodes conduisent à des résultats qui présentent un désaccord systématique, un peu inférieur à 1/1000^e. Ce désaccord n'a aucune influence sur le résultat de la mesure du champ, mais il a quand même une certaine importance : M. Piccard en conclut (2) qu'il doit y avoir un désaccord systématique de cet ordre entre les définitions de l'ampère : la définition électromagnétique et celle qui est donnée par le volt international et l'ohm international.

Production des champs magnétiques.

Au cours des recherches dont j'ai parlé plus haut, j'avais utilisé successivement plusieurs électro-aimants. J'avais été vivement frappé du gain qu'apportait l'accroissement des dimensions. Par exemple en passant d'un électro-aimant dont les noyaux n'avaient que 7 cm. de diamètre à un électro-aimant où ils avaient 17 cm. 5 de dia-

(1) P. Sève, *Thèse de Paris*, 1911, ou *Annales de Ch. et de Ph.* t. 27, p. 189 ; 1912.

(2) A. Piccard et A. Devaud. *Archives des Sciences physiques et naturelles*, volume 2 ; 1920.

mètre, les biréfringences magnétiques des liquides que nous mesurions devenaient environ dix fois plus grandes et c'est pour cette raison que nos recherches ont pu être poursuivies. Cet avantage des gros instruments n'est pas particulier aux phénomènes magnéto-optiques que nous étudions, Mouton et moi. L'électro-aimant Weiss dont nous nous servions depuis 1909 avait servi aussi en même temps à d'autres recherches dans des directions variées : recherches de MM. Dufour, Croze, Ribaud sur le phénomène de Zeeman, de M. Mauguin sur les cristaux liquides, de M. Wood sur la fluorescence. J'avais remarqué qu'au cours de ces recherches les pièces polaires qui permettaient d'obtenir les champs les plus intenses n'avaient jamais été employées. Si l'on examine de près les recherches diverses où les électro-aimants sont actuellement employés (73), on s'aperçoit, en effet, qu'il faut augmenter non seulement le champ magnétique, mais les *dimensions*, le volume où le champ est réellement utilisable. Qu'il s'agisse des propriétés de la matière pondérable aux diverses températures, des propriétés magnétiques des milieux cristallisés (autre sujet très vaste, où presque tout est à faire), des actions du champ magnétique sur les particules chargées (déviation des rayons électrisés, phénomène de Zeeman, polarisation rotatoire magnétique), on trouve encore, quand on tient compte des nécessités pratiques des expériences, qu'il y a avantage à augmenter les dimensions de l'instrument.

Cela m'a conduit à demander la création à l'Université de Paris d'un gros électro-aimant dont les noyaux auraient un diamètre de un mètre, instrument qui permettrait d'abord d'obtenir les champs que nous savons produire déjà, mais dans des volumes 185 fois plus grands. Mon expérience antérieure me permettrait d'affirmer qu'un tel instrument rendrait d'immenses services à beaucoup de travailleurs.

Le Conseil de la Faculté des Sciences et celui de l'Université de Paris avaient accueilli favorablement cette demande et avaient mis aussitôt en réserve dans ce but une somme de 50.000 francs provenant du Legs Commercay. MM. Weiss et Piccard avaient fait avec grand soin une étude de ce projet. L'Académie des Sciences avait bien voulu s'y intéresser; avant la guerre une Commission de cette Académie s'était réunie pour étudier les conditions dans lesquelles pourrait être réalisé un électro-aimant d'une puissance exceptionnelle.

Dans un article publié en juillet 1914 (75), j'ai résumé l'ensemble de ces études sur la production des champs magnétiques, en examinant successivement les diverses solutions. J'étudiais en particulier les électro-aimants à bobines polaires que MM. Deslandres et Pérot ont imaginés et qui sont intéressants à deux points de vue : par la place donnée aux bobines et par la façon dont circule l'eau de refroidissement. En examinant maintenant la question à nouveau et tenant compte des facteurs par lesquels il faut multiplier les prix des matières premières, de la main-d'œuvre et de l'énergie

électrique, j'arrive aux conclusions suivantes, peu différentes d'ailleurs de celles auxquelles on arrivait avant la guerre :

Pour les expériences nécessitant des champs étendus, pour toutes celles qui exigent de nombreux essais préliminaires ou bien de longues heures de fonctionnement, le gros électro-aimant reste, malgré son prix d'achat élevé, l'appareil le seul pratique. Même si on renonçait aux bobines supplémentaires prévues en 1914, même si on se contentait d'une puissance électrique de l'ordre de 100 kilowatts, il pourrait immédiatement servir à des recherches importantes dont le programme est dès à présent tracé. J'espère que cet électro-aimant sera construit.

D'autre part, si l'on veut des champs très intenses — ce qui serait également très désirable — on ne peut les obtenir qu'avec des appareils sans fer, ou des électro-aimants où le champ direct des bobines joue le rôle le plus important. Ces appareils eux-mêmes sont peu coûteux, mais ils exigent pour leur excitation, une puissance électrique considérable. On ne peut songer actuellement à installer à demeure de tels appareils (nécessitant par exemple 1.500 kilowatts), ailleurs que dans les endroits où l'énergie électrique est très bon marché. J'ai récemment fait construire, avec l'aide de M. Piccard et avec l'appui de la Direction des Inventions, une bobine destinée à des essais de ce genre : ces essais auront lieu au printemps prochain.

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
LISTE DES TRAVAUX PUBLIÉS.....	8
INTRODUCTION	15
CHAPITRE I : <i>Sur la polarisation rotatoire dans les milieux absorbants.</i>	
Dichroïsme circulaire.....	21
Dispersion rotatoire anormale.....	23
Une application possible du dichroïsme circulaire.....	28
CHAPITRE II : <i>Sur la polarisation rotatoire magnétique.</i>	
Dichroïsme circulaire magnétique.....	30
Dispersion rotatoire magnétique anormale des liquides absorbants.....	31
Dispersion rotatoire magnétique dans le cas des raies d'absorption.....	33
CHAPITRE III : <i>Sur le phénomène de Zeeman.</i>	
Le phénomène de Zeeman et l'absorption.....	35
Mesures sur le phénomène de Zeeman.....	36
Rapport de la charge à la masse d'un électron.....	39
Sur les théories du phénomène de Zeeman.....	40
CHAPITRE IV : <i>Sur les objets ultramicroscopiques.</i>	
Ultramicroscope à réflexion totale.....	42
Recherches faites avec l'ultramicroscope.....	44
Etude ultramicroscopique du transport électrique.....	45
Un procédé d'étude des courants variables.....	47
CHAPITRE V : <i>Sur les propriétés magnéto-optiques des colloïdes et des liqueurs mixtes.</i>	
Propriétés magnéto-optiques étudiées perpendiculairement aux lignes de force...	49
Propriétés magnéto-optiques étudiées parallèlement aux lignes de force.....	52
Propriétés des liqueurs mixtes.....	54

CHAPITRE VI : *Sur la biréfringence magnétique des liquides purs.*

L'hypothèse de l'orientation moléculaire.....	58
Variation de la biréfringence avec le champ. Mesure absolue.....	59
Variation avec la longueur d'onde.....	61
Variation avec la température.....	62
Relations avec la constitution chimique.....	64
Etude des mélanges liquides	66
La question des retards absolus.....	67

CHAPITRE VII : *Sur la symétrie moléculaire.*

Comment pourrait-on chercher les éléments de symétrie des molécules?.....	68
Expériences sur les liqueurs mixtes.....	71

CHAPITRE VIII : *Sur l'analyse de la lumière polarisée et sur la sensibilité des appareils d'interférence.*

Lames « quart d'onde » et « demi-onde ».....	74
Dispositifs pour l'analyse de la lumière polarisée elliptiquement.....	76
Interféromètres à pénombres.....	78

CHAPITRE IX : *Sur les réseaux photographiques et sur l'étude des surfaces optiques.*

Réseaux obtenus par photographie de franges.....	80
Sur les ondes stationnaires.....	81
Sur l'étude des surfaces optiques.....	82

CHAPITRE X : *Sur les Radiations.*

Sur la loi de Kirchhoff.....	83
Sur la photométrie chimique et photographique.....	86
Sur la modification des raies spectrales produites par un changement d'intensité... ..	86
Sur l'effet Doppler-Fizeau	87

CHAPITRE XI : *Sur la mesure et sur la production des champs magnétiques.*

Appareil pour la mesure des champs magnétiques.....	89
Production des champs magnétiques.....	90
