

**DISPERSION DE L'EFFET DE KERR  
DE CERTAINES SOLUTIONS COLLOIDALES  
TEMPS DE RELAXATION DU POTENTIEL ÉLECTROCINÉTIQUE**

PAR MM.

J. ERRERA, J.-TH.-G. OVERBEEK et H. SACK

RÉSUMÉ

1° Nous avons mesuré dans un domaine de fréquence, compris entre  $10^3$  et  $6 \cdot 10^7$ , la biréfringence électrique des solutions colloïdales de  $V_2O_5$ , de benzopurpurine, de polystyrol et de parazoxyanisol.

2° Pour le  $V_2O_5$ , la biréfringence augmente avec le champ et tend vers une saturation. Elle augmente également avec la concentration et avec l'âge. La dispersion présente une allure caractéristique qui nous a conduits à diviser l'effet en deux composantes : l'une positive, diminuant rapidement pour une fréquence supérieure à  $10^6$ , et l'autre négative, diminuant en valeur absolue pour des fréquences plus grandes que  $10^4$ .

3° La dispersion du *p. i. s.* (pouvoir inducteur spécifique) des solutions de  $V_2O_5$ , trouvée par l'un de nous, a été confirmée. Nous sommes ainsi amenés à relier la partie négative de la biréfringence aux valeurs élevées du *p. i. s.*

4° La benzopurpurine présente une biréfringence négative qui diminue rapidement pour les fréquences plus grandes que  $10^6$ . La biréfringence de la solution colloïdale de parazoxyanisol est positive et accompagnée d'un dichroïsme notable.

5° Nous avons énuméré et discuté une série d'hypothèses, pour tâcher de rendre compte de l'ensemble des phénomènes observés ; la dispersion pour les fréquences supérieures à  $10^6$  semble pouvoir être expliquée par le temps de relaxation du potentiel électrocinétique.

I. — INTRODUCTION

Les propriétés diélectriques particulières de certaines solutions colloïdales, tel l'anhydride vanadique étudié par l'un de nous <sup>(1)</sup>, nous ont incités à examiner

(1) J. ERRERA, *Journal de Phys.* (6), **3**, 401 (1922), (6), **4**, 225 (1923), (6) **9**, 307 (1928).

un autre phénomène, l'effet de Kerr, qui pourrait fournir des explications supplémentaires pour l'interprétation des faits qui avaient été observés.

Rappelons que pour les solutions de  $V_2O_5$ , le pouvoir inducteur spécifique (*p. i. s.*) est beaucoup plus grand que celui du milieu de dispersion (l'eau). Le *p. i. s.* diminue, lorsque la fréquence du champ augmente. Il augmente avec l'intensité du champ, l'âge de la solution et la concentration.

Le *p. i. s.* et l'effet de Kerr sont tous deux une réaction de la matière au champ électrique appliqué. On peut donc s'attendre à retrouver certains phénomènes caractéristiques par l'étude de l'un ou l'autre phénomène. Différents auteurs ont mesuré l'effet de Kerr dans les milieux colloïdaux à de très basses fréquences ; nous avons cru utile de poursuivre ces recherches aussi bien dans le domaine des hautes que dans celui des basses fréquences.

On sait qu'un liquide placé dans un champ électrique se comporte comme un cristal uniaxe, l'axe étant dans la direction des lignes de force. La lumière qui se propage perpendiculairement au champ appliqué, a une vitesse différente selon qu'elle est polarisée parallèlement ou perpendiculairement au champ. On désigne par  $n_s$  l'indice de réfraction pour un rayon polarisé, dont le vecteur électrique oscille perpendiculairement au champ et par  $n_p$  l'indice d'un rayon, dont le vecteur électrique est parallèle. La différence d'indice  $n_p - n_s$  entre ces deux rayons est donnée par la relation de Kerr

$$n_p - n_s = \lambda BE^2$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde dans le vide de la lumière utilisée, E l'intensité du champ en unités électrostatiques et B une constante caractéristique du corps étudié (constante de Kerr). L'effet de Kerr est positif, quand la lumière dont le vecteur électrique est perpendiculaire au champ se propage plus vite, que la lumière, dont le vecteur électrique est parallèle.

Dans un milieu moléculaire homogène, l'effet de Kerr est provoqué par l'orientation des molécules. Cette orientation est due en partie à l'anisotropie de la polarisabilité électronique (polarisabilité induite), en partie au moment électrique permanent (1).

La partie de l'effet de Kerr, qui est due à l'orientation des moments permanents, devrait disparaître dans le même domaine de fréquences, où le *p. i. s.* diminue (phénomène de dispersion anormale).

RAMAN et SIRKAR (2) ont indiqué que l'effet de Kerr de l'alcool octylique présente une dispersion pour une longueur d'onde de 32 mètres. Le domaine où cette dispersion se produit dépend évidemment de la grandeur des molécules, de la viscosité du milieu et de la température : il se trouve en général à une longueur d'onde en dessous de quelques mètres.

(1) Voir P. DEBYE et H. SACK, *Handbuch der Radiologie*, VI, 2, 179 (Leipzig, 1934).

(2) RAMAN et SIRKAR, *Nature*, 121, 794 (1928). Citons aussi le travail de KITCHIN et MULLER, *Phys. Rev.*, 32, 979 (1928), qui ont trouvé une dispersion de l'effet de Kerr dans des huiles très visqueuses.

Parlons maintenant de l'effet de Kerr dans les milieux à l'état de division colloïdale. Remarquons tout de suite que l'on ne peut pas appliquer simplement les théories moléculaires au domaine colloïdal, toute une série de phénomènes supplémentaires entrant en jeu. Résumons les résultats expérimentaux trouvés par les autres auteurs pour les systèmes dispersés.

Dans quelques systèmes hétérogènes, on observe une biréfringence électrique qui est de l'ordre de 100.000 fois plus forte que celle que l'on mesure dans les liquides homogènes ; on trouve une saturation à des champs de quelques 100 volts/cm. ; la biréfringence suit la variation du champ avec une inertie mesurable, c'est-à-dire qu'il faut un certain temps avant qu'elle n'atteigne sa valeur définitive.

MARSHALL (1) et PROCOPIU (2) ont étudié des suspensions grossières d'argile, de microcristaux, etc.

Dans le domaine de division colloïdale, ce sont surtout les solutions dont les particules sont en forme de bâtonnets, qui présentent une grande biréfringence électrique positive ou négative. On sait en effet que l'orientation de ces bâtonnets, soit par écoulement, soit par un champ électrique ou magnétique, produit une biréfringence. Les principales solutions étudiées sont les hydrosols d'anhydride vanadique, de benzopurpurine et d'hydroxyde ferrique (1-3).

## II. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### 1° Préparations des solutions colloïdales.

Les solutions d'anhydride vanadique ont été préparées d'après la méthode de BILTZ (4), en broyant dans un mortier le métavanadate d'ammonium avec un petit excès d'HCl 3N. Le précipité rouge est lavé et mis en suspension dans de l'eau bidistillée.

On obtient ainsi facilement des solutions ayant une concentration de 2 %.

Les solutions fraîches ne sont pas encore biréfringentes.

Énumérons les différentes solutions que nous avons utilisées :

La solution A avait été conservée à la température ordinaire pendant 100 jours, avant de la diluer pour les mesures.

Pour les autres solutions, nous avons accéléré le vieillissement en chauffant au bain-marie. Nous avons obtenu ainsi :

La solution G qui a été chauffée pendant 8 heures,

La solution H qui a été chauffée pendant 16 heures,

La solution K qui a été chauffée pendant 64 heures.

La solution KD Une partie de la solution K a été dialysée pendant dix jours à travers de la cellophane contre de l'eau distillée et nous avons ainsi obtenu la solution KD.

(1) C.-E. MARSHALL, *Trans. Far. Soc.*, **26**, 173 (1930).

(2) S. PROCOPIU, *Ann. de Phys.* (10), **1**, 213 (1924).

(3) Voir H. FRENDELICH, *Kapillarchemie*, II, 40-54 (Leipzig, 1932), la bibliographie complète.

(4) W. BILTZ, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **37**, 1098 (1904).

La détermination de la concentration des différentes solutions a été faite en évaporant à 90°, jusqu'à siccité un volume mesuré, puis en chauffant pendant quelques minutes au rouge et en supposant que le résidu pesé était du  $V_2O_5$ .

Des mesures de contrôle par titration électrométrique ont confirmé les résultats. La méthode était la suivante <sup>(1)</sup> : dissolution du colloïde dans l'acide sulfurique (5 %) ; réduction par du sel de Mohr en excès et dosage électrométrique par du  $KMnO_4$ ,  $\frac{n}{20}$ , d'abord de l'oxydation  $Fe^{II}-Fe^{III}$  et puis de celle  $V^{IV}-V^{V}$  <sup>(2)</sup>.

Les différentes solutions ont été diluées de façon à obtenir des concentrations comprises entre 0,01 et 0,5 gr. de  $V_2O_5$  par litre. Pendant les premiers jours qui suivent la dilution, les propriétés de ces solutions changent beaucoup et tendent vers un équilibre, parce qu'une partie de l'anhydride vanadique entre en solution moléculaire. C'est pourquoi nos mesures ont été faites entre 10 et 50 jours après la dilution.

La conductivité des solutions H ayant des concentrations de 0,5 ; 0,25 ; 0,1 ; 0,05 ; 0,025 ; 0,01 gr./l. était de 2,5 ; 1,9 ; 1,0 ; 0,6 ; 0,37 ;  $0,2 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

La benzopurpurine (Birsch-Hirschfeld) a été nettoyée par digestion à chaud pendant une heure avec de l'eau bidistillée <sup>(3)</sup>. La concentration de notre solution était de 0,13 gr./l. Sa conductivité était de  $0,26 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

La solution de polystyrène dans le benzène était à 10 %. Le polystyrène s'était formé par polymérisation de styrène pur, à température ordinaire pendant plusieurs années. C'était devenu un liquide très visqueux. Une solution de 0,5 % dans le benzène avait une viscosité 1,425 fois plus forte que celle du benzène (mesuré dans un viscosimètre d'Ostwald. Différence de niveau : 18 cm. Longueur et diamètre du capillaire : 18 et 0,05 cm.). D'après STAUDINGER <sup>(4)</sup>, cette viscosité correspondrait à un poids moléculaire d'environ 30.000.

Les solutions colloïdales de parazoxyanisole ont été préparées en versant 1 cm<sup>3</sup> d'une solution alcoolique saturée moléculaire du produit dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau. La solution est étudiée immédiatement après la préparation, parce qu'elle est peu stable.

2° Dispositif optique (fig. 1). — La lumière d'une petite lampe à incan-

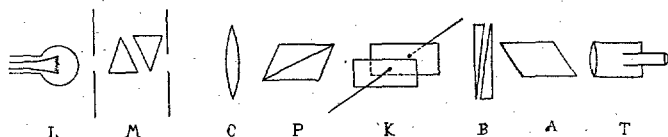


Fig. 1. — Schéma de l'appareil.

descence (L) de 25 watts éclaire la fente d'un monochromateur de Zeiss (M) <sup>(5)</sup>. Pour les mesures de l'anhydride vanadique, nous avons employé la lumière de 5.460 Å. Pour celles de la benzopurpurine, nous avons utilisé une lumière d'environ 7.000 Å.

La lumière monochromatique, rendue parallèle par un collimateur (C),

<sup>(1)</sup> E. MÜLLER et H. JUST, *Z. an. allg. Chem.*, **125**, 155 (1922).

<sup>(2)</sup> Nous tenons à remercier M. H. VOGELS, qui a mis à notre disposition le dispositif de mesure qu'il a construit.

<sup>(3)</sup> H. FREUNDLICH, C. SCHUSTER et H. ZOCHER, *Z. physik. Chem.*, **105**, 119 (1923).

<sup>(4)</sup> H. STAUDINGER, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, Berlin, 1932, p. 56.

<sup>(5)</sup> Nous tenons à remercier le Fonds National de la Recherche Scientifique (Belgique) d'avoir mis cet appareil à notre disposition.

passait par un prisme de Glan-Thomson polariseur (P), puis par la cellule de Kerr (K), ensuite par un compensateur de Babinet (B) et enfin par l'analyseur (prisme de Glan-Thomson A), croisé avec le polariseur. L'observation des franges se faisait au moyen d'un petit télescope (T), mis au point sur le compensateur.

Les plans de polarisation des deux nicols font un angle de  $45^\circ$  avec la direction du champ électrique.

Les différentes cellules de Kerr étaient formées par des cuvettes en verre pyrex, fermées devant et derrière par deux fenêtres parallèles en verre très mince ; leur volume était beaucoup plus grand que le volume soumis au champ. Les deux électrodes parallèles étaient perpendiculaires aux fenêtres. Nous avons employé le plus souvent une cellule avec deux électrodes en platine de  $2 \times 1$  cm., distantes de 0,49 cm. Pour les mesures avec des champs très faibles nous avons employé une cellule avec des électrodes en laiton doré de  $24,85 \times 2$  cm., distantes de 0,55 cm.

Les axes du compensateur de Babinet faisaient un angle de  $45^\circ$  avec les nicols. Dans le télescope, on voyait des traits parallèles noirs, qui correspondaient aux franges d'interférence du compensateur. Lorsqu'on introduit une substance biréfringente convenablement orientée entre les nicols, on observe un déplacement parallèle des franges, qui est proportionnel à la différence de phase provoquée par le milieu biréfringent. Comme on sait, la différence de phase  $\Delta$  est reliée à la différence des indices  $n_p - n_s$  par la relation suivante :

$$\Delta = (n_p - n_s) \frac{l}{\lambda},$$

$l$  étant la longueur des électrodes et  $\lambda$  la longueur d'onde dans le vide de la lumière utilisée.

Le grand avantage de ce type de compensateur est de permettre l'observation simultanée de la biréfringence dans toutes les différentes parties du champ visuel. Lorsque la biréfringence n'est pas homogène, le déplacement des traits noirs n'est pas parallèle ; les courbures des franges épousent les variations de la biréfringence.

Un autre avantage de ce compensateur est d'être très peu sensible à une dépolarisation partielle et au dichroïsme. Or, la biréfringence de l'anhydride vanadique est accompagnée d'un dichroïsme assez fort. La dépolarisation et le dichroïsme rendent les traits noirs moins distincts, mais ne les déplacent pas.

La mesure de  $\Delta$  se fait en déplaçant par un mouvement micrométrique un des coins du quartz du compensateur, jusqu'à ce qu'une des franges (de préférence la frange pour laquelle la différence de phase était égale à 0) revient à l'endroit où elle était avant qu'on ait appliqué le champ à la cellule de Kerr. L'appareil permet encore de distinguer une différence de phase de  $1/250 \lambda$ .

**3° Dispositif électrique.** — Pour les mesures à basses fréquences (730-17.600 périodes) nous avons utilisé un émetteur de faible puissance (env.  $1/2$  watt) suivi d'un amplificateur, permettant d'atteindre une puissance de dix watts. La tension était réglée en variant par un potentiomètre la tension oscillante à l'entrée de l'amplificateur. Le couplage de la cellule de Kerr avec l'amplifica-

teur se faisait par une grande capacité, pour éviter le passage du courant continu de l'amplificateur.

Pour les mesures de hautes fréquences ( $1,5 \times 10^5$  —  $1,2 \times 10^7$  périodes), nous avons utilisé un émetteur qui donnait directement l'énergie nécessaire (10 watts). La cellule de Kerr était couplée par induction avec le circuit oscillant. La tension à la cellule était réglée en changeant le couplage. Pour ces deux domaines de fréquences, le courant passant dans la cellule était mesuré par un milliampèremètre pour haute fréquence et la différence de potentiel était lue soit sur un voltmètre électrostatique de précision, soit sur un électromètre bifilaire.

Les longueurs d'onde ont été contrôlées par un fréquencemètre de Campbell pour les basses fréquences et par différents ondemètres pour les hautes fréquences. Aux hautes fréquences, il n'y avait pas d'harmoniques ; aux basses fréquences, il y avait des harmoniques de faible intensité.

A toute haute fréquence ( $6 \times 10^7$  pér.) une lampe Philips spéciale (TA 500 K) donnait directement l'énergie nécessaire. Le couplage se faisait par induction au moyen d'un système de Lecher.

A cette fréquence, les mesures de tension avec des instruments usuels ne sont plus possibles. Nous avons déterminé la tension de façon semi-quantitative par l'échauffement d'un électrolyte soumis au champ à mesurer et contenu dans un petit récipient en pyrex terminé par un tube capillaire et qui forme donc une sorte de thermomètre.

Des mesures directes de l'échauffement des solutions colloïdales dans la cellule de Kerr ont montré que les valeurs des tensions, que nous avons adoptées, sont certainement des valeurs minima, ce qui, comme nous le verrons dans la suite, nous intéresse surtout.

La fréquence a été déterminée par un deuxième système de Lecher.

**4<sup>o</sup> Description de la technique des mesures de l'effet de Kerr.** — En appliquant la tension sur la cellule de Kerr, les traits noirs du compensateur se déplacent avec une vitesse mesurable et ils n'atteignent une position d'équilibre qu'après quelques secondes. Les traits conservent leur largeur initiale. On voit souvent que le déplacement est accompagné d'une déformation : quand les traits noirs sont horizontaux et les électrodes verticales, les traits se déplacent plus fortement au milieu du champ et moins près des électrodes ; dans certains cas, les traits se déplacent d'abord dans toute leur longueur, mais après quelques secondes les côtés redescendent. Quand cette déformation est grande, il peut arriver que les traits noirs ne sont plus visibles qu'au milieu du champ visuel. Lorsque l'on tourne tout l'appareil de  $90^\circ$  (les électrodes sont alors horizontales et les traits du compensateur verticaux) la déformation n'est plus symétrique, mais comme elle prend plus de temps pour se former, les mesures sont plus faciles. En outre, on voit dans ce cas clairement des inhomogénéités dans l'image directe (sans compensateur), qui sont causées par les courants de convection

dans le liquide. On retrouve ces inhomogénéités aux mêmes endroits que ceux où l'on observe la plus grande déformation des traits noirs <sup>(1)</sup>.

Lorsque ces déformations se produisaient, nous avons considéré comme déplacement dû à l'effet de Kerr le maximum atteint dans le cas où les électrodes étaient verticales, et le déplacement avant que la déformation ne commence, lorsque les électrodes étaient horizontales.

L'intensité de la déformation augmente avec l'âge, la concentration des solutions et l'intensité du champ.

Si nous étudions l'influence de la fréquence sur cette déformation, nous voyons qu'elle passe par un minimum à une fréquence d'environ  $10^6$ .

Nous reviendrons sur ces différents points dans la discussion des résultats.

Le temps nécessaire pour atteindre le maximum était de 1/10 à 10 secondes et était d'autant plus grand que la solution était plus âgée et que la tension était plus petite.

Après interruption du champ, les traits noirs reviennent à leur position initiale, en quelques secondes, sauf dans le cas des solutions très biréfringentes (vieilles et concentrées) où une partie du déplacement et de la déformation peut subsister pendant des heures.

Pour la benzopurpurine, qui avait une conductivité électrique moins grande, les traits se déplacent, mais ne se déforment pas. La solution présente un dichroïsme qu'il faut compenser en tournant l'analyseur d'environ  $5^\circ$  pour un  $\Delta$  de  $0,16 \lambda$ .

Pour la solution de paraxoanisol, le dichroïsme était plus prononcé ; il était même impossible de mesurer la faible biréfringence sans la compenser. L'analyseur devait être tourné d'environ  $25^\circ$  pour un  $\Delta$  de l'ordre de  $0,05 \lambda$ .

Le passage du courant ne semble pas avoir une grande influence sur nos solutions colloïdales. Ce n'est qu'après une très longue série de mesures sur un même liquide, que nous avons trouvé que l'effet de Kerr diminuait de quelques %. Si on laisse refroidir la solution, on retrouve la valeur initiale. On a donc l'impression que, pour les faibles concentrations étudiées, l'influence du courant se ramène à une élévation de température.

Les mesures ont toujours été contrôlées en mesurant avant et après une série de mesures, l'effet de Kerr pour une même longueur d'onde et une même tension.

**5° Contrôle de l'homogénéité du champ.** — Pour nous rendre compte si le champ était bien homogène dans les solutions de  $V_2O_5$ , nous avons placé une sonde (fil de Pt de 0,4 mm. de diamètre) entre deux électrodes dorées ( $4,9 \times 2$  cm., distantes de 1,35 cm.) et nous avons mesuré la différence de poten-

(1) H. HOYER et L. PUNGS, *Phys. Z.*, **33**, 531 (1932), ont étudié les inhomogénéités, que l'on observe près des électrodes dans des mesures de l'effet de Kerr à haute fréquence dans les liquides purs. Leur explication ne peut s'appliquer sans modifications à nos expériences, parce que dans nos solutions colloïdales la biréfringence par écoulement joue aussi un rôle. Cependant, en dernière analyse la cause est la même ; c'est un effet thermique.

tiel entre la sonde et l'une des électrodes, comme fonction de leur distance, à des fréquences entre 50 et 6.000 périodes et des champs de 18 à 50 volts/cm. appliqués aux électrodes. La différence de potentiel entre les deux électrodes dorées était mesurée par le voltmètre électrostatique, dont nous avons parlé plus haut. La différence de potentiel entre la sonde et l'une des électrodes était mesurée par un électromètre de Lindemann en montage idiostatique. L'électromètre avait été étalonné à 50 périodes.

A 50 périodes, on trouve une légère déformation du champ, près des électrodes. Entre 3.000 et 6.000 périodes, le champ semble être bien linéaire et les valeurs mesurées et calculées sont suffisamment concordantes. Le petit écart trouvé près de l'électrode peut être dû à l'épaisseur du fil de Pt. Les mesures données dans la figure 2 ont été faites avec la solution G (conc. 0,1 gr./l.).

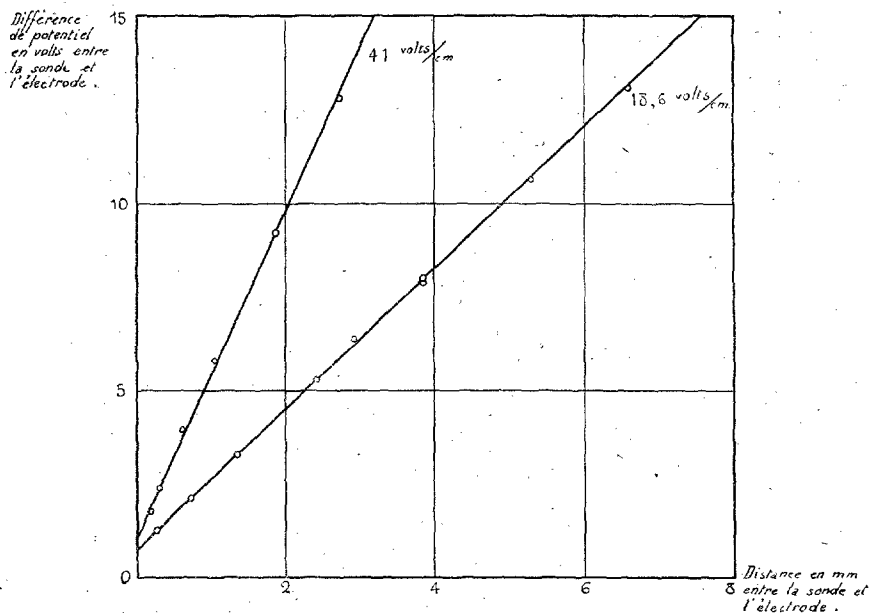


Fig. 2. — Mesures de contrôle du champ (solution G) à 3.840 périodes.

6° **Résultats expérimentaux :** a) *Effet de Kerr.* — Dans les graphiques qui vont suivre, le champ alternatif efficace provoquant la biréfringence est calculé en divisant la tension totale indiquée au voltmètre par la distance entre les électrodes.

La biréfringence est donnée par la différence de phase exprimée en longueurs d'onde, divisée par la longueur des électrodes. On n'a pas tenu compte des corrections à apporter par suite du champ à l'extérieur du parallépipède formé par les électrodes. Pour justifier cette approximation, on peut dire que nos mesures sont essentiellement comparatives et que nous avons utilisé une même cellule pour chaque série de mesures.



$V_2O_5$ . — Les figures 3 et 4 nous donnent un *aperçu général* de la dépendance de l'effet de Kerr de l'intensité du champ et de la fréquence pour deux solutions de même concentration, mais de préparation différente.

On voit (en plus de l'influence nette du mode de préparation) que l'effet

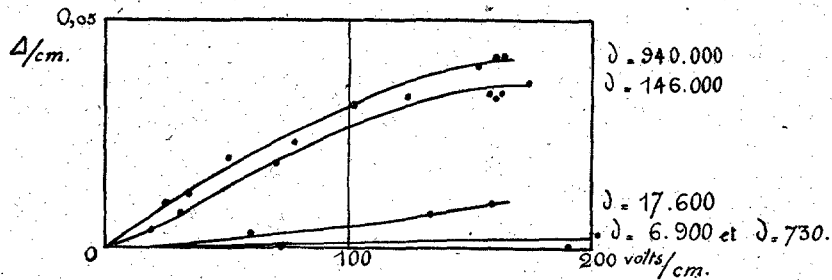


Fig. 3. — L'effet de Kerr à différentes fréquences (solution A, 0,1 ‰).

de Kerr est positif et a une valeur très élevée, comme nous l'avons déjà dit dans l'introduction.

Occupons-nous d'abord de l'influence de l'intensité du champ appliqué.

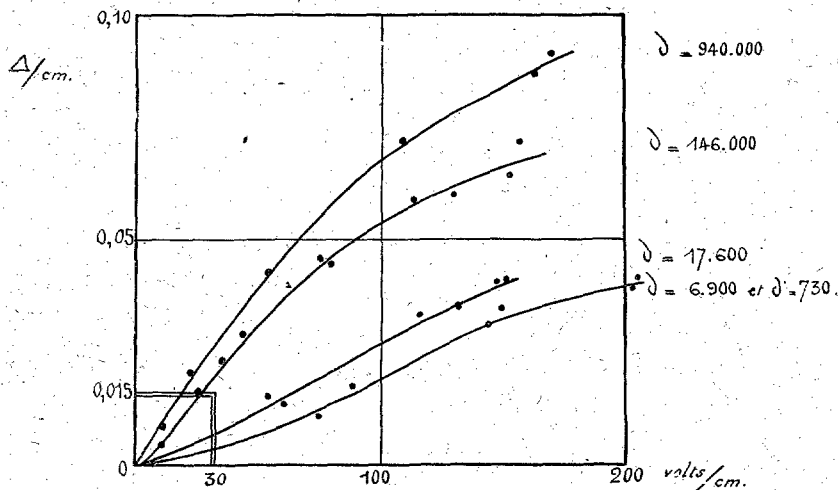


Fig. 4. — L'effet de Kerr à différentes fréquences (solution G, 0,1 ‰).

L'effet n'est pas quadratique, comme pour les liquides moléculaires. Cependant pour des champs faibles, nous devons nous attendre à un effet quadratique.

En effet, la figure 5 nous montre, avec une cellule différente, qui permet des mesures avec des champs plus faibles, que la courbe expérimentale se rapproche fortement de celle calculée d'après la loi de Kerr (courbe pointillée). Pour ces champs faibles, il est donc possible de calculer la constante de Kerr (B) ;

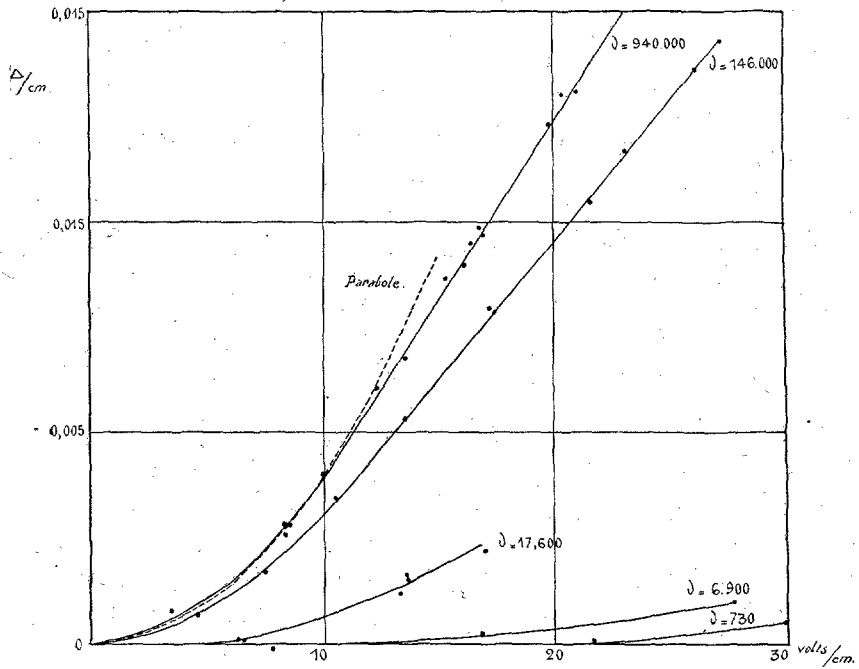


Fig. 5. — L'effet de Kerr pour des champs faibles (solution G, 0,1 ‰).

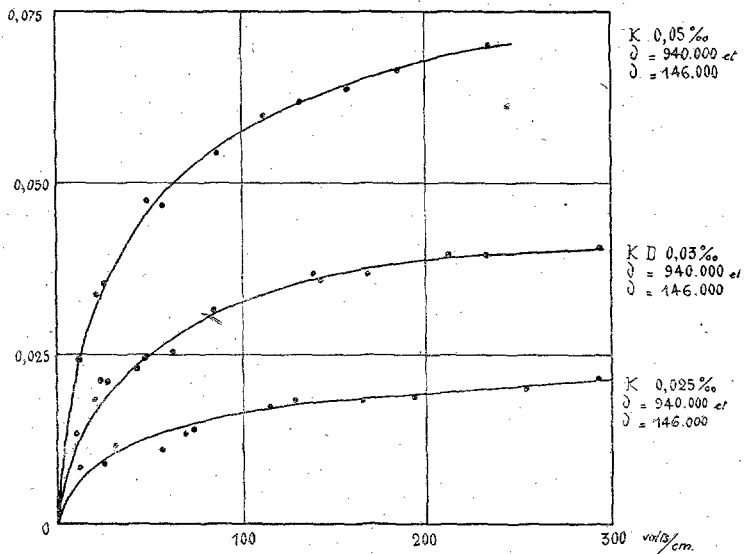


Fig. 6. — Saturation de l'effet de Kerr dans des solutions âgées et diluées.

ainsi pour la solution G (ayant une concentration de 0,1 gr./l.) pour une fréquence de  $9,4 \times 10^5$ , B vaut 3,6 (pour le nitrobenzène B vaut  $3,8 \times 10^{-5}$ ).

Pour les champs intenses, il semble ressortir des figures 3 et 4 que l'effet tend vers une saturation. Mais les champs intenses ont comme conséquence une élévation de température, qui augmente les difficultés de mesure.

C'est pourquoi nous avons étudié cette question dans des solutions plus diluées, qui donnent, elles, nettement une *saturation*, comme le montre la figure 6.

Les figures 3, 4 et 5 montrent qu'il y a une *influence* très nette de la *fréquence*.

En partant des mesures du *p. i. s.*, qui comme on le sait, ont montré une di-

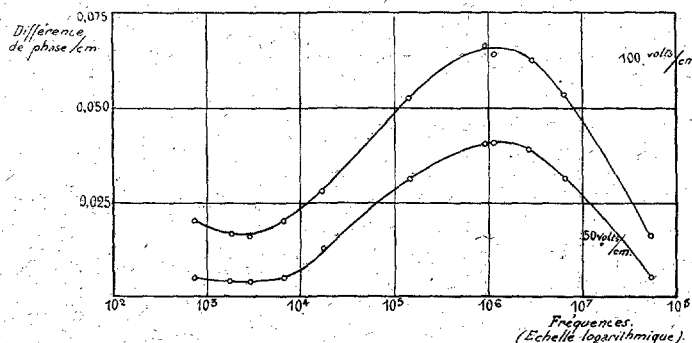


Fig. 7. — Biréfringence de la solution G (0,1 ‰) comme fonction de la fréquence du champ appliqué à des tensions différentes.

minution rapide du *p. i. s.* en augmentant la fréquence de  $10^4$  à  $10^6$  environ, on aurait pu s'attendre à trouver une dépendance analogue de l'effet de Kerr dans ce domaine. La figure 7 nous montre, par contre, l'allure de la *dispersion* de l'effet de Kerr.

Nous voyons qu'aux basses fréquences (jusqu'à  $10^4$  environ), la biréfringence semble presque constante, en présentant cependant un minimum vers 3·000 périodes. De  $10^4$  à  $10^6$  périodes, la biréfringence augmente fortement. De  $10^6$  périodes à  $6 \times 10^7$  périodes, nous assistons à une diminution très rapide de la biréfringence.

L'âge de la solution comme dans toutes les études faites avec l'anhydride vanadique a attiré notre attention et a une grande influence.

La figure 8 nous montre pour une seule fréquence et une même concentration, l'augmentation de la biréfringence avec l'âge de la solution. Nous voyons également l'effet de la *dialyse* ; à même concentration totale une solution dialysée et de même âge montre une biréfringence beaucoup plus grande qu'une solution non dialysée.

Enfin, les figures 9, 10 et 11 nous montrent l'*influence de la concentration*. Dans les figures 9 et 10, nous avons choisi comme paramètre la concentration, tandis que la figure 11 nous donne les mêmes résultats avec comme paramètre

dance n'est pas linéaire. Les courbes ont la même allure que la variation du *p. i. s.* avec la concentration. Notons en passant que la précision de nos mesures est optimale pour une concentration de 0,1 gr./l.

En discutant l'influence de la concentration, on ne doit pas oublier que ce

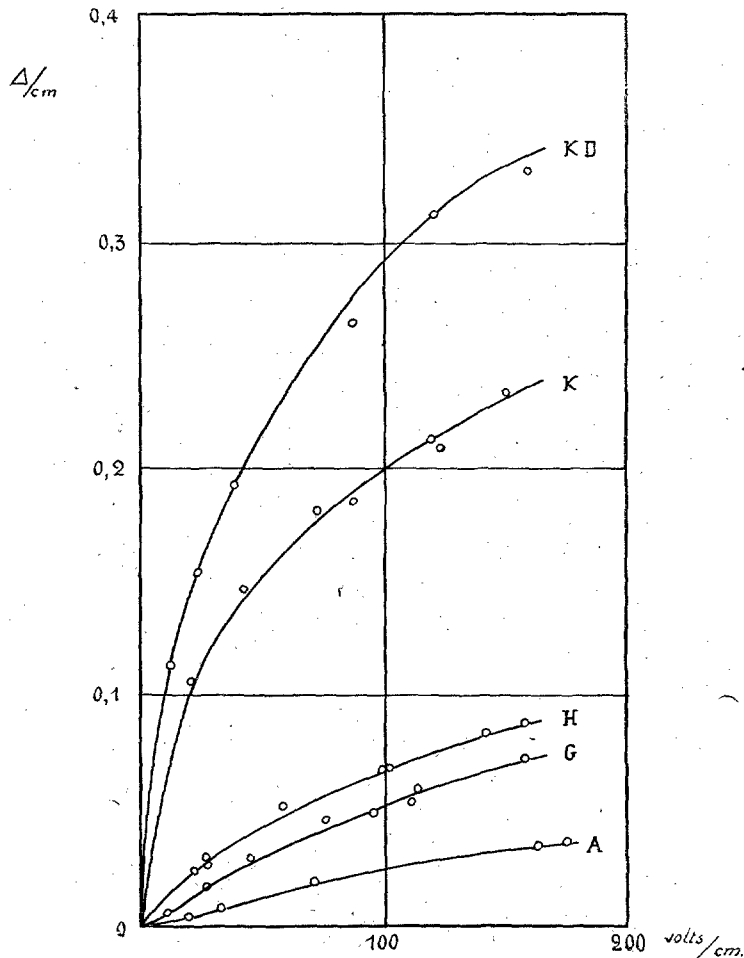


Fig. 8. — L'effet de Kerr à 146.000 périodes des solutions ayant une concentration de 0,1 ‰ mais d'âges différents.

sont seulement les particules de  $V_2O_5$  à l'état colloïdal, qui sont la cause de la biréfringence. En effet, nos mesures sur des *ultrafiltrats* amenés à même con-

déterminé la concentration de l'ultrafiltrat par la méthode électrométrique décrite précédemment.

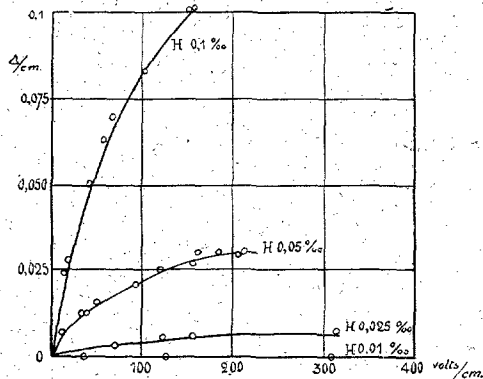


Fig. 9. L'effet de Kerr à 940.000 périodes des solutions H à différentes concentrations.

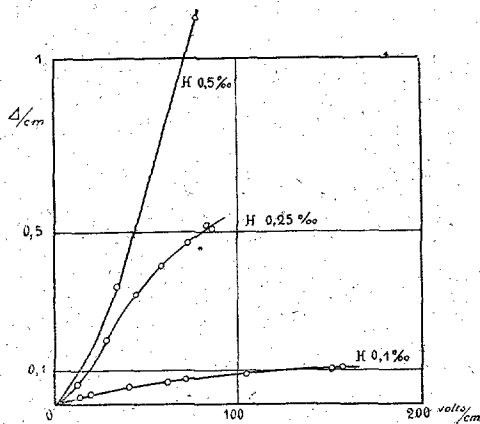


Fig. 10.

Le tableau suivant nous donne pour 3 solutions différentes le résultat de ces mesures.

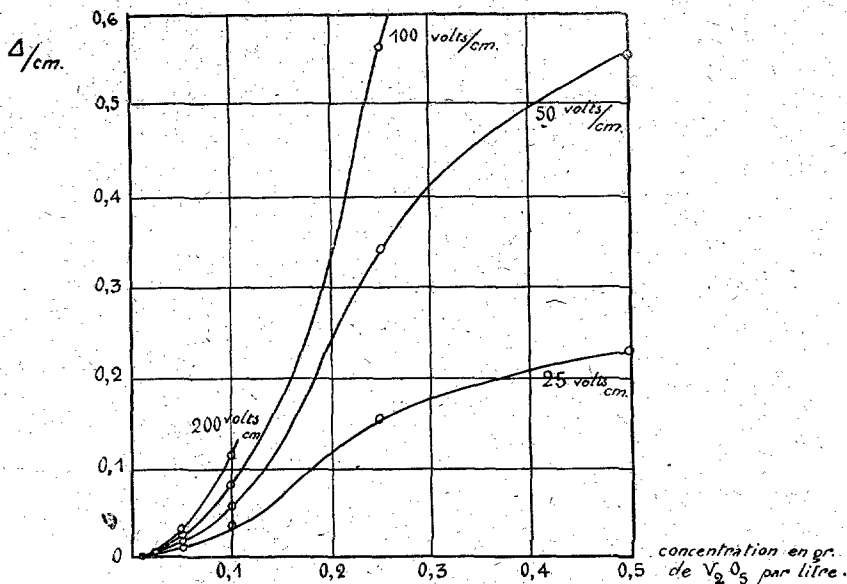


Fig. 11. — Biréfringence des solutions H à différentes tensions comme fonction de la concentration.

Concentration totale	Concentration de l'ultrafiltrat	Concentration de la partie colloïdale	Δ/cm à 17 volt/cm 1,07 × 10 <sup>6</sup> périodes
0,051 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,051 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	< 0,005 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,003 <sup>5</sup>
0,104 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,083 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,021 ± 0,005 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,012
0,245 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,169 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,076 ± 0,005 <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	0,050

Nous voyons que pour ces faibles concentrations, l'effet de Kerr est plus sensible que l'analyse chimique, puisque la solution la plus diluée nous donne à l'analyse chimique la même concentration que son ultrafiltrat, tandis que l'effet de Kerr de cette solution (comme nous montre la figure 9, courbe H 0,05 ‰) est déjà très appréciable.

On voit de plus que pour ce domaine de concentration, la partie dissoute à l'état moléculaire augmente avec la concentration totale <sup>(1)</sup>.

Si l'on tient compte de cette correction due au  $V_2O_5$  à l'état moléculaire, on voit que la biréfringence dépend de la concentration de la partie colloïdale de façon à peu près linéaire.

**Benzopurpurine.** — La solution que nous avons utilisée présentait une biréfringence négative. L'influence de l'intensité du champ est la même que dans le cas de l'anhydride vanadique et semble tendre vers une saturation.

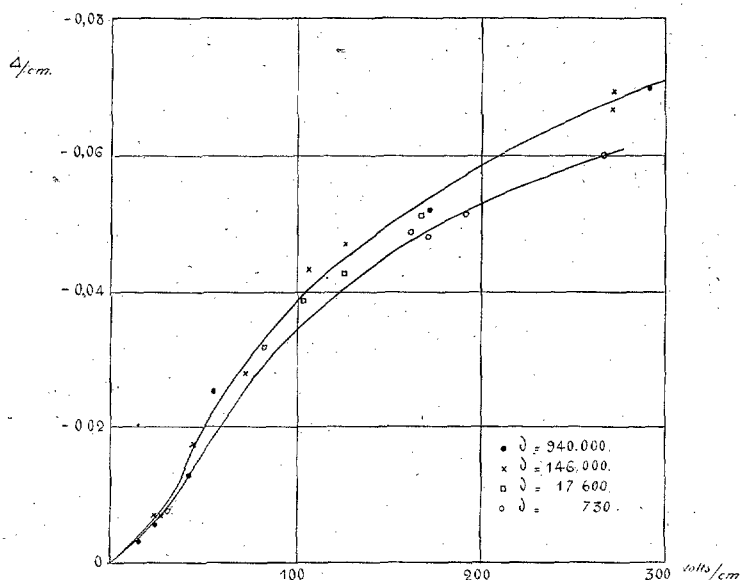


Fig. 12. — L'effet de Kerr négatif d'une solution de benzopurpurine (conc. 0,129 ‰).

L'étude de la dispersion nous intéressait particulièrement, vu les résultats inattendus obtenus pour le  $V_2O_5$ . Les valeurs se trouvent dans les figures 12 et 13 ; et avec les fréquences en abscisses dans la figure 14.

On voit que lorsque la fréquence dépasse  $10^8$  la biréfringence diminue et change même de signe <sup>(2)</sup>.

(1) Rappelons que H. GESSNER, *Koll. Beih.*, 19, 1 (1924) et G. VAN DER LEE, *Diss.*, Delft (1926), qui ont travaillé avec des solutions plus concentrées de 0,5 à 20 gr./l, trouvent une solubilité moléculaire de l'ordre de 0,1 gr./l.

(2) Rappelons comme nous l'avons dit pour l'anhydride vanadique que nous n'avons qu'une mesure à  $6 \times 10^7$  périodes et que la précision en est moins grande qu'aux autres fréquences.

Remarquons enfin, qu'il semble y avoir un léger maximum de l'effet vers  $10^5$  périodes.

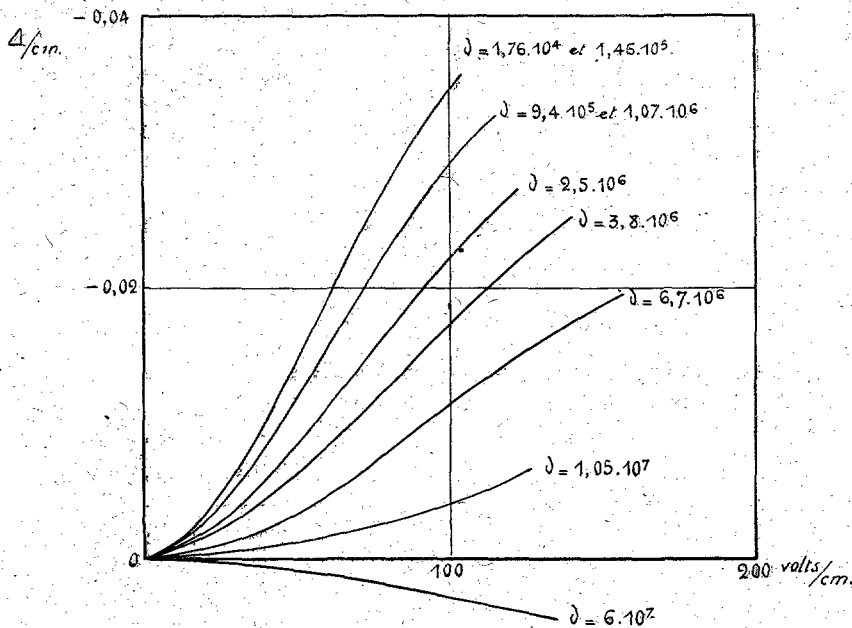


Fig. 13. — L'effet de Kerr de la solution de benzopurpurine aux grandes fréquences (Mesuré dans une autre cellule que les courbes de la figure 12).

**Parazoxyanisol.** — La solution présente une biréfringence positive ayant son maximum dans le bleu et son minimum dans le rouge. Pour un  $\nu$  de  $1,7 \cdot 10^4$ ,

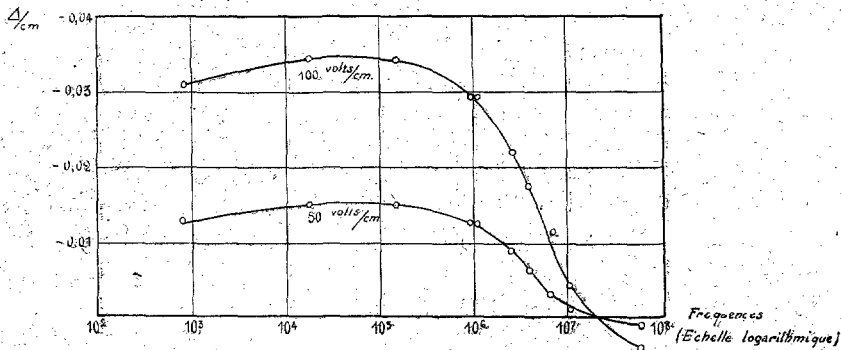


Fig. 14. — Biréfringence de la solution de benzopurpurine comme fonction de la fréquence du champ appliqué.

$\Delta/c.m.$  valait, pour une lumière de  $5,500 \text{ \AA}$ ,  $0,01 \lambda$  pour un champ de  $100 \text{ V/cm}$ . L'allure de la dispersion est semblable en valeur absolue à celle de la benzopurpurine : la biréfringence diminue pour les fréquences supérieures à  $10^6$  environ.

**Polystyrol.** — La solution de polystyrol dans le benzène n'a pas donné avec un champ de 1.500 volts/cm. à des fréquences de  $1,5 \times 10^5$  et 730 périodes, une biréfringence mesurable. Elle est donc inférieure à  $1/250 \lambda/cm$ .

b) *Mesures de p. i. s.* — Nous avons mesuré les *p. i. s.* de différentes solutions d'anhydride vanadique et de benzopurpurine, par la méthode du pont. Les mesures ont été faites à  $8,4 \times 10^5$  et à  $1,5 \times 10^5$  périodes avec des champs de l'ordre de 40 volts/cm. Le *p. i. s.* de l'eau a été posé comme valant 81.

Les résultats sont comparables à ceux obtenus antérieurement par l'un de nous.

La solution de benzopurpurine avait le même *p. i. s.* (à 1 % près) que l'eau.

Tableau des constantes diélectriques

Solution	<i>p. i. s.</i> à	
	$8,4 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$
H 0,25 gr/l. ....	102	270
H 0,1 » .....	91	124
H 0,05 » .....	83,5	95
H 0,025 » .....	81	81
H 0,01 » .....	81	81
G 0,1 » .....	87,5	113
Benzopurpurine 0,129 gr/l. ....	81,7	82

### III. — DISCUSSION DES RÉSULTATS

Disons d'abord quelques mots sur la *déformation des franges*, observée pendant les expériences <sup>(1)</sup>. Pour une conductivité de  $10^{-4} \Omega^{-1} cm^{-1}$  et un champ de 100 volts/cm., on calcule un dégagement d'un  $1/4$  calorie par seconde par  $cm^3$  de liquide contenu entre les électrodes. Il se forme donc après peu de temps un gradient de température considérable et le liquide entre les électrodes commence à monter. (Nous parlons du cas où les électrodes sont verticales). En montant, le liquide rencontre une résistance de frottement, de sorte qu'un gradient de vitesse se forme, qui est le plus grand près des électrodes. Les particules de  $V_2O_5$  essayeront de s'orienter dans la direction du courant de convection. Nous savons d'après les expériences de FREUNDLICH <sup>(2)</sup>, que cette orientation donne lieu à une biréfringence positive par rapport à la direction du courant de liquide, donc négative par rapport au champ électrique. Maintenant, l'effet de Kerr proprement dit donne une biréfringence positive par rap-

<sup>(1)</sup> Voir aussi page 687.

<sup>(2)</sup> H. FREUNDLICH, F. STAPELFELD et H. ZOCHER, *Zs. phys. Ch.*, **114**, 161 (1925).



port à la direction du champ. La superposition de ces deux effets peut expliquer la déformation que nous avons observée. En effet, au milieu de la cellule où le gradient de vitesse est petit, nous trouvons une valeur de la biréfringence due à l'effet de Kerr lui-même. La biréfringence diminue vers les électrodes à cause de l'orientation inverse provoquée par le courant de convection. Il est évident aussi qu'en mettant les électrodes horizontales, la déformation commence plus tard, parce que dans ce cas le liquide « ne sait pas où il doit aller » et a besoin d'une plus grande différence de température pour se mettre en mouvement.

Le fait que la déformation est plus grande pour les grandes et les très petites longueurs d'onde s'explique parce que pour ces longueurs d'onde l'orientation par effet de Kerr est plus faible, tandis que l'échauffement, et donc l'orientation inverse est la même pour toutes les longueurs d'onde.

La conductivité plus petite de la benzopurpurine explique l'absence de déformation observée.

Passons maintenant à la *discussion de l'effet de Kerr* lui-même. Nous avons espéré éclaircir la théorie, et de l'effet de Kerr et du *p. i. s.* des colloïdes, en faisant des mesures de biréfringence à haute fréquence et en utilisant pour l'étude de ces deux effets le même échantillon. Il faut le dire dès le début, il ne nous est pas encore possible de donner une théorie tout à fait quantitative. Cependant, nous croyons utile d'énumérer systématiquement quelques hypothèses et de les discuter.

Commençons par donner *les opinions, que nous avons trouvées dans la littérature.*

Les autres auteurs qui se sont occupés de cette question ont surtout indiqué trois effets qui peuvent produire une orientation de petites particules dans un champ électrique (1).

1° Un corps isotrope mais non sphérique, ayant un *p. i. s.* différent de celui du milieu de dispersion s'oriente avec sa plus grande dimension dans la direction du champ appliqué (effet de forme).

2° Un corps anisotrope même sphérique s'oriente dans le champ de telle sorte que son *p. i. s.* le plus grand soit parallèle au champ.

3° KRUYT considère que la cataphorèse explique l'orientation des colloïdes.

La biréfringence observée s'explique alors, soit par une anisotropie de la polarisabilité de particules orientées, soit par la biréfringence provoquée par la forme (*Stäbchendoppelbrechung*) ; en général, par une combinaison de ces deux phénomènes. Pour le  $V_2O_5$  il semble d'après FREUNDLICH que l'anisotropie propre prévaut, ce qui est en concordance avec nos résultats.

Pour ce qui regarde une théorie essayant d'expliquer le *p. i. s.* élevé de certaines solutions colloïdales, citons celle de BIKERMAN (2). Nous y reviendrons plus loin.

(1) C.-E. MARSHALL, *Trans. Far. Soc.*, **26**, 173 (1930) ; S. PROCOPIU, *Ann. de Physique* (10), **1**, 213 (1924) ; H.-R. KRUYT, *Koll. Z.*, **19**, 161 (1916).

(2) J. BIKERMAN, *Phys. Z.*, **27**, 769 (1926) et *Journ. de Ch. phys.*, **32**, 285 (1935).

Le fait expérimental dont nous devons tenir compte pour tenter d'expliquer nos résultats est que les particules colloïdales sont responsables et de l'effet de Kerr et de l'exaltation du *p. i. s.* Mais alors une difficulté apparaît tout de suite. En effet, on sait que pour le  $V_2O_5$  l'augmentation rapide du *p. i. s.* ne commence qu'à des fréquences inférieures à  $10^6$  et passe par un léger maximum entre  $10^3$  et  $10^4$ . Aux fréquences plus grandes que  $10^6$ , pour les concentrations étudiées, le *p. i. s.* ne diffère presque plus de celui du solvant pur (V. schéma, fig. 15).

Pour la benzopurpurine, à toutes fréquences, le *p. i. s.* est le même que celui du solvant.

En se basant sur ce que nous venons de dire de la dispersion du *p. i. s.* du  $V_2O_5$ , on pourrait s'attendre pour ces solutions à une grande biréfringence aux basses fréquences qui tendrait à diminuer lorsque la fréquence augmente. Or, nos mesures montrent que la dispersion de la biréfringence du  $V_2O_5$  a une allure opposée : elle est maximum aux fréquences de l'ordre de  $10^6$  et diminue lorsque la fréquence diminue. Remarquons qu'il y a un léger minimum de la biréfringence au même endroit où le *p. i. s.* présente un maximum.

Nos mesures montrent également que, lorsque la fréquence dépasse  $10^6$ , la biréfringence tend à s'annuler aussi bien pour le  $V_2O_5$  que pour le paraxy-anisol et la benzopurpurine. Pour ce dernier corps elle change même de signe. Dans cette région, les *p. i. s.* sont presque les mêmes que celui du solvant. En somme, nous avons trouvé pour les solutions colloïdales étudiées deux ou même trois zones de dispersion et ceci permet déjà de prédire que les phénomènes sont complexes.

La première zone de dispersion à très basse fréquence (v. p. 686) correspondant à des temps de l'ordre de 1/10 à 10 secondes peut représenter le temps nécessaire aux particules colloïdales pour s'orienter et serait analogue à ce que l'on observe pour certains liquides moléculaires à des fréquences de l'ordre de  $10^{10}$ .

La dispersion à toute haute fréquence se produit pour les trois solutions étudiées et est caractérisée par une décroissance rapide de la valeur absolue de la biréfringence. Elle peut s'expliquer par une dispersion de l'anisotropie de la polarisabilité des particules. (Rappelons <sup>(1)</sup> que la polarisabilité ( $\gamma$ ) est le facteur de proportionnalité entre le moment induit moyen  $\vec{m}$  et le champ électrique agissant sur la particule  $\vec{m} = \gamma \vec{R}$ ; l'anisotropie des  $\gamma$  a comme conséquence les valeurs des indices  $n_s$  et  $n_p$ .) Mais s'agit-il d'une polarisabilité électronique ( $\gamma_e$ ) seulement, comme dans le cas d'une molécule ? Le fait que la biréfringence de la benzopurpurine est négative nous permet de répondre non, puisque nous savons que la biréfringence, lorsqu'il n'y a qu'un effet électronique, doit toujours être positive. De plus, si on fait les calculs, en admettant pour les valeurs des polarisabilités des particules colloïdales celles basées sur les valeurs moléculaires en tenant compte du poids moléculaire moyen des particules, on arrive à une valeur de la biréfringence plus petite que celle trouvée expérimentalement.

(1) Voir, par exemple, J. ERRERA, *Actualités scientifiques et industrielles*, vol. 220, 1935.

Nous devons donc chercher une autre origine de la polarisabilité et nous allons parler de celle de la couche double qui entoure les particules colloïdales. On sait, en effet, que l'on considère que les particules des hydrosols sont entourées d'une atmosphère ionique, certains ions étant attachés aux particules et d'autres les entourant plus ou moins librement, ce qui donne naissance aux potentiels thermodynamiques ( $\varepsilon$ ) et électrocinétiques ( $\zeta$ ) ; ce dernier est responsable, entre autres, de l'électrophorèse et de la stabilité du colloïde. Sous l'influence d'un champ électrique extérieur la couche double à laquelle correspond le potentiel  $\zeta$  sera déformé ( $\vec{m} = \gamma \zeta \vec{R}$ ). Cette déformation est anisotrope, d'où une anisotropie de la polarisabilité, avec sa plus grande valeur dans la direction du grand axe  $a$  du bâtonnet. Puisque pour la benzopurpurine, l'effet de Kerr est négatif l'axe de la plus grande polarisabilité de la couche double et donc l'axe  $a$  du bâtonnet doivent être perpendiculaires au grand axe de polarisabilité électronique, pour les deux autres hydrosols ayant un effet de Kerr positif, ils sont parallèles, ce qui est confirmé par les expériences fondamentales d'écoulement de FREUNDLICH et de KRUYT.

Ici il faut que nous citions les calculs de BIKERMAN (1) que l'on peut, nous semble-t-il, appliquer au cas qui nous occupe. Il tient compte en essayant de calculer le *p. i. s.* élevé des solutions de  $V_2O_5$  de l'existence du potentiel  $\zeta$ . Il déduit des formules qui n'expliquent pas la grandeur envisagée, mais que nous pouvons utiliser de la manière suivante : en effet, en se basant sur elles on obtient pour la polarisabilité de la couche double des valeurs raisonnables ( $\sim 10^{-14}$  cm<sup>3</sup>). BIKERMAN évalue aussi le temps nécessaire à l'établissement de la déformation de la couche double ; le temps qu'il trouve est de l'ordre de moins de  $10^{-8}$  secondes ; du point de vue de la dispersion aussi l'image qu'il se fait est par conséquent en accord avec nos mesures. Lorsque la fréquence devient trop grande, la déformation et la biréfringence qui lui est due ne peuvent plus se produire. A ces hautes fréquences il n'y a plus que l'anisotropie de la polarisabilité électronique qui est capable de provoquer la biréfringence. Et ceci peut expliquer la valeur positive trouvée à toute haute fréquence pour la benzopurpurine, puisque la théorie de l'effet de Kerr ne permet qu'une biréfringence positive lorsque la polarisabilité électronique agit seule. Rappelons qu'un temps de relaxation d'une couche double a été introduit par DEBYE (2) dans le cas des électrolytes moléculaires et confirmé expérimentalement (3).

En discutant la zone de dispersion intermédiaire trouvée pour le  $V_2O_5$  nous verrons, cependant, que l'on peut formuler des objections contre cette interprétation consistant à considérer la zone de dispersion trouvée à toute haute fréquence comme due au temps de relaxation du potentiel électrocinétique.

Pour expliquer la zone de dispersion intermédiaire ( $\nu = 10^4 - 10^6$ ) trouvée seulement pour le  $V_2O_5$ , il faut tenir compte de la valeur élevée du *p. i. s.* de cet

(1) J. BIKERMAN, *loc. cit.*

(2) P. DEBYE et H. FALKENHAGEN, *Phys. Zs.*, **29**, 401 (1928).

(3) H. SACK et coll., *Phys. Zs.*, **31**, 3545, 1930, et d'autres.

hydrosol et du fait que la dispersion de ce *p. i. s.* a une allure opposée à celle de la biréfringence.

Ceci nous amène à supposer que la biréfringence du  $V_2O_5$  est composée de deux parties : l'une positive et constante pour les fréquences plus basses que  $10^6$ , et l'autre négative, variable pour ce même domaine de fréquence et en rapport avec l'exaltation du *p. i. s.* Le schéma ci-dessous représente cette hypothèse (fig. 15).

Nous allons d'abord nous demander comment, en principe, on peut expli-

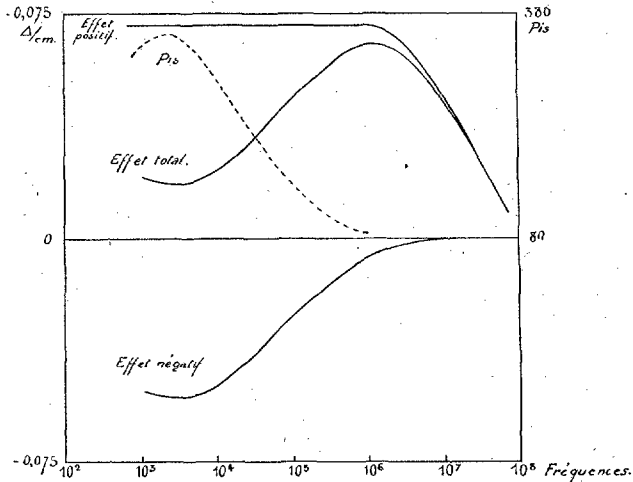


Fig. 15. — Schéma de la division de l'effet de Kerr de  $V_2O_5$  en deux parties.

quer cette *partie négative* de la biréfringence du  $V_2O_5$ . Nous discuterons ensuite les possibilités de coexistence de ces deux parties de la biréfringence et leurs relations avec les valeurs du *p. i. s.*

On peut supposer que dans les particules de  $V_2O_5$ , un moment électrique, qui serait la cause de la valeur élevée du *p. i. s.*, serait orienté perpendiculairement à l'axe *a* dans la direction duquel l'indice est le plus élevé, et alors au fur et à mesure que la fréquence diminue, l'influence du moment augmente, ce qui entraîne une augmentation du *p. i. s.* et de la partie négative de la biréfringence. La biréfringence totale doit ainsi diminuer. Le temps nécessaire à l'établissement de la valeur définitive de la biréfringence (première zone de dispersion, voir page 698), nous montre que l'orientation de l'axe *a* nécessite un temps de l'ordre de quelques secondes, mais une simple rotation d'un moment autour de l'axe suffit pour avoir une influence sur l'orientation de cet axe, même lorsqu'on applique un champ alternatif. Il faut évidemment que la période de ce champ soit plus grande que le temps de relaxation de cette rotation autour de l'axe. Nous avons calculé ce temps de relaxation pour une telle rotation, d'après le schéma de DEBYE, en remplaçant la sphère par un ellip-

soïde (1). Il est compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  secondes, ce qui est un argument en faveur de l'hypothèse de l'existence d'un moment permanent perpendiculaire à l'axe  $a$ .

Remarquons qu'au lieu de supposer, comme nous l'avons fait jusqu'ici, un moment perpendiculaire à  $a$ , on pourrait aussi imaginer une structure des particules colloïdales de  $V_2O_5$  semblable à celle que l'on a trouvée pour certains cristaux, tels le sel de Seignette ou le platinocyanure de magnésium, où le  $p. i. s.$  a une valeur extrêmement grande suivant un seul axe du cristal (2); ce  $p. i. s.$  élevé présente d'ailleurs une dispersion dans le même domaine de fréquence que la solution de  $V_2O_5$ . Pour le  $V_2O_5$ , il faudrait supposer que cet axe de grand  $p. i. s.$  est perpendiculaire à l'axe  $a$  du bâtonnet et la dispersion du  $p. i. s.$  de la solution s'expliquerait alors par la dispersion de ce  $p. i. s.$  des particules. Pour des raisons de symétrie, il est peut-être plus rationnel de supposer un plan de grande polarisabilité perpendiculaire à l'axe du bâtonnet et on arriverait aux mêmes conclusions (3).

D'ailleurs l'existence d'une polarisabilité très grande dans un plan ou dans la direction d'un axe peut entraîner une augmentation du  $p. i. s.$  avec le champ, comme on l'a trouvé pour le  $V_2O_5$  (à l'opposé du cas des dipôles permanents où une augmentation du champ entraîne une diminution du  $p. i. s.$ ).

Passons maintenant à l'examen des hypothèses qui peuvent tenir compte de la possibilité de *coexistence* de la partie positive et de la partie négative de la biréfringence pour le cas de solutions de  $V_2O_5$ .

Rappelons que pour les fréquences plus grandes que  $10^6$ , la partie positive existerait seule et que celle-ci diminue lorsque la fréquence augmente, tandis que lorsque la fréquence diminue, la partie positive reste constante et la partie négative augmente (voir fig. 15).

On peut classer ces hypothèses en deux groupes :

1° Nous supposons que ce sont des particules différentes qui donnent les deux effets ;

2° Les deux effets sont provoqués par la même particule.

La première hypothèse explique évidemment sans difficulté la coexistence des deux effets : une série de particules aurait alors une biréfringence négative provoquée, par exemple, par un moment permanent perpendiculaire à l'axe  $a$  et une autre série de particules qui n'aurait pas de moments aurait une biréfringence positive.

Et pourtant la deuxième hypothèse nous semble plus probable. En effet, lorsque la solution vieillit, ce qui correspond à un agrandissement des bâtonnets et donc à une diminution du nombre des petites particules, la biréfringence

(1) Voir aussi F. PERRIN, *Journ. de Phys.*, 5, 497 (1934). Remarquons à ce sujet que les formules classiques de l'effet de Kerr sont modifiées par un facteur de l'ordre de 2, si un des 3 axes de l'ellipsoïde a un temps de relaxation beaucoup plus grand que la période du champ (voir par exemple TUMMERS, *Thèse*, Utrecht, 1914).

(2) Voir par exemple, pour la bibliographie P. DEBYE et H. SACK, *Handbuch der Radiologie* I. c., p. 172 et J. ERRERA et H. SACK, *Trans. Far. Soc.*, 30, 685 (1934).

(3) Nous avons trouvé ce cas réalisé pour les cristaux de  $PO_2NH_2$ .

positive et le *p. i. s.* augmentent. On est ainsi amené à conclure que ce sont surtout les grandes particules qui sont la cause de ces deux effets. Cependant, nos mesures expérimentales ne permettent pas encore de prendre une décision définitive ; on aura peut-être un argument décisif en effectuant des mesures de *p. i. s.* à basses fréquences en superposant un champ intense de haute fréquence ou encore en mesurant le *p. i. s.* dans une direction perpendiculaire à celle dans laquelle on laisse couler une solution.

Discutons maintenant plus en détail la deuxième hypothèse.

Il résulte de ce que nous avons dit jusqu'ici que nous nous représentons la particule de  $V_2O_5$  comme un bâtonnet dont le grand axe coïncide avec l'axe de plus grande polarisabilité électronique  $\gamma_{e_1}$ . Supposons que la particule ait la symétrie d'un ellipsoïde de révolution et désignons par  $\gamma_{e_2}$  la seconde polarisabilité. Soit enfin  $\gamma_{r_1}$  et  $\gamma_{r_2}$  les polarisabilités provenant de la couche double et  $\mu$  le moment <sup>(1)</sup> perpendiculaire au grand axe.

En nous limitant à des champs suffisamment faibles pour que la biréfringence suive encore la loi quadratique, nous pourrions écrire pour la biréfringence l'expression suivante :

$$\frac{n_p - n_s}{n_0} = C(\gamma_{e_1} - \gamma_{e_2}) \left[ (\gamma_{r_1} - \gamma_{r_2}) - \frac{\mu^2}{kT} \right] E^2.$$

Dans cette expression  $n_0$  est l'indice de réfraction lorsqu'il n'y a pas de champ électrique appliqué,  $E$  est l'intensité du champ et  $C$  une constante qui dépend des hypothèses que l'on est amené à faire sur la valeur du champ interne. Rappelons que ce n'est que dans des cas particuliers réalisés par exemple dans un gaz parfait, que  $C$  prend une valeur simple, en posant pour la constante du champ interne  $\frac{4\pi}{3}$  (facteur de Lorentz).

Nos expériences nous amènent à supposer que le premier terme entre crochets de l'expression précédente est responsable de la valeur élevée de la biréfringence à haute fréquence (partie positive) et que le second terme est la cause de la diminution de la biréfringence à basse fréquence (partie négative). Mais nous nous heurtons maintenant à une grande difficulté, si nous voulons tenir compte des phénomènes que nous avons observés à basse fréquence. En effet, il ressort de nos mesures que la partie négative de l'effet de Kerr est de même ordre de grandeur que la partie positive. Les deux termes entre crochets doivent donc être à peu près égaux.

D'autre part, nous savons que le *p. i. s.* de la solution correspondant à la partie positive de l'effet de Kerr, est peu différent de celui de l'eau, tandis que le *p. i. s.* relié à la partie négative est beaucoup plus grand. Or, la polarisabilité moléculaire moyenne, qui détermine le *p. i. s.*, vaut dans notre cas :

$$C \left( \gamma_{r_1} + \frac{\mu^2}{kT} \right)$$

(1) Ou la composante du moment dans cette direction. La composante dans la direction du grand axe n'a dans ces conditions pas d'influence, car, aux fréquences auxquelles nous avons fait nos mesures, l'inertie est trop grande pour qu'elle puisse apporter une contribution à la valeur du *p. i. s.*

Nous avons posé dans cette expression  $\gamma_2 = 0$  ce qui n'entraîne pas une grande erreur.

Mais cette formule nous amène à la contradiction suivante : pour l'effet de Kerr  $\gamma_1$  et  $\frac{\mu^2}{kT}$  doivent être du même ordre de grandeur, pour le *p. i. s.*, ils doivent différer fortement et ce dans le sens  $\gamma_1 \ll \frac{\mu^2}{kT}$ .

Et cette difficulté subsiste pour toute explication basée sur des forces électriques directes, par exemple, si nous supposons au lieu d'un moment permanent une grande polarisabilité analogue à celle observée avec certains cristaux (voir page 701).

Nous devons cependant attirer l'attention sur le fait qu'il n'est pas possible de calculer quantitativement le *p. i. s.* en partant de la polarisabilité, surtout lorsqu'il s'agit de valeurs de *p. i. s.* aussi élevées que celles que l'on observe avec les solutions de  $V_2O_5$ . Enfin, il est possible que si nous connaissions la valeur du champ interne, nous pourrions trouver une solution à la difficulté fondamentale à laquelle nous nous heurtons.

Nous pourrions échapper à cette difficulté en supposant que l'orientation de la particule correspondant à la partie positive de l'effet Kerr, n'est pas due à une anisotropie de polarisabilité ( $\gamma$ ) mais plutôt à un effet indirect du champ sur l'orientation de la particule. Ceci sera par exemple réalisé par la cataphorèse : l'action directe du champ consiste en un mouvement rectiligne d'oscillation de la particule chargée et ce mouvement a pour conséquence une orientation analogue à celle produite par l'écoulement.

Dans ce cas, le premier terme entre les crochets dans la formule pour l'effet Kerr ne doit plus être égal au premier terme dans l'expression de la polarisabilité moléculaire moyenne. La combinaison d'une forte orientation par cataphorèse avec l'existence d'un moment de l'ordre de  $10^4$  D. orienté perpendiculairement au grand axe (et avec les mêmes valeurs de  $\gamma$  que précédemment) expliquera alors l'effet de Kerr et les valeurs du *p. i. s.* Il est difficile d'évaluer quantitativement le couple exercé par la cataphorèse.

La dispersion aux très hautes fréquences correspondrait au temps de relaxation dû à l'inertie des particules. Si  $\rho$  désigne le frottement ( $F = -\rho v$ ) et  $m$  la masse d'une particule, l'amplitude des oscillations des particules sous l'influence du champ alternatif tombera à la moitié de la valeur qu'elle avait pour le cas d'un courant continu, à la fréquence  $\nu = \frac{\rho}{2\pi m}$ . En faisant les calculs, on trouve des fréquences de l'ordre de  $10^{10}$  à  $10^8$  qui sont plus élevées que celles que nous trouvons expérimentalement. Remarquons, cependant, que nous ne connaissons pas la valeur exacte de  $\rho$ .

En résumé nous ne croyons pas que cette hypothèse de la cataphorèse explique les phénomènes observés, mais cependant nous avons voulu la discuter (<sup>1</sup>).

(<sup>1</sup>) Des mesures toutes récentes de CURTIS et FRICKE (*Phys. Rev.*, 48, 775, 1935) qui trouvent une augmentation de la conductivité des sols de  $V_2O_5$  à haute fréquence confirment

Dans tout ce qui précède, nous avons considéré la partie quadratique de la courbe de l'effet de Kerr. Dans le domaine où il y a saturation, les formules deviennent beaucoup plus compliquées. Le fait qu'il y a saturation pour des champs de l'ordre de 100 V/cm. implique que pour ces champs l'énergie potentielle reliée à l'orientation de la particule sera de l'ordre de  $kT$  : Les  $\gamma_c$  calculés d'après les formules de BIKERMAN et les valeurs des moments de l'ordre de  $10^4$  D. satisfont à cette condition.

Université de Bruxelles.  
Laboratoire de Chimie-physique polytechnique.  
Juin 1935.

---

notre hypothèse du temps de relaxation de la couche double et infirment notre hypothèse du temps de relaxation de la cataphorèse.

---