

Hypothèse de polarisations diélectriques spontanées et quelques-unes de ses conséquences expérimentales

Autor(en): **Perrier, Albert**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **41 (1916)**

PDF erstellt am: **21.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742660>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

A. FORSTER (Berne). — a) *Le développement des plaques autochromes.*

L'auteur commence par rappeler les procédés ordinaires de développement dûs aux frères Lumière, et qui exigent l'obscurité ou la quasi-obscurité absolue. Puis il expose la méthode très remarquable de M. Dillaye, parue en octobre 1911 dans la revue mensuelle *Mise au point*, des Etablissements Gaumont, à Paris. Cette opérateur trempe d'abord les plaques dans la solution :

Eau distillée.....	100 cm ³
Solution KBr à 10 %.....	10 cm ³
Solution de bisulfite du commerce....	2 cm ³

ce qui permet de développer ensuite les plaques avec une forte lumière rouge; on peut ainsi suivre l'opération et corriger, au besoin, les fautes d'exposition. L'auteur montre en projection de belles photographies qu'il a obtenues avec cette méthode. En particulier, il montre des spectro photographes obtenus par la méthode ordinaire et par la méthode de Dillaye. Ceux développés suivant cette dernière méthode offrent une moindre sensibilité générale, sans cependant que les couleurs rouges et jaunes soient altérées, ce qui, constate l'auteur, est en contradiction manifeste avec la théorie que donne Dillaye pour expliquer l'action du bain ci-dessus. On trouvera un exposé détaillé des recherches de l'auteur dans *Die Photographie*, revue qui paraît à Stäfa-Zurich.

b) *Influence de la température sur la transparence des corps solides à l'ultra-violet* (communication provisoire).

L'auteur montre sur quelques spectrophotogrammes que la transparence à l'ultra-violet décroît sensiblement avec la température. Les résultats quantitatifs seront publiés sous peu.

Albert PERRIER (Lausanne). — a) *Hypothèse de polarisations diélectriques spontanées et quelques-unes de ses conséquences expérimentales.*

I. — Cette communication esquisse quelques conséquences d'une théorie obtenue en combinant l'hypothèse de *dyssymétries électriques* dans la molécule (dipôles permanents ou provoqués par déplacement d'électrons liés) avec celle d'actions intermoléculaires *ayant l'effet d'un champ électrostatique uniforme* proportionnel au moment électrique de l'unité de volume et en tenant compte de l'agitation thermique⁽¹⁾. Elle a conduit à l'observation de phéno-

¹⁾ On voit sans peine qu'il s'agit de la parallèle électrique de la théorie du ferromagnétisme de P. Weiss; le développement en est

mènes nouveaux notés ci-dessous et à une ébauche d'interprétation d'autres déjà observés et restés inexplicés. Tous concernent l'état cristallin de la matière, et en particulier la dépendance thermique de diverses propriétés cristallines.

II. — Une conséquence fondamentale est l'existence d'une région de température dans laquelle il peut subsister une *orientation* moyenne des molécules dans une direction privilégiée, sans l'action d'aucun champ extérieur, d'où une *polarisation électrique spontanée* (correspondant à « l'aimantation spontanée » du ferromagnétisme).

III. — Appliquons en premier lieu la théorie à l'explication de la *pyroélectricité et de la piézoélectricité*. J'admets que les éléments dont se constitue le cristal sont « polarisés à saturation », cette polarisation variant avec la température par suite de l'agitation thermique. L'interprétation de la pyroélectricité est immédiate : ce sont les charges superficielles que cette variation thermique fait apparaître s'il n'y a pas compensation par conductibilité. La piézoélectricité s'explique par une variation du coefficient du champ moléculaire suite de la déformation ; la pyroélectricité est donc *ipso facto* accompagnée de la piézoélectricité des dilatactions. Les cristaux piézo- mais non pyro-électriques sont constitués simplement par des assemblages d'éléments dont la symétrie d'ensemble produit la compensation de toute action électrique extérieure, les déformations dans certaines directions détruisant cette symétrie. Il est facile, par exemple, d'imaginer une structure convenable pour le quartz (lamelles polarisées à saturation à 120°).

L'observation de la pyroélectricité ne peut guère être faite au delà de 300° (charges se formant trop lentement vis-à-vis de l'isolement de plus en plus mauvais). Aussi, contrairement aux recherches faites jusqu'ici, me suis-je adressé à la piézoélectricité, d'interprétation plus malaisée mais plus accessible à l'expérience à haute température.

Les mesures ont été disposées de telle sorte que dans le four, le corps en essai soit son propre isolant, sans intervention d'autres corps et en outre l'isolement a pu être examiné et estimé continuellement par un quartz « témoin » maintenu à température ordinaire.

La *tourmaline* a accusé de la piézoélectricité jusque vers 850° , au delà la conductibilité était trop forte pour qu'on puisse rien affirmer.

Le *quartz* a montré tout d'abord indépendance de la tempéra-

cependant plus compliqué par suite précisément de la présence des électrons liés, dont le correspondant magnétique n'intervient pas ou est négligeable (diamagnétisme sous-jacent).

ture, puis une décroissance nette du phénomène à partir de 200° et enfin la libération piézoélectrique de charges a *disparu totalement* et assez brusquement vers 579° pour reparaitre au retour vers 576° . Il y donc là, en accord avec la théorie, une transformation exactement analogue à la perte du ferromagnétisme ou « point de Curie » (disparition de la polarisation spontanée). Des expériences en cours d'exécution montreront si ce phénomène est général; si tel est le cas, il est de nature à trancher définitivement par l'affirmative la question très importante, et discutée depuis des années (Voigt, Riecke, Röntgen), de l'existence de « pyroélectricité vraie », soit d'une polarisation préexistant dans le corps (¹).

IV. — Si réellement il y a orientation — et probablement très accentuée — des molécules, nous pouvons dès lors développer en une théorie précise, une idée exprimée autrefois par Larmor, que la *biréfringence cristalline* pouvait être due aux orientations. On est alors obligé de postuler une liaison quasi-élastique des électrons variable avec la direction comme dans la théorie de Langevin pour les biréfringences électrique et magnétique.

Cela posé, les variations thermiques de la polarisation spontanée devront se manifester si la théorie contient une part de vérité par des *variations simultanées de la biréfringence* du cristal. Pour examiner la forme de ces variations, j'ai soumis au calcul quelques formes simples de ces hypothèses.

En premier lieu en tenant compte seulement de la dissymétrie de polarisabilité avec un champ moléculaire électrostatique (donc sans dipôles permanents); on trouve le résultat quelque peu paradoxal que la biréfringence d'orientation augmenterait avec la température.

En deuxième lieu, en admettant des dipôles permanents intervenant seuls pour l'orientation, la dissymétrie de polarisation donnant des couples subordonnés (le champ moléculaire pouvant ne pas être électrostatique); on arrive au résultat extrêmement simple d'une décroissance linéaire de la biréfringence avec la température.

¹) La théorie de Schrödinger (Studien über Kinetik der Dielektrika, den Schmelzpunkt, Pyro- und Piezoelektrizität, *Wiener-Ber.*, 1912, II a 121, p. 1937) dont je n'ai eu connaissance qu'il y a peu de temps, coïncide à peu près au point de vue *formel* avec celle proposée ici. Quant au point de vue physique, elle s'en écarte totalement, son auteur voulant tenter une synthèse de l'équation d'état solide, les forces électriques devant expliquer surtout la résistance à la déformation: sa conclusion est en particulier que la disparition de la polarisation spontanée est le *point de fusion*; mes expériences sur le quartz se prononcent manifestement contre cette façon de voir.

Une troisième approximation serrant de plus près les faits consistait à envisager à la fois les dipôles et le déplacement électronique; les intégrales ne sont pas alors exprimables sous forme finie mais ne présentent pas de difficultés particulières; les expériences ne sont pas assez avancées pour permettre d'affirmer que la deuxième approximation ne soit pas suffisante (voir plus loin).

Pour la confrontation avec l'expérience je me suis adressé au quartz: outre l'existence du phénomène indiqué plus haut, il présente l'avantage d'être le mieux connu. J'ai fait des observations sur la *variation thermique de la biréfringence*, lesquelles s'accordent à peu de chose près avec celles de M. Le Chatelier⁽¹⁾ (issues d'un problème de céramique). On trouve une fonction dont la *décroissance* va s'accroissant graduellement jusqu'à 582°, où elle présente une diminution discontinue, puis de là augmente très lentement (obs. jusqu'à 4000°). Au retour tout est inverse sauf que, comme pour la piézoélectricité, la transformation est en retard de 3° environ. En outre, la *polarisation rotatoire* elle-même présente des phénomènes analogues au signe près: au dessous de 582° (Le Chatelier: 570°, 1889), elle *croît* de plus en plus, accuse en ce point de nouveau une augmentation brusque, puis ensuite continue à augmenter très lentement comme la biréfringence, mes expériences ont décelé en outre ici aussi une irréversibilité du point de transformation.

Il est donc bien manifeste qu'une liaison intime existe entre les phénomènes électriques découverts et ces propriétés optiques, qu'en particulier le point 580° est une transformation qui les atteint tous et à laquelle il y aurait lieu d'ajouter encore les dilatations thermiques; je propose l'interprétation suivante pour les relier à la même théorie.

Les lamelles empilées hélicoïdalement que l'on a invoquées pour expliquer la polarisation rotatoire du quartz doivent *une partie* de leur biréfringence à leur polarisation spontanée dans une direction contenue dans leur plan (normal à l'axe du quartz), laquelle se manifeste par ailleurs piézoélectriquement; d'autre part, une autre cause de biréfringence correspond à un axe normal à celui de polarisation (mais toujours dans le plan de la lamelle). Les retards s'additionnent alors pour un rayon parallèle à ce plan mais se retranchent pour un autre perpendiculaire (parallèle à l'axe du quartz). Le résultat est que par élévation de température, la polarisation disparaissant graduellement, la biréfringence de l'ensemble *diminue* et la polarisation rotatoire

¹⁾ Celles-ci datent de 1890 (*C. R.*); comme elles ne sont pas citées dans les tables consultées, je n'en ai malheureusement eu connaissance qu'après l'exécution des miennes.

augmente, les deux présentant une variation brusque de signe inverse au point de disparition de la piézoélectricité. Au delà, seule la seconde cause subsiste et la variation thermique est de même sens pour les deux phénomènes, comme l'exige l'expérience.

La décroissance non linéaire peut être provisoirement attribuée à la variation du champ moléculaire accompagnant la dilatation, variation qu'accuse d'ailleurs la piézoélectricité. Les expériences ne sont pas assez précises encore et en outre la séparation des causes trop peu sûre pour affirmer que la théorie soit suffisante ; en tous cas elles n'y contredisent pas et permettent d'ores et déjà *d'éliminer l'hypothèse de dipôles non permanents* qui conduit à une variation thermique de sens inverse.

V. — La *discontinuité* au point de transformation peut s'interpréter enfin dans l'hypothèse des polarisations spontanées de manière analogue à l'ébullition et à la condensation dans la théorie des fluides de Van der Waals: quoique la théorie admette des états stables, certains de ces états ne peuvent subsister et il se produit en fait des passages discontinus, c'est-à-dire des désorientations ou orientations brusques. L'irréversibilité observée entre le chauffage et le refroidissement s'accorderait avec cela, elle correspondrait aux retards à l'ébullition ou à la condensation.

VI. — Une autre conséquence de la théorie est la nécessité d'envisager dans la *chaleur spécifique* une partie employée à la dépolarisation, l'énergie potentielle mutuelle des molécules augmentant alors. La dépendance thermique de $\frac{dQ}{dt}$ devra rappeler celle des ferromagnétiques (cf. théorie de M. P. Weiss) avec cette complication en plus d'un point d'ordonnée infinie au point de transformation maintes fois cité, la dépolarisation brusque devant correspondre à une chaleur *latente*.

Il ne m'a pas encore été possible de faire une étude complète de la chaleur spécifique vraie mais j'ai cherché à mettre en évidence par une méthode différentielle rapide l'anomalie présumée à la discontinuité. Dans ce but on a chauffé puis refroidi dans un même four un bloc de quartz cristallisé et un bloc de silice fondue de capacités calorifiques approximativement égales, l'un et l'autre contenant dans leur masse les soudures respectives d'un même couple thermoélectrique. — Le résultat a été frappant, le voisinage de 580° se manifestant au galvanomètre par un retard considérable de la température du cristal et inversement au refroidissement.

VII. — Parmi les conclusions s'appliquant à des phénomènes très différents et qui seront soumises incessamment au contrôle expérimental, je noterai comme exemple que l'on peut attendre une augmentation considérable de la *susceptibilité diélectrique*

vers 580° suivie d'une décroissance d'abord rapide puis de plus en plus lente.

Enfin il est peut-être possible de rapprocher l'explication des phénomènes observés sur le quartz des tentatives d'interprétation de la célèbre découverte de la *supraconduction* de M. Kamerlingh Onnes. Lors d'une correspondance privée avec ce physicien, j'exprimais en 1914, la possibilité d'expliquer cette étrange transformation en invoquant une orientation spontanée et très complète sous les actions intermoléculaires des dipôles qui forment la base de la théorie de la conduction métallique de M. J.-J. Thomson, d'où diminution brusque et considérable de la résistance. Depuis lors, M. J.-J. Thomson lui-même a publié un travail où la même conclusion est développée avec précision. On voit que si la théorie du quartz se vérifie comme vraie définitivement, les phénomènes observés donneront une probabilité expérimentale à l'explication de M. Thomson.

Je renvoie à une publication détaillée les développements théoriques, les expériences faites et d'autres en cours d'exécution.

b) Sur les variations de la constante diélectrique d'un même corps et leur interprétation théorique.

Dans les recherches modernes sur les diélectriques isotropes, on s'est occupé particulièrement de l'influence de la *température* d'un côté et de l'autre de celle de la *densité*, soit des distances mutuelles moyennes des molécules.

L'interprétation des résultats a donné lieu à d'assez nombreuses confusions, conclusions prématurées ou injustifiées. La présente communication a pour but de délimiter avec une certaine précision la marge d'interprétation théorique des deux genres de recherches qui viennent d'être rappelés. Je remarquerai tout d'abord que les observations thermiques sont propres à fournir des renseignements plutôt sur la polarisation des molécules elles-mêmes (existence ou non existence de dissymétries dans celles-ci, orientation, etc.), tandis que celles à densité variable décèleront plutôt les actions intermoléculaires résultant de la polarisation.

Sur le premier point, il y a lieu de noter que l'apparition d'un commencement de saturation ou d'une diminution du pouvoir inducteur spécifique avec l'accroissement de la température ne permettent pas de conclure *ipso facto* à l'existence de moments électriques moléculaires permanents — comme on l'a affirmé, guidé par l'analogie magnétique — mais seulement à une *orientation* statistique. Si, en effet, la polarisabilité des molécules par déplacement d'électrons n'est pas identique en toutes directions, le champ et le moment électrique moléculaire créé par lui n'ont pas la même direction et par suite les phénomènes se présenteront

à premier examen comme avec des molécules en tout état de cause polarisées. D'ailleurs l'explication de la biréfringence électrique des liquides purs a rendu extrêmement probable l'existence de ces dissymétries de polarisation (Cotton, Mouton, Langevin).

Sur la dépendance de la *densité*, on a publié plusieurs lois dont la formule de Clausius-Mosotti est la plus connue. Il semble qu'aucune ne soit compatible généralement avec l'expérience. Or il est facile de préciser ses conditions de validité et de non validité au moyen d'une hypothèse extrêmement simple sur les actions mutuelles; celle-ci nous conduira d'ailleurs à une loi beaucoup plus générale.

Admettons que ces actions se réduisent à un *champ électrostatique uniforme* $L A$, proportionnel au moment électrique A de l'unité de volume, L pouvant d'ailleurs être négatif; en appelant ψ la susceptibilité diélectrique réelle (rapportée à l'unité de masse) des éléments de matière, abstraction faite de toute action intermoléculaire, ρ la masse spécifique, ε la constante diélectrique, le calcul conduit à :

$$(1) \quad \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - 1 + \frac{4\pi}{L}} \cdot \frac{1}{\varrho} = L\psi .$$

On voit immédiatement que cette formule générale contient en particulier la formule de Clausius-Mosotti

$$(2) \quad \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} \psi = \text{const} ,$$

lorsque $L = \frac{4\pi}{3}$, c'est-à-dire lorsque le champ moléculaire se réduit au champ calculé par H.-A. Lorentz dans sa théorie des diélectriques. En outre elle donne une interprétation physique très simple de la constante elle-même.

Dans tous les autres cas, la formule (2) ne saurait être valable. Si en particulier L est simplement *indépendant de la densité*, on aurait la formule

$$(3) \quad \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + \text{const}} \cdot \frac{1}{\varrho} = \text{const} .$$

Et remarquons enfin que le raisonnement suivi suppose seulement que le moment électrique des éléments de matière est proportionnel au champ inducteur agissant au total à l'intérieur, mais ne fixe absolument rien sur le mécanisme de la polarisation qui peut être quelconque.