

THÉORIE DE LA BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE ET DES AUTRES PHÉNOMÈNES D'ORIENTATION MOLÉCULAIRE DANS LES LIQUIDES DIAMAGNÉTIQUES

Par A. PIEKARA et S. KIELICH,

Institut de Physique de l'Académie Polonaise des Sciences,
Laboratoire de Physique de l'Université Adam-Mickiewicz, Poznan.

1. Introduction. — La théorie de la biréfringence magnétique dans les milieux denses constitue un problème complexe qui ne peut être étudié que dans l'ensemble de tous les phénomènes de l'orientation moléculaire. Ce sont les phénomènes suivants : les deux biréfringences électrique et magnétique, la polarisation diélectrique, la saturation électrique de la polarisation diélectrique dite saturation diélectrique (changement de la constante diélectrique sous l'influence d'un champ électrique intense) et enfin la saturation magnétique de la polarisation diélectrique ou le changement de la constante diélectrique du liquide soumis à l'action d'un champ magnétique intense.

De nombreuses théories ont été proposées pour expliquer ces divers phénomènes, mais celles qui nous offrent un accord avec l'expérience ont été basées sur l'hypothèse de l'orientation moléculaire, provenant du célèbre physicien français, Aimé Cotton [1]. C'est lui, qui en commun avec M. H. Mouton, a trouvé en 1907 le phénomène de la biréfringence magnétique dans les liquides purs et qui a prévu justement son mécanisme en se basant sur une orientation des molécules anisotropes, orientation produite par le champ extérieur.

Les théories des divers phénomènes de l'orientation moléculaire, successivement développées par Langevin, 1910 [2], Debye, 1914 [3], Born, 1918 [4], Van Vleck, 1932 [5], etc..., sont limitées à des gaz parfaits. On admet, en général, que les molécules sont anisotropes au point de vue de leur polarisabilité électrique, optique et magnétique et qu'elles ont, en outre, un moment électrique permanent. Les molécules, tout à fait libres dans les gaz parfaits, sont partiellement dirigées par le champ extérieur, ce qui rend le milieu biréfringent et polarisé.

Divers auteurs ont fait des essais, séparément pour les différents phénomènes de l'orientation moléculaire, afin de prendre en considération les interactions moléculaires à l'état liquide. En particulier en ce qui concerne la polarisation diélectrique des liquides, il y a de nombreux travaux de Debye, 1935 [6], Fowler [7], Onsager, 1936 [8], Kirkwood, 1939 [9], Anselm [10], Fröhlich [11], etc. Relativement à la saturation diélectrique des

liquides, il faut indiquer les travaux de Debye [12], Frenkel [13], Anselm [14], Booth [15] et, ultérieurement, de Buckingham [16]. D'autre part les deux biréfringences dans les liquides ont été traitées par Raman et Krishnan [17], Dupuy et Schérer [18], de Malleman [19], Friedrich [20], Buckingham et Pople [21], etc...

Enfin, une étude théorique d'ensemble des phénomènes d'orientation moléculaire dans les liquides polaires a été présentée par l'un de nous, dans une série d'articles [22-27]. Dans cette théorie, nous avons admis une espèce déterminée d'interactions moléculaires, due à la forme aplatie ou allongée des molécules, c'est-à-dire les interactions qui tendent à coupler les molécules les plus voisines de façon, que la position privilégiée (ou la position du minimum d'énergie potentielle), soit celle des moments dipolaires parallèles ou antiparallèles. La dernière sorte de couplage, que nous nommerons couplage « quasi-antiparallèle », est bien applicable au nitrobenzène et trouve un appui sérieux dans un bon accord avec les résultats expérimentaux pour tous les phénomènes d'orientation moléculaire.

Pourtant cette théorie, n'étant applicable que pour les molécules soumises à un mécanisme déterminé du couplage intermoléculaire, n'est pas générale. Mais les autres théories mentionnées ci-dessus ne sont, de même, pas tout à fait satisfaisantes, à l'égard de la saturation diélectrique principalement. Notamment, nous avons trouvé, M. B. Piekara et l'un de nous [28], puis M. Chelkowski et l'un de nous [42], que, dans de nombreux liquides polaires, la saturation diélectrique devient positive, tandis que pour leurs solutions dans les solvants non polaires elle est normale, c'est-à-dire négative. Le changement de signe, pour une certaine concentration, ou l'inversion de la saturation diélectrique, nous semble être une « pierre de touche », pour que la théorie soit satisfaisante : une telle théorie doit être capable de rendre compte de l'inversion de la saturation diélectrique. Il est vrai, que notre précédente théorie a expliqué la saturation diélectrique inverse ; pourtant elle était liée à un seul modèle défini d'interaction moléculaire.

C'est pourquoi nous présentons ici une théorie générale des deux biréfringences et des autres

phénomènes d'orientation moléculaire dans les liquides diamagnétiques, qui n'impose aucun mécanisme spécial des interactions moléculaires. De même nous voudrions montrer que cette théorie générale, appliquée au cas particulier du nitrobenzène pour tous les phénomènes d'orientation moléculaire, s'accorde avec les principaux faits expérimentaux. En outre, d'une façon générale, elle permet de prévoir la valeur de la saturation magnétique de la polarisation diélectrique.

2. Calcul des constantes molaires de Cotton-Mouton et de Kerr des liquides diélectriques. —

Considérons un volume V , constituant une partie macroscopique ou microscopique d'un liquide diélectrique et contenant N molécules. Nous admettons, que les molécules sont polaires et anisotropes. Leur anisotropie, électrique, optique et magnétique, est caractérisée par les tenseurs symétriques (α_{ij}^e) , (α_{ij}^o) et (α_{ij}^m) respectivement, dont les composantes se rapportent aux axes x, y, z d'un système de coordonnées lié à la molécule. De même les composantes du moment électrique permanent μ dans ce système de coordonnées sont μ_1, μ_2, μ_3 .

L'énergie d'une molécule, dans les champs extérieurs, électrique \mathbf{E} et magnétique \mathbf{H} , s'exprime par la formule

$$u_q(\tau, F, H) = - \sum_i \mu_i \alpha_i^{(q)} F - \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij}^e \alpha_i^{(q)} \alpha_j^{(q)} F^2 - \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij}^m \beta_i^{(q)} \beta_j^{(q)} H^2, \quad (1)$$

où $i = 1, 2, 3$ et $j = 1, 2, 3$, les $\alpha_i^{(q)}$ et $\beta_i^{(q)}$ représentent les cosinus des angles des vecteurs \mathbf{E} et \mathbf{H} avec les axes x, y, z du système de coordonnées, lié à la molécule q , τ représente l'ensemble des variables définissant la position et l'orientation d'une molécule, enfin \mathbf{F} est la composante du champ électrique interne dans la direction du champ extérieur \mathbf{E} . L'autre composante du champ interne, lié au champ de réaction, d'après les idées d'Onsager, a la direction du moment électrique de la molécule et ne prend aucune part à l'action d'orientation ; elle ne change que la valeur du moment permanent ainsi que l'anisotropie électrique par rapport à celle de l'état gazeux.

L'énergie totale du volume V du liquide s'écrit alors

$$U(\tau, F, H) + U_N, \quad (2)$$

où

$$U(\tau, F, H) = \sum_{q=1}^N u_q(\tau, F, H) \quad (3)$$

est la somme de l'énergie des molécules particulières (soumises au deux champs extérieurs \mathbf{F} et \mathbf{H}) et U_N représente l'énergie d'interaction entre toutes les molécules du volume V . Supposons, que ce

volume, quoique macroscopique, soit assez petit pour que l'on puisse considérer qu'il se trouve dans un champ électrique uniforme d'une onde lumineuse. Dans ce cas, le moment électrique $M_{F^0}^o$ induit par le champ \mathbf{F}^0 de l'onde lumineuse dans le volume V , s'exprime par la somme des composantes du moment moléculaires $m_{F^0}^{(q)}$ suivant la direction du vecteur \mathbf{F}^0 . On a donc

$$M_{F^0}^o = \sum_{q=1}^N m_{F^0}^{(q)}, \quad (4)$$

où

$$m_{F^0}^{(q)} = \sum_{ij} \alpha_{ij}^o \gamma_j^{(q)} \gamma_j^{(q)} F^o, \quad (5)$$

$\gamma_j^{(q)}$ ou $\gamma_j^{(q)}$ étant les cosinus des angles que fait le vecteur \mathbf{F}^0 avec les axes x, y, z du système de coordonnées lié à la molécule q .

La valeur moyenne statistique du moment $M_{F^0}^o$ s'exprime par la formule

$$\langle M^o \rangle_{E,H} = \frac{\int M_{F^0}^o e^{-\frac{U(\tau, F, H) + U_N}{kT}} d\tau}{\int e^{-\frac{U(\tau, F, H) + U_N}{kT}} d\tau} \quad (6)$$

où $d\tau = \prod_{q=1}^N d\tau_q$, $d\tau_q$ représentant les éléments de volume dans l'espace des coordonnées choisies. Si on développe cette expression en série selon les puissances de l'intensité des deux champs extérieurs \mathbf{E} et \mathbf{H} en se limitant aux termes contenant E^2 et H^2 , on trouve une forme de laquelle, dans le cas d'une symétrie de révolution des molécules, z étant l'axe de révolution $\mu_1 = \mu_2 = 0, \mu_3 = \mu$, on déduit pour

$$\langle m_{F^0}^o \rangle_{E,H} = (1/N) \langle M^o \rangle_{E,H}$$

une expression de la forme suivante :

$$\begin{aligned} \langle m_{F^0}^o \rangle_{E,H} &= \alpha^o F^o + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Omega_E - 1) (\Theta_1^{oe} R_{CM} + \Theta_2^{oe} R_K) F^o F^2 \\ &\quad + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Omega_H - 1) \Theta_1^{om} R_{CM} F^o H^2, \quad (7) \end{aligned}$$

où

$$\left. \begin{aligned} \alpha^o &= \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii}^o, \\ \Theta_1^{oe} &= \frac{2}{45 kT} (\alpha_{33}^o - \alpha_{11}^o) (\alpha_{33}^e - \alpha_{11}^e), \\ \Theta_2^{oe} &= \frac{2}{45 k^2 T^2} \mu^2 (\alpha_{33}^o - \alpha_{11}^o), \\ \Theta_1^{om} &= \frac{2}{45 kT} (\alpha_{33}^o - \alpha_{11}^o) (\alpha_{33}^m - \alpha_{11}^m), \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Ω_E et Ω_H sont les angles entre le vecteur optique \mathbf{F}^0 et les vecteurs \mathbf{E} et \mathbf{H} respectivement. R_{cm} et R_k , dits « facteurs de réduction » (bien que R_{cm} soit dans certains cas plus grand que 1) sont donnés par

les formules :

$$\left. \begin{aligned} F_{CM} &= \frac{1}{2} \left\langle \sum_{q=1}^N (3 \cos^2 \Theta_{pq} - 1) \right\rangle, \\ F_K &= \frac{1}{2} \left\langle \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N (3 \cos \Theta_{pq} \cos \Theta_{pr} - \cos \Theta_{qr}) \right\rangle, \end{aligned} \right\} (9)$$

cù Θ_{pq} etc... est l'angle que font entre elles deux molécules quelconques du volume V . L'opération désignée par $\langle \rangle$ ne diffère de l'opération (6) désignée par $\langle \rangle_{E,H}$ que par l'énergie potentielle $U(\tau, F, H)$, qui en l'absence du champ extérieur quelconque, est nulle :

$$\langle X \rangle = \langle X \rangle_{o,o} = \frac{\int X e^{-\frac{U_N}{kT}} d\tau}{\int e^{-\frac{U_N}{kT}} d\tau}. \quad (10)$$

La valeur moyenne statistique de la polarisabilité optique d'une molécule se déduit de la formule

$$\langle \alpha^o \rangle_{E,H} = (\partial / \partial F^o) \langle m_{F^o}^o \rangle_{E,H}. \quad (11)$$

D'autre part les constantes molaires de Cotton-Mouton, C_M , et de Kerr, K_M , sont définies par les expressions suivantes :

$$\left. \begin{aligned} C^M &\equiv (4\pi/3) N_A [\langle \alpha_{||}^o \rangle_{o,H} - \langle \alpha_{\perp}^o \rangle_{o,H}] / H^2 \\ K^M &\equiv (4\pi/3) N_A [\langle \alpha_{||}^o \rangle_{E,o} - \langle \alpha_{\perp}^o \rangle_{E,o}] / F^2, \end{aligned} \right\} (12)$$

où $\alpha_{||}^o$ est la polarisabilité optique dans la direction parallèle au champ extérieur électrique ou magnétique, tandis que α_{\perp}^o est celle dans la direction perpendiculaire ; N_A désigne le nombre d'Avogadro.

Ce que nous mesurons dans les expériences sur les deux biréfringences, c'est la différence de phase bien connue, qui nous permet de calculer les constantes habituelles de Cotton-Mouton et de Kerr. Celles-ci sont définies par les formules :

$$C = \frac{n_{||} - n_{\perp}}{n} \cdot \frac{1}{H^2}, \quad K = \frac{n_{||} - n_{\perp}}{n} \cdot \frac{1}{F^2} \quad (13)$$

De là et des formules (12) on déduit immédiatement les relations entre ces constantes et les constantes molaires :

$$C^M = C \frac{6n^2}{(n^2 + 2)^2} \frac{M}{d}, \quad K^M = K \frac{6n^2}{(n^2 + 2)^2} \frac{M}{d} \left(\frac{E}{F} \right)^2. \quad (14)$$

D'autre part les deux formules (12), définissant les constantes molaires, nous permettent avec les formules (11) et (17) de déduire les valeurs théoriques des constantes molaires. On obtient ainsi

$$\left. \begin{aligned} C^M &= 2\pi N_A \Theta_1^{cm} R_{CM}, \\ K^M &= 2\pi N_A (\Theta_1^{cc} R_{CM} + \Theta_2^{cc} R_K), \end{aligned} \right\} (15)$$

Θ_1^{cm} , Θ_1^{cc} et Θ_2^{cc} étant représentés par les expressions (8), R_{CM} et R_K par les formules (9).

3. Calcul des constantes molaires de la polarisation diélectrique et de la saturation, électrique et magnétique. — Afin de calculer la saturation électrique et magnétique de la polarisation diélectrique, ainsi que la polarisation elle-même on calcule la valeur moyenne statistique du moment électrique M_F induit dans N molécules du volume d'un liquide diélectrique par le champ électrique \mathbf{F} et magnétique \mathbf{H} agissant sur les molécules. On a donc

$$\langle M \rangle_{E,H} = \frac{\int M_F e^{-\frac{U(\tau, F, H) + U_N}{kT}} d\tau}{\int e^{-\frac{U(\tau, F, H) + U_N}{kT}} d\tau}, \quad (16)$$

cù

$$M_F = \sum_{q=1}^N m_F^{(q)} = \sum_{q=1}^N \left(\sum_i \mu_i \alpha_i^{(q)} + \sum_{ij} \alpha_{ij}^e \alpha_i^{(q)} \alpha_j^{(q)} F \right). \quad (17)$$

On obtient ainsi, en admettant que la molécule peut être considérée comme ayant la symétrie de révolution, l'expression pour

$$\langle m_F \rangle_{E,H} = \frac{1}{N} \langle M \rangle_{E,H},$$

de la forme :

$$\begin{aligned} \langle m_F \rangle_{E,H} &= (\alpha^e + \Theta^e F_P) F \\ &+ (1/2) (3 \cos^2 \Omega - 1) (\Theta_1^{cm} R_{CM} + \Theta_2^{cm} R_K) F H^2 \\ &+ (\Theta_1^{ce} R_{CM} + 2 \Theta_2^{ce} R_K - \Theta_3^{ce} R_S) F^3, \end{aligned} \quad (18)$$

cù

$$\left. \begin{aligned} \alpha^e &= \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii}^e, & \Theta^e &= \frac{\mu^2}{3 kT}, \\ \Theta_1^{cm} &= \frac{2}{45 kT} (\alpha_{33}^e - \alpha_{11}^e) (\alpha_{33}^m - \alpha_{11}^m), \\ & & \Theta_2^{cm} &= \frac{2}{45 k^2 T^2} \mu^2 (\alpha_{33}^m - \alpha_{11}^m) \\ \Theta_1^{ce} &= \frac{2}{45 kT} (\alpha_{33}^e - \alpha_{11}^e)^2, \\ \Theta_2^{ce} &= \frac{2}{45 k^2 T^2} \mu^2 (\alpha_{33}^e - \alpha_{11}^e), & \Theta_3^{ce} &= \frac{\mu^4}{45 k^3 T^3}. \end{aligned} \right\} (19)$$

Ω étant l'angle que font les deux champs \mathbf{E} et \mathbf{H} entre eux. R_{CM} et R_K sont donnés par les formules (9), tandis que les deux autres facteurs de réduction, de la polarisation diélectrique R_P et de la saturation R_S , s'expriment comme suit :

$$\left. \begin{aligned} R_P &= \left\langle \sum_{q=1}^N \cos \Theta_{pq} \right\rangle, \\ R_S &= \frac{1}{2} \left(5 \left\langle \sum_{q=1}^N \cos \Theta_{pq} \right\rangle \left\langle \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N \cos \Theta_{rs} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - 3 \left\langle \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N \cos \Theta_{pq} \cos \Theta_{rs} \right\rangle \right). \end{aligned} \right\} (20)$$

On peut facilement montrer, que R_P est identique au coefficient qui apparaît dans la théorie de la polarisation diélectrique de Kirkwood [9], si on admet son modèle [cf. la première des formules (35)].

La constante molaire de la polarisabilité diélectrique P^M , dite aussi la polarisation molaire ou bien moléculaire, est définie par la relation

$$P^M \equiv (4\pi/3) N_A \langle \alpha^e \rangle \quad (21)$$

La valeur moyenne statistique de la polarisabilité s'exprime, en général, par la formule

$$\langle \alpha^e \rangle_{E,H} = (\partial/\partial F) \langle m_F \rangle_{E,H}; \quad (22)$$

la valeur de $\langle \alpha^e \rangle$ est prise pour $E = 0$ et $H = 0$. On obtient donc immédiatement

$$P^M = (4\pi/3) N_A (\mathcal{C}_E + \Theta^e R_P), \quad (23)$$

l'expression montrant que le terme polaire de la polarisation est réduit (ou accru), en général, par un facteur R_P .

Nous définissons les constantes molaires de la saturation diélectrique dans le champ magnétique ou électrique par les relations :

$$\left. \begin{aligned} S_{em}^M &\equiv (4\pi/3) N_A [\langle \alpha^e \rangle_{e,H} - \langle \alpha^e \rangle] H^2, \\ S_{ee}^M &\equiv (4\pi/3) N_A [\langle \alpha^e \rangle_{e,0} - \langle \alpha^e \rangle] F^2. \end{aligned} \right\} (24)$$

En effectuant, avec l'expression (18), les opérations indiquées par les formules (22) et (24), on déduit :

$$\begin{aligned} S_{em}^M &= (2\pi N_A/3) (3 \cos^2 \Omega - 1) (\mathcal{C}_1^{em} R_{CM} + \mathcal{C}_2^{em} R_K), \\ S_{ee}^M &= 4\pi N_A (\mathcal{C}_1^{ee} R_{CM} + 2\mathcal{C}_2^{ee} R_K - \mathcal{C}_3^{ee} R_S). \end{aligned} \quad (25)$$

Ce que nous mesurons, dans l'étude expérimentale de la saturation diélectrique, c'est le changement de la constante diélectrique sous l'action du champ électrique ($\Delta\epsilon^e$) ou magnétique ($\Delta\epsilon^m$). Si nous faisons les corrections dues aux effets parasites tels que l'électro et la magnétostriktion, ainsi que l'effet électrocalorique, nous obtenons $\Delta\epsilon_{\text{sat}}^e$ et $\Delta\epsilon_{\text{sat}}^m$, effets dus à la saturation proprement dite. Afin d'établir une relation entre ces grandeurs, d'une part, et les constantes molaires (25) de la saturation d'autre part, écrivons l'expression fondamentale :

$$\epsilon = 1 + 4\pi N_0 (\partial/\partial E) \langle m_F \rangle_{E,H}, \quad (26)$$

où $N_0 = N_A d/M$ est le nombre de molécules contenues dans 1 cm³ de liquide. En tenant compte de la définition de la polarisabilité exprimée par la formule (22), nous aurons l'expression suivante :

$$\epsilon(E, H) = 1 + 4\pi N_0 \langle \alpha^e \rangle_{E,H} \partial F/\partial E, \quad (27)$$

tandis que sans le champ extérieur on a

$$\epsilon_0 = 1 + 4\pi N_0 \langle \alpha^e \rangle (\partial F/\partial E)_{E=0}. \quad (27a)$$

On en déduit le changement de la constante diélectrique dû à la saturation électrique ou magnétique :

$$\Delta\epsilon_{\text{sat}}^e = \epsilon(E, 0) - \epsilon_0 = 3 \frac{d}{M} S_{ee}^M F^2 \frac{\partial F}{\partial E} \left[1 - \left(\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_0} \right]^{-1}, \quad (28)$$

$$\Delta\epsilon_{\text{sat}}^m = \epsilon(0, H) - \epsilon_0 = 3 \frac{d}{M} S_{em}^M H^2 \frac{\partial F}{\partial E} \left[1 - \left(\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_0} \right]^{-1},$$

où la fonction f est définie par la formule

$$f = 4\pi N_0 (\mathcal{C}_E + \Theta^e R_P) \partial F/\partial E. \quad (29)$$

Dans le cas des gaz cette fonction ne dépend de ϵ que par $\partial F/\partial E$, tandis que dans les liquides c'est encore le moment μ et par suite Θ^e qui est modifié par le milieu entourant les molécules.

4. Le rapport entre les deux biréfringences, magnétique et électrique, et le changement de la constante diélectrique sous l'action du champ magnétique.

— Les formules générales, que nous avons déduites, permettent d'établir une relation importante entre les constantes expérimentales des deux biréfringences, magnétique et électrique, d'une part, et le changement de la constante diélectrique $\Delta\epsilon_{\text{sat}}^m$ du même liquide, soumis à l'action du champ magnétique intense, d'autre part. De cette manière, on peut évaluer la valeur de $\Delta\epsilon_{\text{sat}}^m$, qui, pour les liquides purs, est jusqu'à présent inconnue⁽¹⁾. Il y a plus de vingt ans que nous avions, M. Schérer et moi, fait des efforts pour mettre en évidence l'effet de l'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique des liquides purs, mais nous avons dû reconnaître que nous ne pourrions qu'établir une limite supérieure de la valeur cherchée [31-33]. Les travaux ultérieurs ont été interrompus par la guerre et, par suite des difficultés économiques et politiques d'après la guerre, il fallut plus de dix ans pour construire, nous-même, un grand électro-aimant et pour mettre au point un dispositif de mesure d'une grande sensibilité. Indépendamment de la méthode de mesure de $\Delta\epsilon_{\text{sat}}^m$ dans les champs magnétiques constants, nous avons élaboré, MM. Malecki, Surma, M^{lle} Gibalewicz et l'un de nous [34] une méthode d'impulsions magnétiques qui nous permet d'obtenir des champs magnétiques d'impulsions de l'intensité de 350 kOe, dans un volume de 1 cm³.

La relation entre les constantes expérimentales dont nous parlons résulte des formules (14), (15), (25) et (28). Pour les liquides, dont les molécules peuvent être considérées comme ayant la symétrie de révolution, la relation en question est de la forme :

$$\Delta\epsilon_{\text{sat}}^m = (3 \cos^2 \Omega - 1) \frac{6n^2}{(n^2 + 2)^2} K \frac{\delta^m}{\delta^e} h(\epsilon) H^2, \quad (30)$$

où $\delta^m = \mathcal{C}_{33}^m - \mathcal{C}_{11}^m$, anisotropie magnétique, peut être déduite de la constante molaire de Cotton-Mouton (15) pour la même substance dans l'état gazeux ($R_{CM} = 0$) ou en solution dans un solvant

⁽¹⁾ L'influence du champ magnétique sur la constante diélectrique des cristaux liquides a été trouvée par Jezewski [29] et Kast [30].

non polaire (extrapolée pour la concentration nulle) :

$$C^M = 2\pi N_A (2/45 kT) \delta^o \delta^m, \quad (31)$$

$\delta^o = \alpha_{33}^o - \alpha_{11}^o$ étant l'anisotropie optique. La fonction $h(\varepsilon)$ prend la forme

$$h(\varepsilon) = [1 - (\partial/\partial\varepsilon)_{\varepsilon=\varepsilon_0}]^{-1} (E/F)^2 (\partial F/\partial E), \quad (32)$$

et dépend sensiblement du champ interne dans le liquide diélectrique.

Nous avons calculé $\Delta\varepsilon_{\text{sat}}^m$, dans le nitrobenzène, pour le champ magnétique de 40 kOe parallèle au champ électrique. En admettant le champ interne de Lorentz, on obtient

$$\Delta\varepsilon_{\text{sat}}^m = 5.10^{-5},$$

tandis que l'hypothèse du champ interne d'Onsager fournit

$$\Delta\varepsilon_{\text{sat}}^m = 2.10^{-5}.$$

Ainsi l'examen simultané de deux biréfringences et de la saturation magnétique de la polarisation diélectrique peut nous donner, entre autres, des indications sur le champ interne dans les liquides.

5. Comparaison de la théorie avec l'expérience.

— Il nous semble, qu'une méthode bien apte à comparer les résultats théoriques et expérimentaux est celle dans laquelle on calcule les facteurs de réduction d'après la théorie d'une part et d'après l'expérience d'autre part. Toutefois ce premier problème est très difficile, bien que, pour la biréfringence magnétique, il soit le plus accessible.

Afin de calculer le facteur de réduction expérimental de biréfringence magnétique, il faut faire les mesures de toutes les grandeurs nécessaires pour calculer les constantes molaires, conformément aux formules (14), c'est-à-dire : la constante habituelle de Cotton-Mouton, l'indice de réfraction et la densité d'une substance à l'état liquide, aussi bien qu'à l'état gazeux. Puisque la mesure de la biréfringence magnétique des vapeurs sous faible pression est jusqu'à présent impossible, même pour le nitrobenzène [35], il est préférable de faire les mesures avec les solutions dans le tétrachlorure de carbone ou dans d'autres liquides non polaires et peu biréfringents. Dans ce cas, la constante molaire de Cotton-Mouton d'une substance pure dissoute se déduit de la formule d'additivité :

$$C_{12}^M = C_1^M f_1 + C_2^M f_2, \quad (33)$$

où C_{12}^M est la constante molaire de Cotton-Mouton de la solution, C_1^M et C_2^M les constantes molaires du solvant et du corps dissous, f_1 et f_2 les fractions molaires des composants.

Si nous négligeons le couplage des molécules dissoutes avec le solvant, nous pouvons introduire C_2^M extrapolé à $f_2 \rightarrow 0$ au lieu de

$$C_{\text{gaz}}^M = 2\pi N_A \Theta_1^m$$

et calculer le facteur de réduction

$$R_{CM} = C^M / C_{\text{gaz}}^M \simeq C_2^M(t) / C_2^M(t \rightarrow 0). \quad (34)$$

Les constantes molaires de Cotton-Mouton, C_2^M , pour les différentes concentrations de quelques corps polaires et d'un liquide non polaire (CS_2) dans un solvant non polaire, sont données par la figure 1.

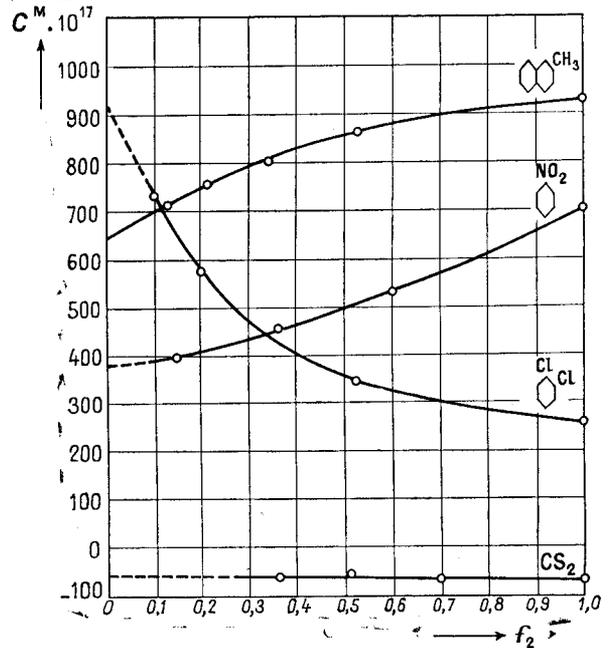


FIG. 1. — Les constantes molaires de Cotton-Mouton de quatre corps diamagnétiques en fonction de la concentration moléculaire dans un dissolvant non polaire (calculées par M^{me} B. Fechner).

Les courbes se rapportent : 1) au nitrobenzène dissous dans CCl_4 , d'après les mesures de M. A. Goldet et l'un de nous [36, 37] ; 2) à l'orthodichlorobenzène dissous dans la paraffine liquide, d'après K. H. Grodde [38] ; 3) au β -méthyl-naphtalène dans CCl_4 , d'après les mesures de M. J. Rabinowitch [39] et de M. C. Salceanu [40] ; 4) et enfin au sulfure de carbone dans CCl_4 , d'après Chinchalkar [41]. On voit que pour le sulfure de carbone, substance non polaire, la constante molaire de Cotton-Mouton C_2^M dépend à peine de la concentration, alors que, pour les substances polaires, cette dépendance est considérable. Les facteurs de réduction correspondants, en fonction de la concentration, sont représentés par les courbes de la figure 2.

Comme nous l'avons déjà dit, la théorie permet, d'autre part, de calculer les facteurs de réduction, d'après la formule (9). Toutefois, c'est en général une tâche extrêmement difficile et, pour qu'elle soit exécutable, il est maintenant nécessaire d'admettre une hypothèse raisonnable sur la forme des molé-

cules et sur la nature des forces d'interaction moléculaire.

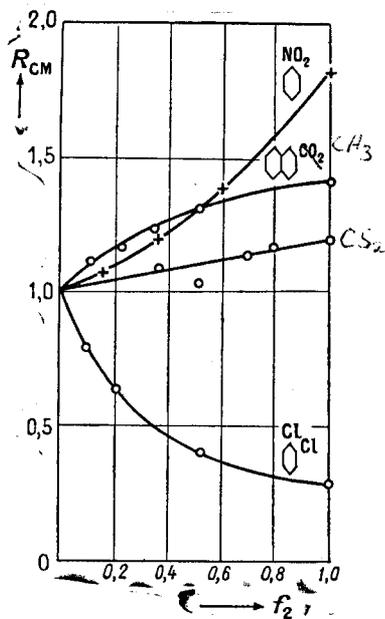


FIG. 2. — Les facteurs de réduction de la biréfringence magnétique des mêmes corps en fonction de la concentration moléculaire.

Si nous adoptons, par exemple, un modèle de liquide, dans lequel les molécules sont groupées de telle façon, qu'une molécule entre en interaction avec $z = N - 1$ molécules les plus proches, dont les interactions mutuelles sont toutefois négligeables, les expressions générales (9) et (20) acquièrent la forme :

$$\left. \begin{aligned} R_P &= 1 + z \langle \cos \theta \rangle, \\ R_{CM} &= 1 + \frac{3}{2} z [\langle \cos^2 \theta \rangle - (1/3)] \\ R_K &= \frac{1}{2} [3 \langle (1 + z \cos \theta)^2 \rangle - (1 + z) (1 + z \langle \cos \theta \rangle)] \\ R_S &= \frac{1 + z}{2} [5 \langle (1 + z \cos \theta)^2 \rangle - 3 \langle (1 + z \cos \theta)^2 \rangle], \end{aligned} \right\} (35)$$

où R_P est identique à la formule de Kirkwood [9].

Pour $z = 1$ nous avons le cas du couplage deux à deux :

$$\left. \begin{aligned} R_P &= 1 + \langle \cos \theta \rangle, \quad R_{CM} = 1 + 3/2 [\langle \cos^2 \theta \rangle - (1/3)] \\ R_K &= 1 + 2 \langle \cos \theta \rangle + (3/2) [\langle \cos^2 \theta \rangle - (1/3)], \\ R_S &= 1 + 4 \langle \cos \theta \rangle + 5 \langle \cos^2 \theta \rangle - 3 [\langle \cos^2 \theta \rangle - (1/3)]. \end{aligned} \right\} (36)$$

Admettons, ensuite, que l'énergie d'une paire moléculaire peut s'exprimer par la formule

$$U_N = U_2 = \pm W \cos \theta, \quad (37)$$

θ étant l'angle entre les dipôles des deux molécules

(qui sont situés suivant leurs axes de symétrie). C'est le cas où la position privilégiée des deux molécules est celle des dipôles antiparallèles ou parallèles (2). Dans ce cas, les formules (36) deviennent identiques avec celles obtenues précédemment par l'un de nous [27] :

$$\left. \begin{aligned} R_P &= 1 \pm L, \quad R_{CM} = 2 - 3(L/y), \\ R_K &= 2 - 3(L/y) \pm 2L, \\ R_S &= 6(L/y) - (1 \pm 5L) (1 \mp L). \end{aligned} \right\} (38)$$

Dans ces formules $L \equiv L(y)$ désigne la fonction de Langevin, y étant l'énergie d'interaction exprimée en unités sans dimensions : $y = W/kT$.

Nous avons supposé, pour le nitrobenzène, que la forme des molécules est allongée et que les forces d'interaction sont celles des dipôles. Dans ces conditions les molécules tendent à se coupler deux à deux, de telle façon que la position du minimum de l'énergie potentielle soit celle dans laquelle les dipôles sont antiparallèles.

Les facteurs de réduction R_P , R_{CM} , R_K et R_S , pour le nitrobenzène calculés d'après les formules (38) (les signes en bas) sont représentés en fonction de y par les courbes de la figure 3. On

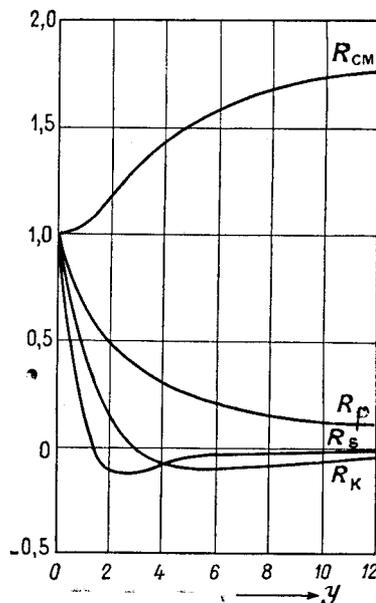


FIG. 3. — Les facteurs de réduction pour les phénomènes d'orientation moléculaire, calculés d'après les formules (38), en fonction de l'énergie d'interaction $y = W/kT$.

voit, que le facteur de réduction de la biréfringence magnétique, R_{CM} , croît avec l'énergie d'interaction y . Puisque cette énergie décroît avec r^{-3} (r étant la distance entre les molécules voisines), nous voyons qu'elle croît avec la concentration. De cette façon R_{CM} croît avec la concentration, ce que

(2) Dans les publications antérieures [22-27] l'angle entre le dipôle considéré et la direction du minimum de l'énergie potentielle était désigné par θ .

montre en effet l'expérience pour le nitrobenzène (fig. 2). Cependant, les autres facteurs de réduction décroissent avec la concentration. L'inversion de la saturation diélectrique dans le nitrobenzène trouve son explication dans le parcours de la courbe théorique R_S .

Il faut souligner que, jusqu'à présent, le liquide unique, pour lequel les quatre phénomènes d'orientation moléculaire ont été étudiés en fonction de la concentration dans toute leur complexité (de telle sorte qu'on puisse calculer les constantes molaires et les facteurs de réduction en fonction de la concentration), ce liquide, unique pour le moment, est le nitrobenzène. Les figures 1 et 2 dans la publication [26] montrent que, pour le nitrobenzène, les facteurs de réduction, — R_P , R_{CM} , R_K et R_S , varient avec la concentration d'une façon très différente, selon le champ interne (Lorentz ou Onsager) que l'on admet pour le calcul des constantes molaires P^M , K^M et S_e^M .

Afin de rechercher, s'il existe un accord quantitatif de la théorie avec l'expérience, il fallait, outre l'interaction avec la molécule la plus proche, admettre une certaine interaction avec d'autres molécules environnantes, quoique l'action de la molécule la plus proche restât la plus importante. Nous avons, dans un travail précédent [26, 27], considéré cette interaction d'une manière approximative. Nous avons admis, en particulier, outre l'interaction deux à deux, une interaction parmi les couples moléculaires « assez rigides » qui conduit, pour les grandes concentrations, à la formation de doubles paires. En outre, nous avons considéré l'interaction de la molécule donnée avec un grand nombre de molécules environnantes en admettant l'existence du couplage du type Fowler-Debye [6, 7]. Avec ces trois types d'interaction nous avons calculé, pour le nitrobenzène, les facteurs de réduction R_P , R_{CM} , R_K et R_S en fonction de la concentration (ceux-ci sont représentés par la figure 3 de la publication [26]).

Il est remarquable, qu'avec le champ de Lorentz, il n'était pas possible d'obtenir un accord avec l'expérience, tandis qu'avec le champ d'Onsager l'accord avec l'expérience, pour les quatre phénomènes et pour toutes les concentrations, est assez bon. Les dernières mesures, plus précises, de saturation diélectrique que nous avons récemment faites, M. Chelkowski et l'un de nous [42], permettront d'établir les nouvelles valeurs de constantes définissant l'interaction moléculaire, ce qui conduira à améliorer l'accord entre la théorie et l'expérience pour la biréfringence magnétique du nitrobenzène.

Ajoutons, pour terminer, que dans les phénomènes d'orientation moléculaire, c'est en outre l'action du champ extérieur sur la molécule elle-même, ou les déformations d'ordres supérieurs, qui jouent un certain rôle, quoique beaucoup plus faible, que l'orientation des molécules. En admettant l'existence d'une telle action nous avons obtenu deux expressions supplémentaires pour chacune des grandeurs $\langle m_F \rangle_{E,H}$ et $\langle m_{F^0} \rangle_{E,H}$; une de ces expressions est munie d'un facteur de réduction égal à R_P . Une théorie de la saturation diélectrique basée sur cette supposition a été publiée par l'un de nous en 1937 [43, 44]. Une théorie générale de tous les phénomènes d'orientation moléculaire dans les liquides avec l'examen des déformations d'ordres supérieurs sera publiée ultérieurement dans *Acta Physica Polonica*.

Manuscrit reçu le 12 juin 1957.

Note ajoutée à la correction des épreuves :

Cet article étant rédigé, l'un de nous (A. P.) a reçu de M. J. A. Schellman le manuscrit de son travail « Dielectric Saturation of Associated Liquids ». Dans ce travail l'auteur a calculé le terme purement polaire de la saturation diélectrique, en négligeant la polarisabilité des molécules et en admettant un modèle spécial d'interaction moléculaire. Dernièrement ce travail a paru dans le *Journal of Chemical Physics* [45].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Œuvres Scientifiques d'Aimé Cotton, C. N. R. S., Paris, 1956.
- [2] LANGEVIN (P.), *Le Radium*, 1910, **7**, 249.
- [3] DEBYE (P.), *Physik Z.*, 1912, **13**, 97. MARX, *Handb. Radiologie*, 1925, **6**, 633.
- [4] BORN (M.), *Ann. Physik*, 1918, **55**, 177 ; *Optik*, Berlin, 1933.
- [5] VAN VLECK (J. H.), *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford, 1932.
- [6] DEBYE (P.), *Physik Z.*, 1935, **36**, 100.
- [7] FOWLER (R. H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1935, A **149**, 1.
- [8] ONSAGER (L.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1486.
- [9] KIRKWOOD (J.), *J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 911.
- [10] ANSELM (A.), *J. Exp. Théor. Phys.* (en russe), 1943, **13**, 432.
- [11] FRÖHLICH (H.), *Theory of Dielectrics*, Oxford, 1949.
- [12] DEBYE (P.), *Physik Z.*, 1935, **36**, 193.
- [13] FRENKEL (J.), *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford, 1946.
- [14] ANSELM (A.), *J. Exp. Théor. Phys.* (en russe), 1944, **14**, 364.
- [15] BOOTH (F.), *J. Chem. Physics*, 1951, **19**, 391, 1327, 1615.
- [16] BUCKINGHAM (A. D.), *J. Chem. Physics*, 1956, **25**, 428.
- [17] RAMAN (C. V.) et KRISHNAN (K. S.), *Proc. Roy. Soc.*, 1928, A **117**, 1.
- [18] DUPUY (G.) et SCHÉRER (M.), *Annales de Physique*, 1933, **19**, 5.
- [19] MALLEMAN (R. de), *Colloques Internationaux du C. N. R. S.*, 1949, **17**, 144.
- [20] FRIEDRICH (H.), *Physik Z.*, 1937, **38**, 318.
- [21] BUCKINGHAM (A. D.) et POPLE (J. A.), *Proc. Phys. Soc.*, 1956, B **69**, 1133.
- [22] PIEKARA (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1937, **204**, 1106.

- [23] PIEKARA (A.), *Acta Phys. Polonica*, 1937, **6**, 130 ; *Z. Physik*, 1938, **108**, 395.
- [24] PIEKARA (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **208**, 990, 1150.
- [25] PIEKARA (A.), *Proc. Roy. Soc.*, 1939, A **172**, 360.
- [26] PIEKARA (A.), *Nature*, 1947, **159**, 337.
- [27] PIEKARA (A.), *Acta Phys. Polonica*, 1950, **10**, 37, 107.
- [28] PIEKARA (A.) et PIEKARA (B.), *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **203**, 852, 1058.
- [29] JEZEWSKI (M.), *J. Physique Rad.*, 1924, **5**, 59 ; *Z. Physik.*, 1926, **40**, 153 ; 1929, **52**, 268, 878.
- [30] KAST (W.), *Ann. Physik*, 1924, **73**, 145 ; *Z. Phys.*, 1927, **42**, 81.
- [31] PIEKARA (A.), *Acta Phys. Polonica*, 1935, **4**, 53, 73, 163.
- [32] PIEKARA (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **202**, 206.
- [33] PIEKARA (A.) et SCHÉNER (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **202**, 115.
- [34] PIEKARA (A.), MALECKI (J.), SURMA (M.) et GIBALEWICZ (J.), *Proc. Phys. Soc.*, 1957, B **70**, 432.
- [35] KÖNIG (H.), *Ann. Physik*, 1938, **31**, 289.
- [36] GOLDET (A.) et PIEKARA (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1934, **199**, 271.
- [37] PIEKARA (A.), *J. Physique Rad.*, 1934, **5**, 541.
- [38] GRODDE (H.), *Physik. Z.*, 1938, **39**, 772.
- [39] RABINOWITSCH (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1936, **203**, 991.
- [40] SALCEANU (C.), *C. R. Acad. Sc.*, 1932, **194**, 863.
- [41] CHINCHALKAR (S. W.), *Ind. J. Phys.*, 1932, **7**, 491.
- [42] PIEKARA (A.) et CHELKOWSKI (A.), *J. Chem. Physics*, 1956, **25**, 794.
- [43] PIEKARA (A.), *Acta Phys. Polonica*, 1937, **6**, 150.
- [44] PIEKARA (A.), *Physik. Z.*, 1937, **38**, 671.
- [45] SCHELLMAN (J. A.), *J. Chem. Physics*, 1957, **26**, 1225.