

## Sur la Diffusion, par les Cristaux Liquides du Type Nématique, de la Lumière Polarisée

PAR PIERRE CHATELAIN

*Laboratoire de minéralogie, Faculté des sciences de Montpellier, Hérault, France*

(Reçu le 15 février 1948 et revu le 5 septembre 1948)

Experiments have been made on the scattering of plane polarized sodium light by an orientated preparation of azoxyanisole in the liquid-crystal state at scattering angles,  $\phi$ , from 0 to 50°. It is found that the most intense scattered radiation is polarized at right angles to the vibration direction of the incident beam. The variation of the scattered intensity,  $\xi$ , as a function of  $\phi$  is given by  $\xi = k/(\sin \phi)^{1.6}$  and shows that scattering is due to large particles; a comparison of scattering in forward and backward directions indicates that the dimensions of these particles are of the order of 0.2  $\mu$ . The principle of reciprocity is found to apply to the liquid-crystal preparation, as is to be expected for a medium possessing an axis of revolution.

### Introduction

Les cristaux liquides (type azoxyanisole entre 118° et 135° C.) diffusent beaucoup de lumière lorsqu'ils sont dans la phase nématique. Même si la préparation étudiée est uniformément orientée dans toute son étendue (par frottement des parois par exemple (Chatelain, 1941, 1942, 1943)) le milieu paraît trouble; il devient limpide lorsque le liquide devient isotrope par élévation de température.

Ce trouble avait fait émettre l'hypothèse que ces corps n'étaient pas purs; elle fut rapidement abandonnée; on a affaire à un phénomène de diffusion très intense, analogue à la diffusion produite par un liquide près de l'état critique; son intensité est telle que des mesures photométriques visuelles sont possibles.

Dès 1923, Riwlin (1923) a fait des mesures de transparence sur des préparations orientées par un champ magnétique. Plus récemment de Braff & Ornstein (1936) ont étudié, par une méthode photographique, la lumière diffusée. Les résultats donnés sont très incomplets, et les deux auteurs ont été gênés dans leurs mesures par l'action des parois limitant la préparation. Celle-ci modifiant l'action orientatrice du champ magnétique, ils n'ont pu étudier l'état de polarisation de la lumière diffusée. Zwetkoff (1938) en a fait une étude plus complète dans le cas particulier de la diffusion à 90°.

Ayant la possibilité d'orienter parfaitement les cristaux liquides de ce type par la seule action des parois, j'ai entrepris l'étude de la lumière diffusée en fonction de l'angle de diffusion, de la température, le faisceau excitant la diffusion étant constitué par de la lumière monochromatique (raie D du sodium) polarisée, le faisceau diffusé étant analysé.

### Dispositif expérimental

#### Préparation

L'azoxyanisole est fondu entre deux parois planes de verre, ces parois ayant été préalablement nettoyées,

puis frottées dans une direction déterminée; une préparation de cristal liquide d'orientation uniforme est ainsi obtenue; elle est équivalente au point de vue optique à une lame taillée parallèlement à l'axe dans un cristal uniaxe positif dont la biréfringence serait, suivant la température, de une à deux fois celle de la calcite; la direction de l'axe est celle du frottement. L'épaisseur d'une telle préparation est faible, quelques dixièmes de millimètres. Si on dépasse 1 mm., la proportion de lumière diffusée est telle qu'il n'est plus possible de s'assurer optiquement de son orientation.

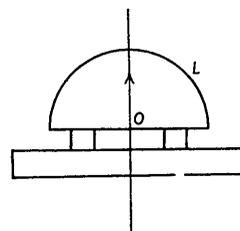


Fig. 1. Schéma d'une préparation (type II).

J'ai donc opéré sur des préparations d'épaisseur 0,25 mm., déterminée par des cales de verre. J'ai utilisé suivant la nature des mesures à effectuer deux types de préparations:

(1) Des préparations (type I) limitées par deux lames de verre à faces parallèles sans défauts, ne diffusant pas de lumière.

(2) Des préparations (type II) limitées inférieurement par une lame à faces parallèles, et supérieurement par une lentille demi-boule  $L$  (Fig. 1). La lentille utilisée a un indice de 1,7, compris entre l'indice extraordinaire  $n_e$  et l'indice ordinaire  $n_o$  du cristal liquide; ceci permet de faire l'étude de la diffusion pour des angles de diffusion beaucoup plus grands qu'avec les préparations du type I, car dans ce dernier cas on arrive vite à la réflexion totale; on rend également les pertes par réflexion presque indépendantes de l'orientation des vibrations transportées et de l'angle

de diffusion, principalement au passage du milieu verre au milieu air. Ceci n'est vrai qu'à condition d'utiliser une petite partie de la préparation prise autour du centre  $O$ ; dans nos mesures la surface diffusante a un diamètre ne dépassant pas 3 mm., alors que la lentille  $L$  a un diamètre de 35 mm. Si la partie de la préparation située autour du point  $O$  présente des irrégularités, il faut la refaire; c'est là l'inconvénient de l'emploi de la demi-boule; dans le cas des préparations du type I, la partie la plus parfaite peut être choisie.

Le verre d'indice 1,7 est un verre au plomb qui ne supporte pas le nettoyage chimique à l'acide azotique; il est nettoyé par flambage. Des demi-boules en verre ordinaire d'indice 1,5, qui supportent le nettoyage chimique, ont été également employées; les résultats obtenus ont été les mêmes.

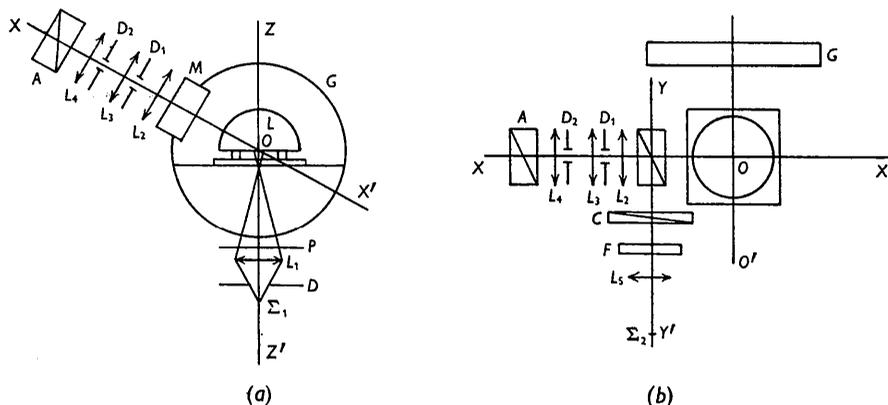


Fig. 2. Schéma du photomètre: (a) projection sur un plan vertical, (b) projection sur un plan horizontal.

Ces préparations sont posées sur une platine chauffante percée d'un trou pour laisser passer la lumière; elles ne sont pas calorifugées, l'épaisseur des lames assure une assez bonne calorifugation, étant donné que la diffusion, comme nous le verrons, est peu sensible à l'action de la température.

#### Le photomètre

Pour mesurer la quantité de lumière diffusée pour diverses valeurs de l'angle de diffusion, un photomètre mobile autour d'un axe horizontal  $OO'$  a été monté sur le cercle d'un goniomètre  $G$  (Fig. 2). La préparation est réglée de telle sorte que le centre  $O$  de la lentille demi-boule se trouve sur l'axe  $OO'$ ; elle est portée par la platine chauffante qui permet de la faire tourner dans son plan en laissant le point  $O$  fixe. Une source  $\Sigma_1$ , constituée par une lampe au sodium Philips, éclaire la préparation en lumière monochromatique; une lentille  $L_1$  donne de  $\Sigma_1$  une image située sensiblement au foyer de  $L$ , et d'un diaphragme  $D$  une image qui limite exactement la surface diffusante  $S$  dans le plan de la préparation; enfin une lame polarisante  $P$  polarise la lumière qui se propageant suivant la direction moyenne  $Z'Z$  va exciter la diffusion par le cristal liquide en  $S$ .

Le photomètre proprement dit est constitué par deux bancs d'optique rectangulaires; l'un  $X'X$  se trouve dans le plan vertical parallèle au cercle du goniomètre, l'autre  $Y'Y$  est parallèle à l'axe  $OO'$ , autour duquel cet ensemble peut tourner.

Un cube de Lummer  $M$  permet de comparer les faisceaux, provenant de la préparation suivant  $X'X$ , avec un faisceau de comparaison provenant d'une source auxiliaire, mobile avec l'appareil, suivant  $Y'Y$ . Un viseur  $L_3L_4$  permet de mettre au point sur l'hypothénuse du cube. Un Glazebrook  $A$  analyse la lumière diffusée.  $D_1$  et  $D_2$  sont des diaphragmes destinés à éliminer la lumière parasite. Le faisceau de comparaison est fourni par une lampe  $\Sigma_2$  identique à la lampe  $\Sigma_1$ ; elle éclaire un verre dépoli  $F$  placé de telle sorte que son image, fournie par  $L_2$ , se trouve con-

fondue avec l'image de  $S$ . Un coin absorbant gradué  $C$  permet de réaliser l'égalité des éclairagements des deux plages du cube de Lummer.

Le réglage de l'appareil consiste en définitive à faire que l'axe  $Z'Z$  suivant lequel la lumière excitatrice se propage, et l'axe  $X'X$  direction moyenne de la lumière diffusée se coupent en  $O$ . L'angle  $ZOX$  ( $=\alpha$ ) mesure l'angle de diffusion dans l'air.

#### Interprétation des mesures

Le repérage des positions du coin, lorsque l'égalité d'éclairément  $E$  des deux plages du cube de Lummer est réalisée, permet de calculer immédiatement le rapport des éclairagements de ces plages pour deux expériences différant soit par la valeur de l'angle  $\alpha$ , soit par l'état de polarisation des faisceaux incidents ou diffusés, soit par l'orientation des lignes neutres de la préparation par rapport à ces vibrations.

Mais par suite des réfractions qui se produisent au passage des différents dioptres séparant le cristal liquide de l'air, ces résultats ne se traduisent pas immédiatement en résultats comparables dans le milieu cristal liquide.

Il faut donc, tout d'abord, établir les relations liant les éclairagements mesurés à des grandeurs photo-

métriques caractéristiques du cristal liquide. J'ai choisi les brillances correspondant à un angle de diffusion  $\phi$  dans le cristal liquide et à l'une ou l'autre des vibrations transportées par les ondes se propageant dans cette direction. J'ai admis que les calculs pouvaient se faire, étant donnée la faible épaisseur de la préparation, comme si l'on avait une surface diffusante et non un volume diffusant.

Si  $d\Phi$  est le flux transporté par un faisceau d'ouverture  $d\omega$  dans la direction  $\phi$ ,  $S$  la surface diffusante, nous pouvons écrire,  $B_\phi$  étant la brillance,

$$d\Phi = B_\phi S \cos \phi d\omega.$$

Nous serons ainsi conduits à comparer des brillances correspondant à des flux transportés par des faisceaux d'égale étendue géométrique. C'est ainsi que l'on procède en photométrie des milieux isotropes. Mais ici nous avons affaire à un milieu anisotrope, et très fortement anisotrope (indices pour la raie D à 125° C. :  $n_e = 1,83$ ,  $n_o = 1,57$ ). Nous allons donc être amené à comparer les résultats correspondant à des indices très différents. Quelles sont alors les grandeurs photométriques comparables? Chaumont (1915) pense que ce sont les brillances  $\xi$  calculées à partir de faisceaux *d'égale étendue optique*, et non les brillances  $B$  calculées à partir de faisceaux *d'égale étendue géométrique*. La relation entre ces deux grandeurs est simple; si  $n$  est l'indice du milieu pour la direction et la vibration étudiée on a

$$d\Phi = B_\phi S \cos \phi d\omega = \xi_\phi S n^2 \cos \phi d\omega,$$

d'où 
$$B_\phi = n^2 \xi_\phi.$$

En général, je donnerai les valeurs de  $\xi$ , mais certains résultats s'énonçant plus simplement en utilisant  $B$ , j'emploierai quelquefois cette grandeur.

Soient deux mesures (1) et (2), les éclairagements produits  $E_1$  et  $E_2$ , les facteurs de transmissions par les divers dioptrés à traverser  $\tau_1$  et  $\tau_2$ , les angles de diffusion dans l'air  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , les angles correspondants dans le cristal liquide  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , les brillances  $\xi_1$  et  $\xi_2$ , les indices  $n_1$  et  $n_2$ ; ces grandeurs sont liées entre elles par la relation

$$\frac{\xi_2}{\xi_1} = \frac{\tau_1}{\tau_2} \times \frac{E_2}{E_1} \times \frac{\cos \alpha_1}{\cos \alpha_2},$$

avec  $n_1 \sin \phi_1 = \sin \alpha_1$ ,  $n_2 \sin \phi_2 = \sin \alpha_2$ ,

dans le cas d'une préparation à faces parallèles; et

$$n_1 \sin \phi_1 = N \sin \alpha_1, \quad n_2 \sin \phi_2 = N \sin \alpha_2,$$

dans le cas où la partie supérieure de la préparation est surmontée d'une demie boule d'indice  $N$ . Dans ce dernier cas, les valeurs de  $\tau_1$  et  $\tau_2$  restant très voisines de 1 pour des valeurs de  $\alpha$  inférieures à 60°, le rapport  $\tau_1/\tau_2$  peut être pris égal à 1 sans erreur appréciable.

### Résultats des mesures

#### Action de la température

Quelles que soient les conditions expérimentales choisies, quand on fait varier seulement la température

de la préparation, l'éclairément  $E$  de la plage du cube de Lummer qui reçoit la lumière diffusée reste très sensiblement le même, et cela dans tout le domaine d'existence du para-azoxyanisole à l'état de cristal liquide, c'est à dire de 135° à 118° C. et même 105° C., ce corps restant assez facilement en surfusion. La répartition de la lumière diffusée dans l'air par le cristal liquide est indépendante, à la précision de nos mesures près, de la température. J'indiquerai plus loin comment se modifie cette répartition au sein du cristal liquide quand la température varie, mais pour le moment deux conséquences pratiques de ce fait sont à retenir:

(1) Il n'est pas nécessaire de connaître d'une façon précise la température à laquelle les mesures sont faites, ce qui permet de ne pas enfermer les préparations dans une sorte de petit four.

(2) Il suffit de mesurer une fois pour toutes les éclairéments  $E$  dans les divers cas expérimentaux possibles; les brillances  $\xi$  seront connues en fonction de  $\alpha$ ; ce n'est que pour connaître les valeurs de  $\phi$  correspondantes qu'il faudra faire appel aux valeurs des indices  $n_e$  et  $n_o$ , valeurs qui dépendent dans de notables proportions de la température; ces valeurs sont connues (Chatelain, 1937). Les résultats qui suivent correspondent à la température moyenne de 125° C., les indices  $n_e$  et  $n_o$  pour la raie D ayant pour valeur à cette température 1,83 et 1,57.

#### Etat de polarisation et intensité de la lumière diffusée

L'étude a porté principalement sur des préparations orientées d'azoxyanisole équivalentes au point de vue optique à des lames minces taillées parallèlement à l'axe. Les mesures se décomposent en trois séries correspondant à des conditions expérimentales différentes, et par suite, de précisions également différentes. La série de mesures la plus précise porte sur la diffusion vers l'avant, l'angle  $\phi$  étant compris entre 8 et 50°; dans une deuxième série d'expériences la diffusion arrière a été comparée à la diffusion avant; dans une troisième série une partie de la lumière diffusée vers l'avant a pu être étudiée pour les très faibles angles de diffusion. Enfin quelques mesures ont été effectuées sur des préparations perpendiculaires à l'axe.

Ces mesures ont été répétées ensuite sur des préparations de para-azoxyphénétol.

Dans tous les cas le faisceau de lumière excitant est polarisé rectilignement, la direction de polarisation étant parallèle à une des lignes neutres de la préparation.

#### Diffusion vers l'avant

*I° groupe.* L'axe optique, c'est à dire la droite autour de laquelle le milieu cristal liquide est de révolution, est perpendiculaire au plan de diffusion, c'est à dire au plan défini par la direction moyenne du faisceau de lumière excitatrice et la direction moyenne

de la lumière diffusée. Le plan de diffusion est un plan de symétrie, il y a donc lieu de décomposer la lumière diffusée en deux composantes principales à l'aide d'un analyseur: l'une, perpendiculaire à ce plan, correspond à la vibration extraordinaire d'indice  $n_e$  (constant pour tout angle de diffusion); l'autre, dans le plan de diffusion, correspond à la vibration ordinaire d'indice  $n_o$ .

Ce groupe se subdivise en:

(Ia) La vibration éclairante,  $H_d$ , est dans le plan de diffusion; la lumière diffusée sera décomposée en deux faisceaux, l'un extraordinaire de brillance  $\xi_{ed}$  vibrant perpendiculairement au plan de diffusion, l'autre ordinaire de brillance  $\xi_{od}$  vibrant dans le plan de diffusion.

(Ib) La vibration éclairante,  $H_p$ , est perpendiculaire au plan de diffusion; les brillances des vibrations diffusées sont respectivement  $\xi_{ep}$  et  $\xi_{op}$  (Fig. 3).

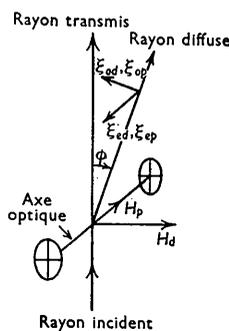


Fig. 3. Position des diverses vibrations du cas I. L'axe optique est perpendiculaire au plan de diffusion.

*II° groupe.* L'axe optique est dans le plan de diffusion; celui-ci reste encore plan de symétrie, et les vibrations principales sont encore, l'une perpendiculaire au plan de diffusion, vibration ordinaire cette fois, d'indice  $n_o$ , et l'autre dans le plan de diffusion, vibration extraordinaire correspondant à un indice  $n_e$ , variable avec l'angle de diffusion.

Comme précédemment ce deuxième groupe se subdivise en deux sous-groupes:

(IIa) La vibration éclairante,  $H_d$ , est dans le plan de diffusion. Les brillances des vibrations diffusées sont respectivement  $\xi_{od}$  et  $\xi_{e'd}$ .

(IIb) La vibration éclairante,  $H_p$ , est perpendiculaire au plan de diffusion. Les brillances sont  $\xi_{e'p}$  et  $\xi_{op}$ .

*Résultats qualitatifs.* Le fait le plus frappant est le suivant: Les faisceaux diffusés les plus intenses sont dans les quatre cas envisagés ceux qui transportent les vibrations diffusées *perpendiculaires* à la vibration excitatrice, et cela d'autant plus que l'angle  $\phi$  est plus petit. Ce résultat est si surprenant au premier abord que j'ai cru m'être trompé dans le repérage des vibrations, mais l'expérience très simple suivante m'a convaincu de la réalité du fait: le photomètre est placé dans la position pour laquelle  $\phi=0$ , il reçoit alors la lumière transmise, l'analyseur  $A$  est alors orienté de façon à éteindre au mieux le faisceau direct; laissant  $A$  dans cette position, on constate, en faisant tourner le photomètre, que l'appareil reçoit le faisceau diffusé le plus intense.

C'est là le fait nouveau sans doute le plus important découvert au cours de ce travail.

*Résultats quantitatifs.* Les résultats donnés dans le Tableau I sont les valeurs moyennes des résultats obtenus dans un grand nombre de mesures; les valeurs de  $\xi$  sont des valeurs relatives, la valeur de  $\xi_{ed}$  du cas Ia ayant été posée arbitrairement égale à 100 pour  $\phi$  égal à  $9^\circ$ ; la longueur d'onde utilisée est celle des raies D du sodium, la température de  $125^\circ$  C.

A noter que dans le groupe I,  $\xi_{ed}=\xi_{op}$  avec un écart systématique pour les grands angles de diffusion.

*Ellipticité.* L'expérience a montré que les deux vibrations diffusées étaient indépendantes. Cela pouvait se prévoir même si chaque élément diffusant introduit entre les deux composantes diffusées une différence de phase déterminée, la lumière diffusée, parcourant un chemin de longueur variable avec chaque élément dans un milieu anisotrope, est composée de vibrations elliptiques, dont les phases possèdent toutes les valeurs possibles; tout se passe en définitive comme si on avait affaire à deux vibrations rectangulaires indépendantes.

#### Diffusion vers l'arrière

Pour faire ces mesures, qui sont en réalité des mesures de comparaison avec la diffusion vers l'avant, des préparations du type I ont été utilisées car elles sont symétriques.

Ces mesures sont moins précises que les précédentes pour deux raisons:

(1) La diffusion vers l'arrière est beaucoup moins intense pour les angles voisins de  $180^\circ$  que la diffusion vers l'avant pour les angles correspondants.

Tableau I. Intensité relative de diffusion vers l'avant

		$\phi$	$8^\circ$	$9^\circ$	$11^\circ$	$15^\circ$	$20^\circ$	$25^\circ$	$30^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$
I	a	$\xi_{ed}$	136	100	75	47	28	20	15	9,5	7
		$\xi_{od}$	15	13	11	9	6,7	6	5,7	5,5	5,5
	b	$\xi_{op}$	138	99	75	47	28	21	16	11	9
		$\xi_{ep}$	18	16	13	10,5	7,5	6	5,8	4,9	4,9
II	a	$\xi_{od}$	86	73	53	32	20	14	11	8,5	8
		$\xi_{e'd}$	22	19	16	11	8,5	8	7	6,8	6,7
	b	$\xi_{e'p}$	67	58	43	24	16	10	8	5,5	5
		$\xi_{op}$	14	12	10,5	7	5,2	4,5	4	3,3	3,1

(2) Par suite de cette faiblesse même la correction suivante est très importante. La lumière excitatrice se réfléchit partiellement sur le couvre objet  $C'$  (Fig. 4). Cette lumière réfléchiée traverse à nouveau le cristal liquide, en se dirigeant vers l'arrière, produisant ainsi vers l'arrière une diffusion avant relativement importante; connaissant la diffusion avant et le pouvoir réflecteur du couvre objet  $C'$ , il est facile de faire cette correction. Cette correction étant faite, on retrouve au point de vue polarisation le même résultat qualitatif énoncé pour la diffusion avant: le faisceau diffusé le plus intense est celui qui transporte la vibration normale à la vibration excitatrice; son intensité reste presque constante; elle croît généralement un peu quand on s'écarte du faisceau excitant la diffusion.

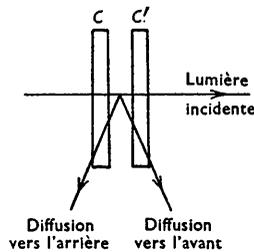


Fig. 4. Schéma du montage pour la mesure de la diffusion vers l'arrière.

Le Tableau 2 donne les valeurs des brillances dans les quatre cas étudiés ci-dessus, rapportées à la valeur 100 de  $\xi_{ed}$  pour  $\phi$  égal à  $9^\circ$ .

Tableau 2. Intensité relative de diffusion vers l'arrière

		$\phi$	$(180-8)^\circ$	$(180-11)^\circ$	$(180-15)^\circ$	$(180-20)^\circ$
I	a	$\xi_{ed}$	3,5	4,2	4,1	5
	b	$\xi_{op}$	3,6	3,9	3,8	4,3
II	a	$\xi_{od}$	3,5	3,2	4,0	4,2
	b	$\xi_{e'p}$	4,2	4,0	3,5	3,9

Les faisceaux correspondant aux autres vibrations ont des intensités encore plus faibles.

*Diffusion pour les petits angles*

Le fait que le faisceau diffusé le plus intense vibre perpendiculairement au faisceau excitant, permet de mesurer son intensité pour des angles très faibles, même dans la partie de l'espace qui reçoit le faisceau transmis par la préparation. Cette mesure a bientôt conduit à l'emploi de faisceaux très fins. Jusqu'ici nous avons utilisé un faisceau de lumière excitatrice dont la demie ouverture dans l'air était de  $3^\circ 30'$ . Faisant varier la demie ouverture de  $2^\circ$  à  $7^\circ$ , on constate que les courbes des brillances relatives restent très sensiblement confondues tant que l'angle de diffusion  $\phi$  est supérieur à  $8^\circ$ , mais que pour des valeurs inférieures à  $8^\circ$  l'allure des courbes est profondément modifiée; les mesures donnent la valeur moyenne de la diffusion entre deux limites  $\phi + \omega$  et  $\phi - \omega$  des angles de diffusion; pour des valeurs suffi-

santes de  $\phi$  par rapport à  $\omega$ , cette valeur moyenne est sensiblement égale à la valeur prise au milieu du domaine, c'est à dire pour l'angle  $\phi$ . Il n'en est plus de même quand  $\phi$  et  $\omega$  sont du même ordre de grandeur.

Fig. 5 donne les valeurs relatives de  $\xi_{ed}$  (cas Ia) pour des valeurs de  $\omega$  égales à  $1^\circ 20'$ ,  $2^\circ 20'$  et  $4^\circ 30'$  (ces valeurs correspondent à des ouvertures dans l'air, pour une préparation du type I, respectivement égales à  $2^\circ$ ,  $3^\circ 30'$  et  $7^\circ$ ); plus le faisceau est étroit, plus le maximum relatif de la brillance  $\xi_{ed}$ , atteint pour une valeur nulle de  $\phi$ , est grand; pour  $\omega = 1^\circ 20'$  il atteint 940, alors que pour  $\omega = 4^\circ 30'$  il atteint seulement 380. Ces nombres subissent des variations pouvant atteindre 20% quand le réglage des préparations est légèrement modifié. Ces courbes montrent seulement que la quantité de lumière diffusée pour les très faibles angles est considérable, la courbe (1) donnant les valeurs vraies de  $\xi_{ed}$  avec la meilleure approximation.

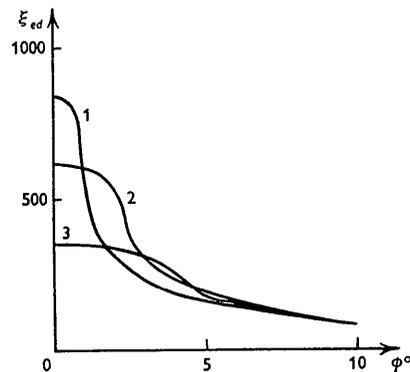


Fig. 5. Courbes relatives à la diffusion pour les petits angles. 1,  $\omega = 1^\circ 20'$ ; 2,  $\omega = 2^\circ 20'$ ; 3,  $\omega = 4^\circ 30'$ .

Des mesures ont été effectuées dans les trois autres cas. Les courbes ont la même allure, les maxima atteints à  $0^\circ$  ayant des valeurs comprises entre 700 et 1000; mais il est difficile de comparer entre eux, de façon précise, ces résultats; toute modification au montage entraînant d'assez grandes variations; en particulier le faisceau excitant la diffusion a la même ouverture dans l'air et transporte le même flux, mais son ouverture est différente dans le cristal liquide suivant qu'il transporte une vibration parallèle à l'axe  $n_o$  ou à l'axe  $n_e$ ; or, nous l'avons vu, toute variation d'ouverture entraîne une très grosse modification des brillances pour les faibles angles.

*Influence de l'étendue de la source diffusante*

Cette influence sur les valeurs relatives des brillances est beaucoup moins grande que celle de l'ouverture des faisceaux incidents, tout au moins dans les limites où nous avons fait varier la surface diffusante, soit de 1 à 3 mm. de diamètre, la distance de la source diffusante au cube de Lummer étant de 10 cm.

### Mesures absolues

Celles-ci sont très délicates; il faut en effet comparer les faisceaux direct et diffusé, dont les intensités sont très différentes; aussi les résultats que nous indiquerons représentent-ils plutôt un ordre de grandeur.

Des mesures faites avec une cellule photoélectrique à couche d'arrêt ont montré qu'une préparation de 0,25 mm. d'épaisseur éclairée avec de la lumière polarisée suivant une de ses lignes neutres laisse passer 45 % de la lumière qu'elle transmet quand, par élévation de température, on amène le para-azoxyanisole à l'état isotrope; 55 % est donc diffusé dans tout l'espace.

A l'aide de cette cellule, le flux de lumière diffusée dans les conditions géométriques définies par notre photomètre a été également déterminé pour  $\phi$  égal à  $9^\circ$ . Tenant compte des ouvertures des faisceaux direct et diffusé, il est possible (Cabannes, 1929) de calculer le rapport de la brillance  $\xi_{ed}$  pour  $\phi = 9^\circ$  à l'éclairement  $H$  de la surface diffusante  $S$  produit par la lumière excitatrice. On trouve  $\xi_{ed; 9^\circ} / H = 0,24$ .

Ces mesures ont été refaites en comparant la préparation d'azoxyanisole avec un verre opalescent dont le pouvoir de diffusion a été mesuré. Nous avons trouvé  $\xi_{ed; 9^\circ} / H = 0,22$ .

On se rendra compte de la grande valeur de la diffusion à  $9^\circ$ , en se rappelant que ce rapport pour un verre *diffusant parfait*, quand on ne prend que la moitié de la lumière qu'il diffuse en interposant un analyseur, donne pour le rapport  $\xi/H$  la valeur 0,08, ou 0,16 sans analyseur.

A  $9^\circ$  du faisceau direct notre milieu cristal liquide paraît donc beaucoup plus brillant qu'une surface diffusante parfaite.

### Cas de préparations perpendiculaires à l'axe

Si les lames sont parfaitement nettoyées et préservées de tout frottement, l'azoxyanisole, fondu entre elles, s'oriente de telle sorte que la lame cristal liquide est équivalente, au point de vue optique, à une lame cristalline taillée perpendiculairement à l'axe. Afin d'étudier la diffusion, j'ai réalisé de telles lames; malheureusement sur une épaisseur de 0,25 mm., des préparations parfaites sont très difficiles à réaliser, et la moindre vibration fait osciller l'axe optique; il en résulte que des mesures précises sont presque impossibles à faire.

En gros, les résultats sont les suivants:

(1) Pour le même angle de diffusion l'intensité de la lumière diffusée est 4 à 5 fois plus faible que celle diffusée par une préparation parallèle à l'axe.

(2) Que la vibration éclairante soit dans le plan de diffusion ou perpendiculaire à ce plan, c'est la vibration diffusée située dans le plan de diffusion qui est un peu plus intense que la vibration perpendiculaire, la différence d'intensité étant du reste assez faible.

### Préparation de para-azoxyphénétol

Les mesures précédentes ont été répétées en remplaçant le para-azoxyanisole par du para-azoxyphénétol, qui s'oriente parfaitement sous l'action du frottement. Les résultats sont tout à fait semblables, tant au point de vue de la polarisation de la lumière diffusée qu'au point de vue de la variation relative des brillances. La seule différence est que, pour une même épaisseur, le para-azoxyphénétol diffuse, dans une direction donnée, un faisceau dont l'intensité est seulement les  $\frac{2}{3}$  de l'intensité diffusée par l'azoxyanisole dans les mêmes conditions. Il y a tout lieu de penser que tous les corps nématiques se comportent de la même façon.

### Discussion et représentation analytique des résultats

#### Précision des mesures

Les mesures les plus précises sont celles qui font l'objet de la première série de mesures.

La loi relative à l'action de la température se vérifie en laissant inchangées toutes les conditions expérimentales sauf la température; la précision atteinte est celle avec laquelle notre photomètre réalise l'égalité d'éclairement des deux plages, ce qui se fait à 3 ou 4 % près.

Les valeurs relatives des brillances correspondant à un groupe, Ia par exemple, font intervenir des mesures ne différant que par la valeur des angles de diffusion; la précision est un peu plus faible, de 4 à 6 %. La comparaison entre des mesures appartenant à deux groupes différents, par exemple Ia et IIb, se fait avec encore moins de précision, car elles correspondent à des mesures effectuées non seulement sous des angles différents, mais pour des orientations différentes de la préparation et des vibrations transportées par les faisceaux lumineux. La précision relative doit être comprise entre 5 et 10 %.

Dans les autres séries de mesures, pour les raisons que nous avons indiquées, la précision est sans doute moindre, cependant l'erreur relative doit encore être inférieure à 20 %.

D'une façon générale, les erreurs sont plus élevées sur les faisceaux diffusés les moins intenses, parce que la lumière parasite diffusée par les lames de verre vibre, comme la leur, dans le même plan que la vibration excitatrice. La correction a été faite, principalement pour les faibles angles de diffusion, en mesurant la lumière diffusée par la préparation quand le corps est amené à l'état isotrope par élévation de température; à ce moment, le liquide ne diffuse presque pas de lumière, et seule intervient la lumière diffusée parasite.

Il faut remarquer que les résultats que nous avons donnés sont valables en considérant que notre lame cristal liquide diffuse la lumière comme une surface en négligeant l'épaisseur. En fait, pour leur donner toute leur généralité, il faudrait tenir compte de l'épaisseur,

c'est à dire de l'affaiblissement progressif du faisceau excitant la diffusion, par suite de la diffusion primaire, et de l'affaiblissement des faisceaux diffusés par suite de la diffusion secondaire.

Nous avons vu qu'en ce qui concerne le faisceau direct la perte par diffusion était d'environ 55 % pour une épaisseur de 0,25 mm. Ceci permet, par un calcul approché, de déterminer ce que serait la brillance (dite théorique) correspondant à une direction déterminée si toute la masse du cristal liquide recevait la même intensité et s'il n'y avait pas de diffusion secondaire. On trouve que les brillances que nous avons mesurées sont égales aux brillances théoriques ainsi déterminées, multipliées par un facteur variable,  $k$ , fonction de l'angle de diffusion, de l'ordre de 0,3. Ce facteur varie assez peu avec l'angle :

$\phi$	10°	15°	20°	30°	40°	50°
$k$	0,33,	0,33,	0,33 <sub>6</sub>	0,32 <sub>8</sub>	0,31 <sub>1</sub>	0,29 <sub>0</sub>

Par suite, les courbes des valeurs relatives des brillances mesurées et théoriques sont très sensiblement confondues; elles ne commencent à s'écarter de 5 % que vers 35°, et cet écart n'est encore que de 12 % vers 50°; c'est pourquoi j'ai préféré donner les résultats expérimentaux, le tableau ci-dessus permettant de faire la correction si elle est nécessaire.

#### *Effet de la température: expression analytique des courbes*

Nous avons indiqué que, faisant varier seulement la température de la préparation, on constate que l'éclairement des plages du cube de Lummer reste le même. Soient deux expériences (1) et (2), nous avons montré qu'entre les brillances  $\xi_1$  et  $\xi_2$  correspondant aux éclairagements  $E_1$  et  $E_2$  et aux angles  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , il existe la relation

$$\frac{\xi_2}{\xi_1} = \frac{E_2 \cos \alpha_1}{E_1 \cos \alpha_2},$$

en supposant  $\tau_1 = \tau_2$ .

Dans le cas présent  $E_1 = E_2$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2$ , donc  $\xi_2 = \xi_1$ , mais il faut noter que ces brillances égales correspondent à des valeurs différentes  $\phi_1$  et  $\phi_2$  de l'angle de diffusion au sein du cristal liquide. Si  $n_1$  et  $n_2$  sont les indices correspondant aux températures  $t_1$  et  $t_2$ , on a

$$n_1 \sin \phi_1 = n_2 \sin \phi_2 = N \sin \alpha.$$

Il résulte de ce que  $\xi_1 = \xi_2$ , que  $\xi$  est une fonction de la température et de l'angle de diffusion, qui ne dépend de ces deux grandeurs que par l'intermédiaire de la variable auxiliaire  $n \sin \phi$ . Donc

$$\xi = f(n \sin \phi).$$

D'autre part les brillances  $B$  correspondant à la comparaison de faisceaux diffusés d'égale ouverture numérique sont liées à la brillance  $\xi$  par la relation

$$B = n^2 \xi.$$

Il s'en suit que, si on fait varier  $t$ , il y a simultanément variation de  $B$  et de  $\phi$  correspondant à un même angle

$\alpha$  dans l'air. Nous pouvons à partir des valeurs de  $\xi$  calculer les valeurs  $B_1$  et  $B_2$  correspondant à des valeurs  $t_1$  et  $t_2$  de la température. Pour avoir les écarts les plus grands possible, nous prendrons les valeurs extrêmes  $t_1 = 115^\circ \text{ C.}$  et  $t_2 = 132^\circ \text{ C.}$  Si le calcul de  $B$  est fait pour le cas Ia à partir des valeurs de  $\xi_{ed}$ , les indices  $n_e$  intervenant dans le calcul ont pour valeurs  $n_{e,1} = 1,88$ ,  $n_{e,2} = 1,79$ ; les points représentatifs de  $B_1$  et de  $B_2$  se placent très exactement sur la même courbe; c'est à dire que dans ce cas la brillance  $B$  est indépendante de la température et ne dépend que de l'angle de diffusion  $\phi$  (les directions des vibrations transportées par les divers faisceaux restant les mêmes). D'où deux expressions de  $B$

$$B = n^2 \xi = n^2 f(n \sin \phi), \quad (1)$$

$$\text{et} \quad B = g(\sin \phi). \quad (2)$$

La fonction représentative de  $B$  doit donc avoir une forme compatible avec (1) et (2), d'autre part ce doit être une fonction décroissante quand  $\phi$  croît.

La fonction  $B = A/(\sin \phi)^2$ , remplit ces conditions,  $A$  étant une constante.

Il en résulte que  $\xi = A/n^2 (\sin \phi)^2 = k/(\sin \phi)^2$ .

Ceci nous a conduits, pour représenter les valeurs de  $\xi$  à une température déterminée, à rechercher une fonction du type

$$\xi = k/(\sin \phi)^m.$$

Effectivement, si on a construit les courbes en prenant pour abscisse  $\log \sin \phi$  et pour ordonnée  $\log \xi$ , on trouve que dans les quatre cas étudiés les courbes relatives aux faisceaux les plus intenses sont sensiblement des droites quand  $\phi$  varie de 8° à 50°; mais la pente des droites n'est pas 2, elle est voisine de 1,6.

C'est ainsi que les courbes relatives à  $\xi_{ed}$  du cas Ia et  $\xi_{op}$  du cas Ib sont bien représentées dans ces limites par

$$\xi = 5,4/(\sin \phi)^{1,6}.$$

La courbe relative à  $\xi_{od}$  du cas IIa par

$$\xi = 4,2/(\sin \phi)^{1,5},$$

et la courbe relative à  $\xi_{op}$ , du cas IIb par

$$\xi = 2,6/(\sin \phi)^{1,6}.$$

Les courbes représentatives des quatre faisceaux les moins intenses ne peuvent être représentées par des relations aussi simples.

Il faut noter que pour les valeurs de  $\phi$  inférieures à 8°, les valeurs de  $\xi$  mesurées et les valeurs calculées avec nos relations s'écartent très rapidement les unes des autres, même dans le cas où le faisceau excitant la diffusion est le moins ouvert (Fig. 5, courbe 1).

#### **Conséquences et interprétation des résultats expérimentaux**

##### *Application du principe de réciprocité*

Ce principe a été énoncé d'une façon très générale par Lord Rayleigh. Krishnan (1938a) l'a appliqué à l'étude de la diffusion de la lumière par les colloïdes, ainsi que Perrin (1942). L'un et l'autre supposent que

les éléments diffusant sont isotropes, ou, s'ils sont anisotropes, les répartissent de façon isotrope en moyenne. Cependant, Perrin montre qu'il est possible d'appliquer le principe de réciprocité dans le cas d'un milieu non isotrope, à condition que celui-ci soit de révolution autour d'une droite perpendiculaire au plan de diffusion; c'est justement le cas du cristal liquide lorsque l'axe optique est placé perpendiculairement au plan de diffusion (Cas I). L'application du principe de réciprocité tel que l'a explicité Krishnan conduit précisément à  $\xi_{ea} = \xi_{oa}$ . C'est ce qui a été trouvé expérimentalement; le principe de réciprocité peut donc être appliqué aux cristaux liquides dans les conditions précisées par Perrin. C'est sans doute la première fois que cette vérification est faite pour un milieu naturellement anisotrope.

*Conséquences tirées de l'allure des courbes de diffusion: dimension des éléments diffusants*

Les variations considérables de l'intensité diffusée avec l'angle de diffusion, l'apparition de facteur de dépolarisation plus grand que 1 écartent une interprétation purement moléculaire du phénomène. Au contraire les variations de l'intensité le rapprochent des phénomènes de diffusion par de fines particules, solutions colloïdales ou solutions de corps à très grosses molécules (Bouasse & Carrière, 1923, p. 450; Blumer, 1925, 1926*a, b*; Doty, 1947; Krishnan, 1938*b*).

Ce qui est caractéristique, c'est la dissymétrie du diagramme de diffusion, la diffusion vers l'arrière étant beaucoup moins intense que la diffusion vers l'avant. Rocard (1930) a montré par un calcul simplifié comment cette dissymétrie permet de calculer les dimensions des particules diffusantes, supposées sphériques, isotropes et plongées dans un milieu d'indice voisin du leur. L'application de ce calcul au cas présent montre que des particules sphériques et isotropes de  $0,2\mu$  fourniraient un diagramme de diffusion à peu près identique à celui fourni par les cristaux liquides.

Dans un cristal liquide uniformément orienté, les éléments diffusants sont fortement anisotropes au point de vue optique, ils ne sont très probablement pas sphériques, et le calcul précédent ne peut être transposé en toute rigueur; cependant  $0,2\mu$  doit être considéré comme étant l'ordre de grandeur des éléments diffusants contenus dans une préparation orientée de liquide nématique.

C'est à ce nombre qu'est conduit Kast (1939) pour interpréter les valeurs anormales des constantes électromagnétiques des cristaux liquides, ainsi que Tropper (1937) à la suite de son étude quantitative du 'mouvement brownien' découvert par Mauguin (1912) dans le para-azoxyanisole.

*Etat de polarisation*

L'assimilation du cristal liquide à un milieu contenant des particules de  $0,2\mu$  donne une interprétation simple de l'allure du diagramme de diffusion; mais elle

ne nous apporte pas l'explication du fait fondamental à savoir que la lumière diffusée, pour les faibles angles de diffusion, vibre presque totalement dans une direction perpendiculaire à la direction de vibration du faisceau de lumière excitant la diffusion.

Divers auteurs (Bouasse & Carrière, 1923, p. 450; Krishnan, 1938*b*; Jagannathan, 1934) semblent avoir rencontrés des facteurs de dépolarisation plus grands que 1 dans des conditions très différentes des nôtres; ni les uns ni les autres ne donnent d'explication simple de ce phénomène. Les études théoriques (Gans, 1936) portent toujours sur des milieux isotropes par moyenne statistique, et il paraît difficile de les transposer au cas de milieux macroscopiquement très anisotropes.

Les deux remarques suivantes pourraient orienter les calculs: Nous avons, pour les angles de diffusion assez faibles, deux faisceaux diffusés superposés. Prenons pour fixer les idées le cas I*a* (Fig. 3), l'un  $\xi_{ea}$ , vibrant perpendiculairement à la vibration excitatrice  $H_a$ , est plus intense que l'autre  $\xi_{oa}$ . Or nous avons vu qu'une part très importante du faisceau excitant est diffusée (près de la moitié), le mécanisme de la diffusion peut donc être imaginé de la façon suivante: le faisceau  $H_a$  produit une diffusion primaire vibrant suivant la direction perpendiculaire  $\xi_{ea}$ ; ce faisceau diffusé primaire excite à son tour une diffusion secondaire qui, vibrant perpendiculairement à la vibration  $\xi_{ea}$  sera donc polarisée comme  $\xi_{oa}$ . Par suite le faisceau  $\xi_{ea}$  serait produit par la diffusion primaire et  $\xi_{oa}$  par la diffusion secondaire.

La simplification est ainsi poussée un peu loin, mais il est très probable que le faisceau le moins intense ( $\xi_{oa}$  dans le cas I*a*) est du principalement à la diffusion secondaire; c'est à cause de ce fait qu'une expression analytique simple n'a pu être trouvée pour représenter les courbes relatives aux faisceaux les moins intenses.

La troisième série de mesures a été entreprise principalement pour tenter un calcul de la diffusion secondaire. Ce calcul devient extrêmement compliqué dans le milieu fortement anisotrope formé par les cristaux liquides; il serait important de le faire, car il pourrait confirmer l'hypothèse faite ci-dessus. Jusqu'à présent je n'ai pu trouver la justification des simplifications qui permettraient de le pousser jusqu'au bout.

Dans cette hypothèse il reste à comprendre le mécanisme qui conduit à une polarisation anormale du faisceau diffusé primaire. Les molécules de para-azoxyanisole sont, dans une préparation orientée, placées de telle sorte que leur direction d'allongement  $C$  est, en moyenne, dirigée, suivant l'axe optique; par suite de l'agitation thermique, elles s'écartent de leur position moyenne ainsi que je l'ai montré (Chatelain, 1937). Elles peuvent, de plus, tourner autour de  $C$  de telle sorte que tout se passe comme si elles étaient de révolution autour de cette direction.

Soit  $A=B$  et  $C$  les réfractivités principales de la molécule,  $\alpha$  l'angle que fait l'axe  $C$  d'une molécule donnée, à un instant donné, avec la direction de l'axe

optique. Si le champ électrique  $\mathcal{E}$  de la lumière incidente est parallèle à l'axe optique, il crée, dans la molécule envisagée, des moments induits  $C\mathcal{E} \cos \alpha$  suivant l'axe  $C$ , et  $A\mathcal{E} \sin \alpha$  suivant l'axe  $A$ ; ces deux composantes sont responsables des rayonnements transmis et diffusés.

Admettons que la composante  $C\mathcal{E} \cos \alpha$  qui fait un angle  $\alpha$  petit avec  $\mathcal{E}$  soit cohérente pour toutes les molécules de la préparation, elle va fournir le faisceau transmis et pas de lumière diffusée.

Admettons, au contraire, que la composante  $A\mathcal{E} \sin \alpha$  ne soit cohérente que pour les molécules formant un paquet de  $0,2\mu$ , cette composante fournira la lumière diffusée, lumière qui sera polarisée perpendiculairement à  $\mathcal{E}$  et sera intense, étant donné le grand nombre de molécules contenues dans un paquet.

Si, au contraire,  $\mathcal{E}$  est perpendiculaire à l'axe optique ce sera la composante  $A\mathcal{E} \cos \alpha$ , voisine de la direction de  $\mathcal{E}$ , qui sera cohérente dans toute l'étendue de la préparation; elle fournira la lumière transmise. Au contraire, la composante  $C\mathcal{E} \sin \alpha$  dirigée suivant l'axe  $C$  ne sera cohérente que dans les limites d'un paquet; elle fournira la lumière diffusée.

Cette hypothèse est simple, mais elle a le défaut de supposer que les deux composantes fournies par une même molécule ont des qualités différentes de cohérence, ce qu'habituellement on n'admet pas. Cette difficulté pourrait peut-être disparaître en faisant appel à la théorie des fluctuations; ici les fluctuations sont essentiellement des fluctuations d'orientation, c'est à dire des fluctuations de l'angle  $\alpha$  autour de l'axe optique, donc autour d'une valeur moyenne nulle. Dans ces conditions  $\sin \alpha$  fluctue beaucoup plus que  $\cos \alpha$ , et, par suite, c'est la composante contenant le terme  $\sin \alpha$  qui doit produire la plus grande partie de la lumière diffusée.

On aurait ainsi une explication simple de cette polarisation en apparence anormale de la lumière diffusée, mais il y aurait lieu de justifier les considérations ci-dessus d'une façon beaucoup plus précise en développant la théorie des fluctuations d'orientation et de leur influence sur la diffusion de la lumière.

#### *Structure du milieu cristal liquide orienté*

Nous venons de voir que pour expliquer la diffusion il est commode d'admettre l'existence de particules diffusantes dont les dimensions sont de l'ordre de  $0,2\mu$ . En fait, une préparation orientée de para-azoxyanisole est, à l'échelle des longueurs d'onde lumineuses, un milieu continu; et dans ce milieu la direction moyenne des molécules est la direction de l'axe optique; ce n'est qu'une direction moyenne, car, par suite de l'agitation thermique, il y a des oscillations considérables autour de cette position. L'écart des molécules du parallélisme sera d'autant plus grand que le champ stabilisant des molécules voisines est plus petit, c'est à dire aux confins d'un domaine ordonné.

C'est donc surtout à ces confins des domaines

ordonnés qu'il y a des fluctuations de réfraction et qu'on doit chercher l'origine de la lumière diffusée. L'action de la température sera de modifier les couches d'orientation imparfaite. A part cette influence, il y a aussi, comme je l'ai montré (Chatelain, 1937), l'effet de la température sur les indices  $n_e$  et  $n_o$ . C'est l'ensemble des études optiques, biréfringence et diffusion, qui permettra d'obtenir une idée précise de la répartition statistique des directions des axes des molécules et de la structure du milieu cristal liquide orienté.

#### Conclusion

Ce travail apporte un certain nombre de faits nouveaux sur la diffusion de la lumière monochromatique par les cristaux liquides orientés du type nématique, à savoir:

(1) Des mesures quantitatives des intensités diffusées sous des angles de déviation  $\phi$  de 0 à 50° pour les huit cas de polarisation, lumière incidente et diffusée, parallèle et normale, au plan défini par l'axe d'orientation du milieu et par le rayon diffusé (Tableaux 1 et 2, et Fig. 5).

(2) Etude de l'influence de la température sur l'intensité de diffusion.

(3) La vérification expérimentale du principe de réciprocité optique pour un milieu statistiquement anisotrope.

(4) L'existence d'un facteur de dépolarisation plus grand que l'unité.

Certaines suggestions d'interprétation ont été proposées et on a insisté sur la nécessité d'établir une théorie de la diffusion produite par la désorientation thermique des molécules.

#### Bibliographie

- PLUMER, H. (1925). *Z. Phys.* **32**, 119.  
 BLUMER, H. (1926a). *Z. Phys.* **38**, 304.  
 BLUMER, H. (1926b). *Z. Phys.* **38**, 920.  
 DE BRAAF, W. & ORNSTEIN, L. S. (1936). *Kolloidchem. Beih.* **44**, 12.  
 BOUASSE, H. & CARRIÈRE, Z. (1923). *Diffraction*. Paris: Librairie Delagrave.  
 CABANNES, J. (1929). *Recueil des conférences rapports de documentation sur la physique*, **16**, 150.  
 CHATELAIN, P. (1937). *Bull. Soc. franc. Min.* **50**, 280.  
 CHATELAIN, P. (1941). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **213**, 875.  
 CHATELAIN, P. (1942). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **214**, 32.  
 CHATELAIN, P. (1943). *Bull. Soc. franc. Min.* **66**, 105.  
 CHAUMONT, L. (1915). *Ann. Phys., Paris*, **4**, 117.  
 DOTY, P. (1947). *J. Chim. Phys.* **44**, 76.  
 GANS, R. (1936). *Phys. Z.* **37**, 37.  
 JAGANNATHAN, B. S. (1934). *Proc. Ind. Acad. Sci. A* **1**, 115.  
 KAST, W. (1939). *Z. Elektrochem.* **45**, 184.  
 KRISHNAN, R. S. (1938a). *Proc. Ind. Acad. Sci. A*, **7**, 21.  
 KRISHNAN, R. S. (1938b). *Proc. Ind. Acad. Sci. A*, **7**, 91.  
 MAUGUIN, C. (1912). *C.R. Acad. Sci., Paris*, **154**, 1359.  
 PERRIN, F. (1942). *J. Phys. Radium*, **3**, 41.  
 PIWLIN, R. (1923). *Arch. néerl. Sci.* **7**, 95.  
 ROCARD, Y. (1930). *Rev. Opt. (théor. instrum.)*, **9**, 97.  
 TROPPEL, H. (1937). *Ann. Phys.* **30**, 371.  
 ZWETKOFF, V. (1938). *Acta Physiochim. U.R.S.S.* **9**, 3.