

R. PULOU

Contribution à l'étude de l'anisotropie diélectrique des cristaux

Annales de la faculté des sciences de Toulouse 4^e série, tome 11 (1947), p. 1-73

http://www.numdam.org/item?id=AFST_1947_4_11__1_0

© Université Paul Sabatier, 1947, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de la faculté des sciences de Toulouse » (<http://picard.ups-tlse.fr/~annales/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

ANNALES
DE LA
FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE,
POUR LES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET LES SCIENCES PHYSIQUES.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE
L'ANISOTROPIE DIÉLECTRIQUE DES CRISTAUX
par R. PULOU

INTRODUCTION

L'anisotropie diélectrique des cristaux est un phénomène sur lequel nos données expérimentales numériques sont encore très imprécises.

Un nombre relativement faible d'espèces cristallines a été soumis jusqu'ici aux mesures et, pour chacune des espèces étudiées les discordances s'avèrent très grandes selon les auteurs.

Le tableau suivant est éloquent à cet égard, puisqu'il montre l'ampleur des divergences sur le quartz, minéral pourtant particulièrement étudié au point de vue de ses propriétés physiques.

ϵ_{\perp} suivant la normale à l'axe	ϵ_{\parallel} suivant l'axe	Différence $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$	Auteur
4,49	4,55	0,06	Curie (1889)
4,27	4,34	0,07	Ferry (1897)
4,69	5,06	0,37	Fellinger (1902)
4,32	4,60	0,28	Schmidt (1902)
4,55	4,60	0,05	Thornton (1909)
4,44	4,65	0,21	Rubens (1919)

Mais l'exemple pouvant paraître mal choisi en raison des propriétés piézoélectriques du cristal, nous citerons aussi le cas de la fluorine, isotrope

et par conséquent plus simple à étudier, pour laquelle on note des écarts également très considérables :

ϵ	Auteur
6,7 et 7,2	Romich et Nowak (1874)
6,8	Curie (1889)
6,92	Starke (1897)
6,7	Schmidt (1902)
7,36	Von Pirani (1903)
6,82	Rubens (1919)
8,43	Errera et Ketelaar (1932)

Il semble que les causes de ces divergences soient multiples : les unes dues aux échantillons — dimensions, pureté, homogénéité, mâcles — les autres aux méthodes — fréquence, conductivité, effets parasites.

L'incertitude de cette connaissance numérique des propriétés diélectriques est beaucoup plus grande que celle des indices de réfraction et il y a là un déséquilibre regrettable puisque les coefficients diélectriques et les réfringences sont des grandeurs liées en principe par la théorie classique de MAXWELL [1].

Nous avons voulu mettre au point une méthode *générale*, applicable à des échantillons monocristallins *petits*, et assez *sensible* pour mettre en évidence les effets parasites générateurs d'anomalies. Le travail suivant comporte trois parties :

I. — Généralités sur les propriétés diélectriques des cristaux.

II. — Méthode de mesure des pouvoirs inducteurs spécifiques.

III. — Détermination expérimentale sur des espèces appartenant à divers systèmes cristallins.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Toulouse sous la direction de M. le Professeur CAPDECOMME à qui je me permets d'adresser l'expression de ma vive reconnaissance pour ses conseils et pour le bienveillant accueil qu'il m'a toujours réservé dans son Laboratoire.

Je tiens à remercier également M. CANDEL-VILA, chargé de Recherches au Laboratoire de Minéralogie pour l'aide qu'il a bien voulu m'accorder dans les déterminations cristallographiques.

Ma reconnaissance va aussi à la Compagnie Générale d'Electro-Céramique pour les facilités qu'elle a bien voulu me donner au cours des années passées.

PREMIÈRE PARTIE.

GÉNÉRALITÉS

ELLIPSOÏDE DES POUVOIRS INDUCTEURS SPÉCIFIQUES DANS LES CRISTAUX

INDUCTION DANS UN MILIEU ÉLECTRIQUEMENT ISOTROPE.

Dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique \vec{E} , chaque molécule ou groupement ionique s'il s'agit de cristaux, primitivement neutre, se transforme en doublet ou dipôle électrique et s'oriente dans le champ sous l'influence d'un moment électrique induit (*). On dit que le milieu est électriquement *polarisé*, et on représente cette qualité par un vecteur \vec{P} qui, dans un milieu homogène isotrope et non limité, a même direction, même sens que le vecteur champ, et lui est proportionnel. On pose : $\vec{P} = \kappa \vec{E}$. κ est la *susceptibilité électrique* de la substance. Le vecteur induction \vec{B} est défini par la relation : $\vec{B} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} = (1 + 4\pi \kappa) \vec{E} = \epsilon \vec{E}$ d'où :

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}$$

Le coefficient ϵ qui dépend du milieu est le *pouvoir inducteur spécifique* (p. i. s.).

Cette relation montre que, dans un milieu isotrope, le vecteur induction a même direction et même sens que le champ.

INDUCTION ÉLECTRIQUE DANS UN MILIEU ANISOTROPE.

Dans un milieu anisotrope, le vecteur induction n'a pas en général la direction du champ, et son intensité dépend de l'orientation de ce dernier.

Pour caractériser cette anisotropie du milieu, on utilise la surface engendrée par l'extrémité du vecteur induction, lorsqu'on donne au vecteur champ toutes les orientations possibles autour d'un point O, en lui conservant une intensité constante.

Nous supposons que le milieu est continu et s'étend à l'infini, c'est-à-dire que le phénomène est indépendant de la répartition de la matière autour du point considéré. On peut établir une relation algébrique entre les coordonnées x, y, z , de l'extrémité du vecteur induction et X, Y, Z , de l'extrémité

* Certaines molécules constituent déjà des dipôles à l'état naturel; le champ n'intervient alors que pour les orienter.

du vecteur champ, prises par rapport à un système d'axes rectangulaires d'origine O. Le vecteur induction sera défini lorsqu'on connaîtra les trois fonctions $x = f(XYZ)$, $y = g(XYZ)$, $z = h(XYZ)$, ou, ce qui revient au même, les fonctions inverses $X = F(xyz)$, $Y = G(xyz)$, $Z = H(xyz)$.

En admettant, dans l'hypothèse la plus simple, que ces coordonnées sont linéairement dépendantes, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} X = a_1x + b_1y + c_1z; \\ Y = a_2x + b_2y + c_2z; \\ Z = a_3x + b_3y + c_3z. \end{array} \right.$$

En élevant au carré, puis en additionnant ces trois expressions, et en remarquant que $X^2 + Y^2 + Z^2 = E^2$, il vient :

$$\sum a_i^2 x^2 + \sum b_i^2 y^2 + \sum c_i^2 z^2 + 2 \sum b_i c_i yz + 2 \sum a_i c_i zx + 2 \sum a_i b_i xy = E^2 \quad (i = 1, 2, 3)$$

équation d'un ellipsoïde puisque les coefficients de x, y, z sont tous positifs. En prenant les axes de symétrie pour axes de coordonnées, on fait disparaître les termes rectangles :

$$\sum a_i^2 x^2 + \sum b_i^2 y^2 + \sum c_i^2 z^2 = E^2$$

Dans les conditions expérimentales où nous nous placerons (champ électrique inducteur alternatif), nous admettons *a priori* que le phénomène est centré, c'est-à-dire que la matière jouit des mêmes propriétés suivant les deux directions d'une même droite et suivant les directions de droites symétriques (égalité symétrique de LAME [2]). En particulier le changement de X en $-X$ doit entraîner celui de x en $-x$, et de même pour Y et y , Z et z . Ceci ne peut avoir lieu que si les coefficients $b_1, c_1, a_2, c_2, a_3, b_3$ sont tous nuls. L'équation précédente se réduit alors à :

$$a_1^2 x^2 + b_2^2 y^2 + c_3^2 z^2 = E^2$$

Pouvoir inducteur spécifique suivant un axe de l'ellipsoïde.

Si on oriente le champ électrique dans la direction d'un des axes, Ox par exemple, l'équation précédente se réduit à $a_1^2 x^2 = E^2$.

L'intensité x du vecteur induction dans la direction de l'axe s'obtient en multipliant l'intensité du champ E par un coefficient $1/a_1$ qui représente d'après la définition, le pouvoir inducteur spécifique du milieu dans cette direction.

En raisonnant de même pour les autres axes, on définirait 3 pouvoirs inducteurs spécifiques principaux : $\epsilon_1 = 1/a_1$, $\epsilon_2 = 1/b_2$, $\epsilon_3 = 1/c_3$ ($\epsilon_1 > \epsilon_2 > \epsilon_3$) et un ellipsoïde des pouvoirs inducteurs spécifiques, homothétique du précédent :

$$\boxed{\frac{x^2}{\epsilon_1^2} + \frac{y^2}{\epsilon_2^2} + \frac{z^2}{\epsilon_3^2} = 1}$$

La connaissance de cet ellipsoïde permet de résoudre aisément tous les problèmes ayant trait aux propriétés diélectriques du milieu.

Pouvoir inducteur spécifique dans une direction quelconque.

Soient α, β, γ les cosinus directeurs de cette direction. Les composantes du champ seront $\vec{X} = \alpha \vec{E}$, $\vec{Y} = \beta \vec{E}$, $\vec{Z} = \gamma \vec{E}$, et celles du vecteur induction qui s'en déduisent : $x = \alpha \varepsilon_1 \vec{E}$, $y = \beta \varepsilon_2 \vec{E}$, $z = \gamma \varepsilon_3 \vec{E}$.

L'intensité du vecteur induction dans la direction envisagée sera égale à la somme géométrique des projections de ses composantes sur cette direction : $\vec{B} = (\varepsilon_1 \alpha^2 + \varepsilon_2 \beta^2 + \varepsilon_3 \gamma^2) \vec{E}$; le milieu cristallin se comporte comme un milieu isotrope de pouvoir inducteur spécifique :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \alpha^2 + \varepsilon_2 \beta^2 + \varepsilon_3 \gamma^2.$$

Pouvoir inducteur spécifique et relation de Maxwell [1].

Dans les limites où la relation de Maxwell $\varepsilon = n^2$ se vérifie (ε mesuré à la même fréquence que n), l'équation de l'ellipsoïde des indices

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} = 1,$$

peut encore s'écrire :

$$\frac{x^2}{\varepsilon_1} + \frac{y^2}{\varepsilon_2} + \frac{z^2}{\varepsilon_3} = 1.$$

Sous cette forme, elle représente l'équation de l'*ellipsoïde principal* pour le phénomène étudié.

Les phénomènes optiques dépendent ainsi d'un pouvoir inducteur spécifique $\varepsilon = n^2$ donné par

$$\frac{\alpha^2}{\varepsilon_1} + \frac{\beta^2}{\varepsilon_2} + \frac{\gamma^2}{\varepsilon_3} = \frac{1}{\varepsilon}$$

en fonction des cosinus directeurs α, β, γ de la direction.

Cette expression est *différente* de celle du paragraphe précédent parce qu'elle représente, comme nous allons le montrer, le *pouvoir inducteur spécifique suivant la direction de l'induction*, tandis que plus haut il s'agissait du *pouvoir inducteur spécifique dans la direction du champ*.

En effet, soit un point $P_1(x_1, y_1, z_1)$ de l'ellipsoïde principal $f(xyz) = \frac{x^2}{\varepsilon_1} + \frac{y^2}{\varepsilon_2} + \frac{z^2}{\varepsilon_3} = 0$. Le plan tangent en ce point a une équation de la forme :

$$(\mathcal{X} - x_1) f_{x_1} + (\mathcal{Y} - y_1) f_{y_1} + (\mathcal{Z} - z_1) f_{z_1} = 0$$

c'est-à-dire en remplaçant les dérivées partielles par leurs valeurs :

$$(\mathcal{X}-x_1) \frac{x_1}{\varepsilon_1} + (y-y_1) \frac{y_1}{\varepsilon_2} + (\mathcal{Z}-z_1) \frac{z_1}{\varepsilon_3} = 0$$

ou encore en appelant $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ les cosinus directeurs du vecteur \vec{OP}_1

$$(\mathcal{X}-x_1) \frac{\alpha_1}{\varepsilon_1} + (y-y_1) \frac{\beta_1}{\varepsilon_2} + (\mathcal{Z}-z_1) \frac{\gamma_1}{\varepsilon_3} = 0$$

D'autre part les composantes du vecteur induction \vec{B} dirigé suivant OP_1

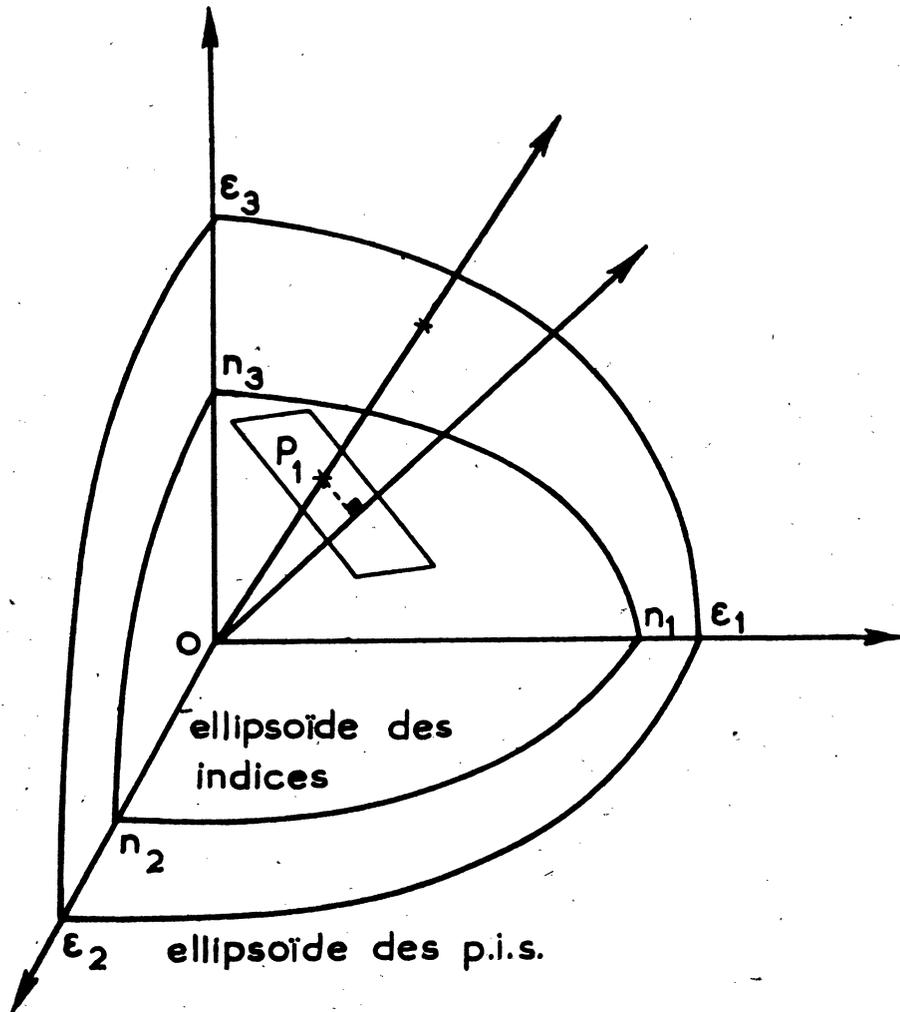


FIG. 1.

sont $x = \alpha_1 B$, $y = \beta_1 B$, $z = \gamma_1 B$ et celles du vecteur champ \vec{E} correspondant
 $X = \alpha E$, $Y = \beta E$, $Z = \gamma E$.

Ces composantes sont reliées par les relations de correspondances suivantes :

$$\vec{X} = \frac{1}{\epsilon_1} \vec{x}, \vec{Y} = \frac{1}{\epsilon_2} \vec{y}, \vec{Z} = \frac{1}{\epsilon_3} \vec{z}.$$

En remplaçant X, Y, Z, et x, y, z, par leurs valeurs dans ces dernières relations, on obtient $\alpha \vec{E} = \frac{\alpha_1}{\epsilon_1} \vec{B}$, $\beta \vec{E} = \frac{\beta_1}{\epsilon_2} \vec{B}$, $\gamma \vec{E} = \frac{\gamma_1}{\epsilon_3} \vec{B}$.

Un plan normal au vecteur champ et passant par l'origine a pour équation $\alpha X + \beta Y + \gamma Z = 0$ que l'on peut encore écrire :

$$\frac{\alpha_1}{\epsilon_1} X + \frac{\beta_1}{\epsilon_2} Y + \frac{\gamma_1}{\epsilon_3} Z = 0$$

Ce plan est donc parallèle au plan tangent à l'ellipsoïde principal considéré plus haut. Il en résulte que :

Tout plan tangent à cet ellipsoïde est normal à la direction du champ électrique produisant une induction dirigée suivant le rayon vecteur du point de contact (fig. 1).

Les deux directions du champ et de l'induction coïncident seulement suivant les axes des ellipsoïdes pour lesquels on a $\epsilon_1 = n_3^2$, $\epsilon_2 = n_2^2$, $\epsilon_3 = n_1^2$.

Anisotropie diélectrique.

Par analogie avec l'Optique, on pourra définir l'*anisotropie diélectrique* d'un cristal biaxe dans les plans principaux $\epsilon_1 - \epsilon_2$, $\epsilon_2 - \epsilon_3$, $\epsilon_3 - \epsilon_1$.

Ces valeurs caractéristiques du cristal, sont liées à la biréfringence optique correspondante par trois relations de la forme :

$$n' - n'' = \frac{\epsilon' - \epsilon''}{n' + n''} = \frac{\epsilon' - \epsilon''}{\sqrt{\epsilon'} + \sqrt{\epsilon''}}.$$

De même, les *axes électriques* seront les droites perpendiculaires aux sections cycliques de l'ellipsoïde des pouvoirs inducteurs spécifiques. Ces axes ont une signification physique : toutes les lames cristallines parallèles à un de ces axes possèdent le même pouvoir inducteur spécifique égal au pouvoir inducteur spécifique moyen.

Ces axes cycliques ne coïncident pas rigoureusement avec les axes cycliques de l'ellipsoïde des indices, par suite du sens différent attribué au pouvoir inducteur spécifique dans les deux cas.

Signe électrique du cristal.

En transposant les notations de l'optique, on définirait encore le signe d'un cristal électriquement biaxe à partir de l'angle $2V$ des axes électriques par la relation :

$$\text{tg } V = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \sqrt{\frac{\epsilon_2^2 - \epsilon_3^2}{\epsilon_1^2 - \epsilon_2^2}}.$$

Si $\operatorname{tg} V < 1$, ε_3 est bissectrice aiguë, le cristal est *positif*. Il serait *néгатif* si on avait $\operatorname{tg} V > 1$.

Dans le cas des cristaux uniaxes, en désignant par ε_{\parallel} et ε_{\perp} les pouvoirs inducteurs spécifiques suivant l'axe et perpendiculairement à celui-ci, on distinguerait les *cristaux positifs* où $\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} > 0$ des *cristaux négatifs* où $\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp} < 0$.

Remarque. — La valeur de l'angle $2i$ des axes optiques qui se déduirait théoriquement des mesures de pouvoir inducteur spécifique en appliquant la relation de Maxwell serait donnée par :

$$\operatorname{tg} i = \frac{n_1}{n_2} \sqrt{\frac{n_2^2 - n_3^2}{n_1^2 - n_3^2}} = \sqrt{\frac{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3} - 1}{1 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}}$$

d'où le signe optique du cristal pour la fréquence utilisée.

Mais cette relation manque d'intérêt puisque la loi de Maxwell ne représente le plus souvent qu'une limite.

Origine de la polarisation cristalline.

Comme le phénomène de polarisation dépend de la fréquence de l'onde électromagnétique appliquée, on admet que celui-ci est une conséquence des modifications que subit sous l'action du champ électrique, l'équilibre vibratoire des constituants de la matière. La polarisation P que l'on observe serait ainsi la résultante :

d'une *polarisation moléculaire* P_m due aux perturbations apportées à la rotation propre des dipôles permanents. Cette polarisation qui n'intéresse naturellement que les substances dipolaires, est très importante chez les liquides ou les gaz, mais peut encore subsister dans certains cristaux au voisinage de leur point de fusion [3], [4];

d'une *polarisation ionique* P_i qui correspond à un écartement supplémentaire des ions du réseau cristallin, se traduisant par la création de dipôles induits;

d'une *polarisation électronique* P_e due à la formation de dipôles induits par les perturbations apportées aux mouvements stationnaires des électrons dans les atomes.

On admet que l'interaction de ces divers oscillateurs est suffisamment faible pour que la relation $P = P_m + P_i + P_e$ se trouve vérifiée dans la pratique.

Lorsqu'on augmente la fréquence d'excitation, certains dipôles offrent une inertie trop grande pour suivre les inversions du champ, et avec une fréquence supérieure à 10^{12} (infra-rouge moyen) la polarisation n'est plus que le résultat des effets atomiques et électroniques. Si la fréquence atteint 10^{14} (visible et ultra-violet) on enregistre seulement les effets électroniques.

système homogène qui admettra des racines différentes de zéro, si S annule le déterminant :

$$\begin{vmatrix} A-S & F & E \\ F & B-S & D \\ E & D & C-S \end{vmatrix} = 0$$

S sera donné par les racines réelles S' , S'' , S''' , d'une équation du troisième degré, que l'on portera ensuite dans le système homogène.

Les coordonnées x , y , z , des points cherchés devront vérifier à la fois l'équation $f(xyz) = 0$ puisque ces points sont sur l'ellipsoïde, et le système précédent, puisque ce sont les points de contact.

Chaque valeur de S nous donnera donc deux racines, c'est-à-dire que l'on aura en tout 6 groupes de valeurs x , y , z qui représenteront les coordonnées des 6 sommets de l'ellipsoïde.

Simplifications apportées par la symétrie du cristal.

La symétrie d'un cristal doit se retrouver dans toutes ses propriétés. Ceci est vrai en particulier pour l'ellipsoïde des pouvoirs inducteurs spécifiques. Ces considérations de symétrie viennent simplifier le problème de la détermination des propriétés diélectriques.

• Cristaux isotropes.

L'ellipsoïde qui possède la symétrie du cube, ne peut être qu'une sphère; toutes les directions sont équivalentes et une seule détermination dans une direction arbitraire suffira pour connaître le pouvoir inducteur spécifique unique : $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon$.

Cristaux à axe principal (rhomboédriques, quadratiques et hexagonaux).

Un ellipsoïde ne peut admettre un axe ternaire, quaternaire ou senaire sans être de révolution autour de cet axe. Une mesure dans la direction de l'axe nous donnera un des pouvoirs inducteurs spécifiques principaux $\varepsilon_1 = \varepsilon$.

Les autres axes égaux de l'ellipsoïde sont contenus dans le plan équatorial. Il nous suffira d'une seconde mesure dans une direction perpendiculaire à l'axe pour avoir l'autre pouvoir inducteur spécifique principal $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_{\perp}$.

Cristaux orthorhombiques.

Les trois axes binaires du cristal sont évidemment les axes de l'ellipsoïde. On déterminera donc les pouvoirs inducteurs spécifiques principaux en effectuant les mesures selon les 3 axes cristallographiques.

Cristaux monocliniques.

Le problème se complique ici parce que nous ne connaissons plus qu'un seul axe de l'ellipsoïde (axe binaire du cristal). Comme précédemment, une

mesure dans sa direction nous donnera un des pouvoirs inducteurs spécifiques principaux.

Les deux autres axes rectangulaires ont une orientation non prévisible dans le plan de symétrie. Comme ces axes sont également ceux de l'ellipse d'intersection, nous pourrions raisonner sur cette conique.

Une ellipse de centre O rapportée à un système d'axes rectangulaires Ox, Oy de direction quelconque a pour équation :

$$Ax^2 + By^2 + 2Cxy - I = 0$$

qui dépend de trois paramètres A, B, C. Une ellipse centrée est connue lorsqu'on connaît 3 de ses points. Nous serons donc conduit à faire 3 mesures de pouvoir inducteur spécifique dans 3 directions différentes du plan de symétrie.

Soient x_1y_1 , x_2y_2 , x_3y_3 les coordonnées des points déterminés. Les coefficients A, B, C se déduisent du système suivant :

$$\begin{cases} Ax_1^2 + By_1^2 + 2Cx_1y_1 - I = 0 \\ Ax_2^2 + By_2^2 + 2Cx_2y_2 - I = 0 \\ Ax_3^2 + By_3^2 + 2Cx_3y_3 - I = 0 \end{cases}$$

Pour trouver la position des axes de l'ellipsoïde nous chercherons la rotation θ des axes de coordonnées qui annule les coefficients du terme rectangle.

Les formules de changement d'axes donnent :

$$\begin{aligned} x &= x' \cos \theta - y' \sin \theta & y &= x' \sin \theta + y' \cos \theta \\ (A \cos^2 \theta + B \sin^2 \theta + 2C \sin \theta \cos \theta) x'^2 + (A \sin^2 \theta + B \cos^2 \theta - 2C \sin \theta \cos \theta) y'^2 \\ &+ [2(B - A) (\sin \theta \cos \theta) + 2C (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)] x'y' - I = 0 \\ 2C (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) + 2(B - A) \sin \theta \cos \theta &= 0 \\ 2C \cos 2\theta + (B - A) \sin 2\theta &= 0 \end{aligned}$$

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{2C}{A - B} \quad \theta = \frac{1}{2} \operatorname{Arc} \operatorname{tg} \frac{2C}{A - B}$$

Cristaux tricliniques.

Les cristaux de ce système ne possédant pas d'axes de symétrie, nous n'avons absolument aucun renseignement sur la position des axes de l'ellipsoïde, et le problème n'admet pas de simplifications. Nous devons recourir à la méthode générale en effectuant 6 mesures de pouvoir inducteur spécifique dans des directions non confondues.

Nous avons résumé les remarques précédentes dans le tableau suivant :

Système cristallin	Nombre minimum de déterminations nécessaires	Directions naturelles les plus avantageuses pour les déterminations	
cubique	1	quelconque	
quadratique	2	directions perpendiculaires et parallèles à l'axe principal	$1 \perp p (001)$ $1 // p (001)$
rhomboédrique	2		$1 \perp a^1 (001)$ $1 // a^1 (001)$
hexagonal	2		$1 \perp p (0001)$ $1 // p (0001)$
orthorhombique	3	direction des axes binaires	$1 \perp p (001)$ $1 \perp g^1 (010)$ $1 \perp h^1 (100)$
monoclinique	4	une détermination dans la direction de l'axe binaire, les autres perpendiculaires à cet axe	$1 \perp g^1 (010)$ $3 // g^1 (010)$
triclinique	6	toutes quelconques	

HISTORIQUE DES ÉTUDES EXPÉRIMENTALES SUR LES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DES CRISTAUX.

En 1837, FARADAY [6] réalisa une série d'expériences sur les corps non conducteurs, qui l'amènèrent à définir, puis à mesurer ce qu'il appela le pouvoir inducteur spécifique d'un isolant. Dès cette époque, il envisagea le cas des cristaux (quartz, calcite, tourmaline, boracite), mais la faible précision de son dispositif de mesure ne lui permit pas de constater de différences appréciables dans les diverses directions.

Les hypothèses de MAXWELL [2] sur la nature électromagnétique de la lumière venant éclairer d'un jour nouveau le problème des diélectriques, engagèrent de nombreux auteurs à reprendre, en les complétant, les mesures de Faraday, et en particulier, à rechercher l'anisotropie diélectrique dans les cristaux biréfringents.

Les premiers auteurs déterminaient la valeur du pouvoir inducteur spécifique par l'observation des forces électriques qui agissent sur les cristaux, quand on les place dans un champ électrique; mais la mauvaise précision de ces méthodes d'attraction les fit rapidement abandonner pour d'autres méthodes où le pouvoir inducteur spécifique se déduisait plus simplement de la capacité d'un condensateur ayant le cristal pour diélectrique.

a) *Les méthodes d'attraction.*

Bien que les expériences anciennes (1851) de KNOBLAUCH [7] sur l'orientation de disques cristallins dans un champ électrique aient pu suggérer l'existence d'une anisotropie diélectrique, c'est seulement en 1874 que BOLTZMANN [8] mit clairement en évidence ce phénomène dans un cristal orthorhombique de soufre.

Le cristal était taillé en forme de petite sphère que l'on suspendait par des fils de gomme-laque à l'extrémité du fléau d'une balance bifilaire. Par suite de l'électrisation d'une sphère métallique placée dans le voisinage, des charges induites apparaissaient par influence dans toute la masse de la petite sphère qui se trouvait aussitôt attirée avec une force que mesurait l'angle de rotation du fléau et dont on déduisait la valeur du pouvoir inducteur spécifique dans la direction de l'attraction.

En répétant l'expérience suivant les trois axes binaires, Boltzmann obtint les pouvoirs inducteurs spécifiques principaux du soufre qui, aux erreurs d'expérience près, se trouvèrent être égaux aux carrés des indices de réfraction correspondants dans le visible.

L'expérience apparaissait comme une éclatante confirmation des idées de Maxwell, et il était permis d'espérer que les pouvoirs inducteurs spécifiques des corps transparents pourraient désormais se déduire des mesures dioptriques des indices de réfraction.

Malheureusement, les déterminations ultérieures de Boltzmann et de ses élèves [9] furent décevantes : les valeurs trouvées pour d'autres espèces cristallines telles que le quartz, la calcite, la fluorine étaient le plus souvent bien supérieures au carré de l'indice. Le cas du soufre se présentait donc comme une exception qui pouvait peut-être s'expliquer par les qualités isolantes si remarquables de cette substance.

En 1902, FELLINGER [10] résolut le problème de l'orientation d'un ellipsoïde cristallin dans un champ électrique uniforme et montra qu'il était possible de déduire les pouvoirs inducteurs spécifiques principaux d'un cristal de la position prise dans le champ par de simples disques ou bâtonnets taillés dans la matière.

Mais les méthodes d'attraction avaient le défaut commun d'entraîner une taille très longue et délicate du cristal et de manquer de sensibilité. Aussi furent-elles rapidement abandonnées au profit des méthodes suivantes dont plusieurs présentent encore un intérêt actuel.

b) *Les méthodes capacimétriques.*

Ces méthodes ne diffèrent entre elles que par la façon dont on détermine la capacité d'un condensateur réalisé avec le cristal à étudier comme diélectrique.

C'est ainsi que J. CURIE [11], mesurant les faibles charges électriques des armatures d'un tel condensateur lorsqu'elles étaient reliées à une source de potentiel connu, en déduisait la capacité d'après la formule même

de définition. Il compensait la charge que prenaient les armatures par l'apport de charges de signe contraire produites par une balance piézoélectrique étalonnée.

Cette méthode électrostatique avait le grave inconvénient de devenir inapplicable dès que les échantillons montraient une certaine conductibilité qui entraînait la perte continue des charges.

En 1897 STARKE [12] en Allemagne et, simultanément, FERRY [13] en Angleterre, étudièrent des lames cristallines par une méthode d'immersion devenue classique et que nous décrirons par la suite.

L'étude systématique la plus importante sur les phénomènes diélectriques cristallins est l'œuvre de SCHMIDT [14] (1902) dont les travaux traitent de 33 espèces différentes de cristaux naturels.

Il mesurait les capacités à l'aide d'un dispositif précédemment décrit par DRUDE [15], permettant d'opérer à des fréquences très élevées : on règle à la résonance un circuit oscillant dont la self est constituée par deux lignes parallèles reliées par un pont mobile, et la capacité, par deux plateaux métalliques placés face à face dans une cellule de verre pour permettre le travail par immersion. La précision obtenue serait, d'après cet auteur, supérieure à 3 %.

Des mémoires plus récents mentionnent de nouvelles recherches sur les diélectriques cristallins, réalisées en vue d'apprécier l'influence des conditions physiques sur la valeur du pouvoir inducteur spécifique. Nous citerons, entre autres, les travaux de GAGNEBIN [16] (1924) sur les variations thermiques du pouvoir inducteur spécifique du quartz — ceux de NAKAMURA et SAEGUSA [17] sur les variations du pouvoir inducteur spécifique de la même substance avec la température, la fréquence et le champ électrique — ceux de ERRERA [18] et de son école sur la structure diélectrique des cristaux.

CAUSES D'INCERTITUDE DANS LES MESURES.

Bien que la détermination des p. i. s. des cristaux fasse appel à des méthodes qui, en principe, ne sont pas essentiellement différentes de celles qu'on utilise avec les autres substances solides, on est conduit ici, en raison de l'anisotropie du milieu, à définir très exactement la direction dans laquelle s'effectue la mesure.

Ceci suppose d'abord, un champ électrique inducteur uniforme dans tout le volume occupé par l'échantillon, et ensuite une orientation parfaitement repérée par rapport aux axes cristallographiques.

En pratique, ces conditions posent des problèmes délicats dont la solution est d'autant plus imparfaite que les échantillons ont des dimensions plus réduites, comme cela est malheureusement vrai pour beaucoup de cristaux tant naturels qu'artificiels.

Si la création d'un champ électrique uniforme présente de réelles difficultés pouvant expliquer en partie certaines erreurs systématiques, il ne faut pas cependant perdre de vue que le cristal est avant tout un *diélectrique réel*, c'est-à-dire soumis également à des effets de conductibilité, d'absorption et de pertes qui substituent au p. i. s. cherché, un p. i. s. apparent parfois assez différent.

Aussi nous commencerons par rappeler sommairement les phénomènes secondaires qui accompagnent la charge des condensateurs à diélectrique réel en raison de l'ampleur prise par ceux-ci à l'intérieur de nombreux cristaux naturels impurs.

ERREURS INTRODUITES DANS LA MESURE DES P. I. S.
PAR LES EFFETS DIÉLECTRIQUES SECONDAIRES.

Le modèle de diélectrique polarisable que l'on considère habituellement est insuffisant pour expliquer un ensemble de phénomènes remarqués depuis longtemps, mais toujours d'origine assez obscure. On peut distinguer : l'absorption diélectrique et les pertes par hystérésis.

1) Absorption diélectrique.

Ce phénomène d'allure régulière se caractérise par :

- a) une augmentation de la durée de charge et de décharge;
- b) un courant de charge, et parfois aussi un courant de décharge plus élevé que ne le prévoit la théorie du diélectrique parfait.

Lorsqu'on réunit un condensateur à une source d'électricité, on constate un courant de charge intense qui diminue d'abord rapidement puis de plus en plus lentement, pour se fixer à une valeur constante faible qui ne dépend que de la conductibilité de la substance.

Au cours de la décharge, on assiste à des phénomènes inverses : le courant de décharge, très intense d'abord, diminue de plus en plus lentement pour ne s'annuler qu'au bout d'un temps pouvant atteindre plusieurs secondes.

Le nombre des hypothèses avancées pour rendre compte du phénomène suffit à montrer qu'aucune n'est entièrement satisfaisante : on admet généralement une migration des charges électriques des armatures vers l'intérieur de l'isolant. La répartition des potentiels se trouvant de ce fait modifiée, la masse du diélectrique n'est plus partout polarisée de la même façon et le p. i. s. apparent peut prendre une valeur toute différente du p. i. s. réel.

Conséquences pour les mesures.

L'absorption explique le fait que les mesures électrostatiques peuvent donner avec certains cristaux des valeurs *trop fortes* du p. i. s.

Pour réduire cette cause d'erreur, il faut s'opposer à la pénétration des charges dans l'isolant en inversant un grand nombre de fois par seconde le sens du champ électrique inducteur.

BOLTZMANN [8] puis ROOT [19] réalisèrent dans ce but une commutation automatique des courants inducteurs à l'aide d'un diapason muni de contacts électriques, mais une meilleure solution fut apportée par GORDON [20] qui eut l'idée d'employer comme source de potentiel le secondaire d'une petite bobine d'induction.

L'absorption devenant d'autant moins gênante que le champ alternatif avait une période plus faible, on songea à employer des champs à haute fréquence et même à très haute fréquence (500.000 KC) dès que l'on sut les produire aisément. C'était diminuer une cause d'erreur pour entrer dans un domaine où la notion de p. i. s. perd de sa valeur par suite des phénomènes de dispersion.

La comparaison des résultats de CURIE [11] (charge statique) avec ceux de SCHMIDT [14] (courants à très haute fréquence — de l'ordre de 10^7 c/s) fait ressortir l'augmentation de p. i. s. due aux effets d'absorption chez les cristaux de béryl, de tourmaline et de gypse.

Cristal	Direction	Schmidt				Curie
Béryl	\perp axe	6,10	6,05	6,00	6,05	7,58
	// axe	5,50	5,50	5,50	5,55	6,24
Tourmaline	\perp axe	6,80	6,75			7,10
	// axe	5,53	5,65			6,03
Gypse (clivage)	p (001)	5,20				6,33

Par contre, le p. i. s. paraît indépendant de la durée de charge chez d'autres cristaux tels que le quartz, la calcite, la topaze, le sel gemme, l'alun et la fluorine.

2) Hystérésis diélectrique.

Un diélectrique soumis à un champ électrique alternatif s'échauffe. On admet que cette perte d'énergie est liée à une hystérésis. La polarisation d'un diélectrique étant plus grande lorsque le champ décroît que lorsqu'il croît, on attribue le dégagement de chaleur aux difficultés que rencontrent les dipôles de polarisation pour s'orienter dans le champ électrique variable. On peut traduire mathématiquement ce retard à l'orientation en donnant au p. i. s. une forme imaginaire $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$.

Soit $E = E_0 e^{j\omega t}$ le champ alternatif appliqué; l'énergie localisée dans l'unité de volume du diélectrique par seconde est représentée par :

$$\frac{1}{T} \int_0^T \frac{1}{4\pi} \text{Re} \{ E dB \} \quad \text{ou} \quad dB = (\epsilon' - j\epsilon'') dE$$

$$\frac{1}{T} \int_0^T \frac{1}{4\pi} (\epsilon' - j\epsilon'') E dE$$

La partie réelle de cette expression donne la quantité d'énergie dissipée dans l'isolant soit :

$$\frac{1}{T} \int_0^T \frac{1}{4\pi} E_0^2 \varepsilon'' \omega \cos^2 \omega t dt = \frac{1}{8\pi} \omega \varepsilon'' E_0^2.$$

Ces pertes sont donc proportionnelles au carré de la tension et, en apparence à la fréquence $\frac{\omega}{2\pi}$ (en réalité l'aire du cycle d'hystérésis décroît rapidement avec la fréquence et la diminution de ε'' qui en résulte, est supérieure à l'accroissement de ω , de sorte que, en définitive, les pertes par hystérésis diminuent avec la fréquence).

Si U_{eff} est la tension efficace appliquée aux armatures de surface S et d'écartement e d'un condensateur plan, le champ électrique prend la valeur maximum $E_0 = \frac{\sqrt{2} U_{eff}}{e}$ et l'énergie totale W dissipée dans le diélectrique de volume eS du condensateur est :

$$W = \frac{\omega \varepsilon''}{4\pi} \frac{U_{eff}^2}{e^2} es = \frac{\varepsilon'' \omega s}{4\pi e} U_{eff}^2$$

Tout se passe comme si l'énergie se trouvait dissipée par effet Joule dans une résistance $R = \frac{4\pi e}{\varepsilon'' S} \frac{1}{\omega}$ (telle que $W = \frac{U_{eff}^2}{R}$) placée en parallèle sur le condensateur.

Influence de l'hystérésis dans les mesures capacimétriques.

Comme la mesure d'une capacité en haute fréquence se ramène en définitive à celle d'une impédance, un condensateur de capacité C dont le diélectrique est doué de pertes n'aura pas une impédance purement capacitive Z_1 , mais une impédance complexe Z_2 tenant compte de la résistance fictive R considérée plus haut (qui pourra éventuellement être augmentée de la résistance de fuite du condensateur)

$$Z_2 = \frac{RZ_1}{R+Z_1} = \frac{-j \frac{R}{C\omega}}{R - \frac{j}{C\omega}}$$

La capacité apparente C_a que l'on mesure, est donnée par :

$$\frac{j}{C_a \omega} = \frac{\frac{jR}{C\omega}}{R - \frac{j}{C\omega}} = \frac{jR (RC\omega + j)}{R^2 C^2 \omega^2 + 1} = \frac{jR^2 C\omega - R}{R^2 C^2 \omega^2 + 1}$$

En égalant les parties imaginaires des deux membres, et en remplaçant R par sa valeur trouvée plus haut, il vient :

$$C_a = C \left[1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2 \right].$$

La capacité apparente s'écarte d'autant plus de la capacité réelle que le rapport $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ est plus grand.

Conséquences pratiques.

Les impuretés des cristaux venant augmenter rapidement les pertes diélectriques, expliquent les valeurs exagérément fortes des p. i. s. constatées chez les échantillons de mauvaise qualité.

Nous citerons comme exemple le cas d'une tourmaline rose de Madagascar relativement pure comme l'indiquait sa faible coloration, qui nous a donné un p. i. s. voisin de 6 dans la direction de l'axe principal, tandis qu'une autre tourmaline, mais celle-là très noire, donnait pour la même direction une valeur bien plus élevée du p. i. s. (de l'ordre de 8,5) qui d'ailleurs se modifiait sur la même lame avec la teneur locale en impuretés.

Ainsi la mesure du p. i. s. peut dans certains cas donner des renseignements précieux sur la pureté d'un échantillon cristallin. La méthode devient très sensible lorsqu'il s'agit d'inclusions à grand p. i. s. ou de grande conductibilité, comme par exemple, des cristaux de rutile ou des poches de liquide (eau, CO₂, carbures d'hydrogène). Du quartz laiteux provenant d'un filon du Tarn (Montredon) nous a donné des lames dont le p. i. s. oscillait autour de la valeur $\varepsilon = 4,75$ alors que le quartz hyalin donnent seulement $\varepsilon_{\parallel} = 4,55$, $\varepsilon_{\perp} = 4,37$.

ERREURS INTRODUITES DANS LA MESURE DU P. I. S. PAR LA DISTORSION DU CHAMP INDUCTEUR.

Les procédés actuellement utilisés pour déterminer les p. i. s. des solides relèvent tous du même principe, à savoir : mesurer la capacité d'un condensateur ayant pour diélectrique l'échantillon lui-même (méthode directe), ou un milieu liquide équivalent (méthode d'immersion). Chaque méthode présente des avantages et des inconvénients qui la rend plus ou moins pratique selon la nature et les dimensions de l'échantillon.

1. Méthode directe.

Le procédé le plus simple pour mesurer le p. i. s. d'une substance semblerait être de substituer cette substance à l'air dans tout l'espace qui entoure les armatures d'un condensateur, puis de déterminer l'accroissement de capacité qui en résulte. Rien n'étant changé à la répartition des potentiels, l'augmentation de la capacité proviendrait uniquement d'un accroissement de l'induction électrique multipliée ainsi par un facteur égal au p. i. s. du milieu étudié.

Cette méthode, toute indiquée dans le cas d'un diélectrique liquide, se heurte à une impossibilité lorsqu'on veut l'appliquer aux solides : on ne peut pas en effet entourer les armatures d'un tel condensateur avec un diélectrique solide sans les déformer c'est-à-dire sans modifier dans des proportions inconnues les paramètres géométriques qui définissent la capacité et que l'on avait supposés implicitement constants pour la durée de l'expérience.

Aussi préfère-t-on agir inversement et tailler d'abord l'échantillon en forme de lame, puis appliquer ensuite sur chaque face de la lame une feuille de métal de façon à constituer un condensateur de mesure.

Comme il faut avant tout déterminer la part qui revient au diélectrique dans l'accroissement de capacité que l'on mesure, on doit réaliser un tarage avec une lame diélectrique témoin de p. i. s. connu.

Si les armatures sont très exactement appliquées sur la lame sans couche d'air intermédiaire, la méthode reste bonne surtout avec des échantillons de grandes dimensions, mais elle devient délicate dès que les lames ne présentent plus une surface très grande par rapport à leur épaisseur, par suite de la dispersion importante des lignes de force du champ qui cesse alors d'être uniforme dans une grande partie de l'échantillon. Il en résulte que :

1° La répartition des lignes de forces du champ se modifie avec la nature de la lame interposée par suite des phénomènes de réfraction électrique. Le champ n'est plus rigide et l'opération de tarage perd toute signification.

2° Il n'est plus possible de considérer la valeur attribuée au p. i. s. comme caractéristique de la direction normale aux armatures. Cette direction ne représente plus en effet qu'une disposition locale particulière des lignes de force dans la région centrale.

Ces remarques suffisent à montrer que la méthode ne pourra devenir précise qu'avec les cristaux très développés. Dans la plupart des autres cas, il est nécessaire d'opérer par immersion.

2. Méthode d'immersion.

Devant les simplifications évidentes que présentent les déterminations sur les liquides, on a cherché à remplacer les mesures sur les substances solides par des mesures sur des liquides équivalents, qui posséderaient le même p. i. s. Cette méthode est d'un principe analogue à celle que les minéralogistes utilisent depuis longtemps pour la mesure des indices de réfraction des grains transparents très ténus sous le microscope. On réalise par tâtonnement un mélange liquide possédant le même p. i. s. que la lame étudiée, c'est-à-dire tel que l'introduction de la lame entre les armatures du condensateur entouré de liquide, n'entraîne pas de variation de capacité.

Cette méthode qui permet de conserver au champ électrique toute sa rigidité, présente néanmoins le grave défaut de devenir inutilisable quand

le p. i. s. de l'échantillon est très élevé par suite de l'absence de tout milieu d'immersion de p. i. s. suffisant.

L'eau avec un p. i. s. de 80 représente dans la pratique un maximum. Il existe bien d'autres liquides (alcools, acides organiques) de p. i. s. supérieur, mais leur ionisation importante entraîne des pertes élevées par conductibilité qui réduisent leur intérêt.

D'après ce qui précède, on voit que la technique d'immersion s'impose dans notre cas. En effet :

1) Elle n'exige que très peu de matière, *pourvu que l'on dispose d'un moyen sensible permettant d'apprécier de très faibles variations de capacité.*

2) Il n'est pas indispensable de réaliser des lames cristallines travaillées avec une grande précision, et la faible convexité qu'entraîne toujours leur polissage manuel ne présente plus d'inconvénient, puisqu'on n'a pas à appliquer exactement des armatures planes contre leur surface.

3) Si l'on remarque que les p. i. s. de la plupart des espèces naturelles et artificielles se classent entre 3 et 20, on peut conclure que l'absence de liquides de p. i. s. élevé n'est pas un inconvénient majeur; d'ailleurs il est encore possible de déterminer approximativement des p. i. s. sensiblement plus élevés que ceux des liquides d'immersion par extrapolation des résultats obtenus avec ces liquides [14].

4) Enfin la méthode s'applique sans modification aux poudres cristallines et donne des résultats satisfaisants si l'on prend soin d'éliminer les bulles d'air entraînées par l'immersion de la poudre. Naturellement la mesure perd son caractère orienté et ne peut servir que pour les cristaux isotropes. Dans les autres cas, on obtient une valeur intermédiaire entre celle des pouvoirs inducteurs spécifiques principaux. Cette valeur n'est d'ailleurs pas nécessairement une moyenne et dépend, comme l'a montré GUILLIEN [21] de la forme géométrique des grains.

DEUXIÈME PARTIE.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Nous avons exposé dans ce qui précède les raisons qui ont guidé notre choix vers une méthode d'immersion. En principe, nous aurons à mesurer la capacité d'un petit condensateur placé au fond d'une cellule remplie d'un liquide ayant le même p. i. s. que la lame examinée.

La mise en œuvre de la méthode pose des problèmes variés à la fois d'ordre électrotechnique (mesure d'une très petite capacité ou d'une très petite variation de capacité), et d'ordre cristallographique (réalisation de lames orientées dans un cristal).

Nous décrirons en premier lieu dans ce qui suit les différentes parties du montage réalisé, à savoir :

- 1) Le dispositif électrique (comparateur de capacité et son alimentation stabilisée);
- 2) La cellule de mesure;
- 3) Le condensateur variable de précision sur lequel s'effectue la détermination numérique.

Nous discuterons ensuite la part qui revient à chacun de ces organes, dans l'incertitude des mesures et nous terminerons par des indications sur nos procédés de taille des lames orientées dans les cristaux et sur la précision qu'on peut attendre de cette opération.

COMPARAISON DES FAIBLES CAPACITÉS.

Pour mesurer une faible capacité, on peut l'introduire dans un circuit oscillant, et apprécier la modification de fréquence de résonance qu'elle entraîne.

Ce principe est appliqué dans les méthodes dites de battements, où le circuit oscillant fait partie d'un oscillateur auto-entretenu, dont on peut mesurer les variations de fréquence même faibles, grâce au changement de hauteur du son de battements qu'il donne avec un deuxième oscillateur fixe.

Mais par suite du couplage naturel des oscillateurs, tout changement de fréquence de l'un d'eux, entraîne une dérive de la fréquence de l'autre, de telle façon que la fréquence des battements reste toujours inférieure à la différence des fréquences.

Aussi est-il préférable d'opérer par compensation en rétablissant la fréquence initiale pour une diminution équivalente de la capacité d'un condensateur variable faisant partie du même circuit oscillant.

Si ce condensateur est étalonné, on a ainsi mesuré la capacité par une méthode analogue à une double pesée.

Sous cette forme, les méthodes de battements jouissent actuellement d'une grande faveur que justifie d'ailleurs une extraordinaire sensibilité.

Les montages proposés sont très nombreux, mais se ramènent en définitive aux deux types suivants :

— Méthodes de battements simples;

— Méthodes de doubles battements.

Dans les *méthodes de battements simples* [22], deux oscillateurs sont couplés lâchement par induction magnétique, électrique ou par lampe, à un récepteur constitué, dans les montages les plus élémentaires, par un détecteur suivi d'un écouteur téléphonique.

Comme la fréquence des oscillations est sensiblement donnée par $f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$, on en déduit immédiatement qu'une variation Δc de la capacité du circuit oscillant d'un des oscillateurs entraîne une variation relative de la fréquence égale à :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{2} \frac{\Delta C}{C}.$$

Si les oscillateurs au début de l'expérience ont été réglés sur la même fréquence f , Δf représente la fréquence des battements. Si $f = 1$ MC et si on peut apprécier une fréquence de battements de 10, la plus petite variation de capacité mesurable sera :

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{2}{100.000},$$

En réalité par le jeu des phénomènes de synchronisation, il existe toute une plage, où le récepteur reste muet, d'où un manque de finesse des réglages qui rend l'appareil insensible aux très faibles variations de capacité.

Dans les *méthodes de doubles battements*, [17] on pallie à cet inconvénient en conservant aux oscillateurs des fréquences assez éloignées, pour que les accrochages ne soient plus à craindre. Les battements possèdent alors une note acoustique élevée que l'on compare à la note fixe émise par un générateur basse fréquence (oscillateur électronique ou plus simplement diapason).

Il devient ainsi possible d'apprécier des battements de l'ordre de 2 secondes et la sensibilité peut prendre, du moins théoriquement, une valeur bien plus élevée. Ainsi, avec les conditions précédentes, on trouverait :

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{1}{1.000.000}$$

Mais ce résultat se paie par une plus grande complexité des circuits, entraînant une diminution générale de la stabilité de l'appareil, et, en définitive, la méthode n'est pas tellement supérieure à la précédente.

Nous citerons pour mémoire d'autres méthodes actuellement abandonnées pour la mesure de très faibles capacités.

Dans les *méthodes de zéro* [23] [24], la capacité à mesurer est introduite dans une sorte de pont de Wheaststone, parcouru par un courant alternatif à fréquence élevée. Le récepteur, qui peut être constitué par un redresseur suivi d'un galvanomètre, permet de constater l'équilibre par la disparition du courant dans la diagonale de mesure. Plus exactement, on n'enregistre qu'un minimum de courant, ce qui rend le réglage assez flou.

Dans les *méthodes de résonance* [25], on cherche à accorder un circuit oscillant contenant la capacité à mesurer sur la fréquence fixe d'un générateur. Un voltmètre à lampe ou un ampèremètre à thermo-couple sert d'indicateur de résonance.

On peut également insérer le circuit oscillant dans le circuit de plaque d'une lampe possédant un quartz piézoélectrique sur sa grille et observer la brusque variation du courant-plaque que produit le passage de l'accord sur la fréquence propre du quartz (courbe en « crevasse » du quartz).

PRINCIPE DE LA MÉTHODE PROPOSÉE.

Nous avons vu que les méthodes de battements se trouvent en défaut dès que les oscillateurs entrent en synchronisme. La brusque disparition des battements ne permet pas de dire à quel moment précis les oscillateurs pris isolément, auraient possédé la même fréquence. Mais si la fréquence ne varie alors qu'extrêmement peu avec le réglage, par contre la phase des oscillateurs se modifie régulièrement et peut servir à situer dans ce domaine leur position relative [26], [27], [28].

Phase de deux oscillateurs synchronisés.

L'étude théorique complète des phénomènes de synchronisation conduit à des équations différentielles non linéaires dont l'intégration ne s'effectue qu'au prix de simplifications importantes enlevant d'ailleurs au problème toute sa généralité [29], [30].

Nous nous limiterons ici à un exposé dû à MESNY [30] qui, bien qu'approché, a l'avantage de rendre parfaitement compte des phénomènes de phase auxquels nous faisons appel.

Nous commencerons par énoncer deux remarques importantes sur les causes de la synchronisation dans les oscillations à lampe.

Remarque 1. — La fréquence d'un oscillateur à lampe diffère de la fréquence propre de son circuit oscillant toutes les fois que la réaction de grille n'est plus en phase avec le courant. Si elle est en avance de phase,

la fréquence est supérieure; si au contraire, elle est en retard, la fréquence devient inférieure et la différence des fréquences est d'autant plus importante que le déphasage est plus grand.

Remarque 2. — L'accrochage d'un oscillateur peut être considéré comme une conséquence de l'addition d'une force électromotrice de synchronisation à la réaction de grille.

Soit $U = U_0 \sin \omega t$ cette réaction naturelle de grille et $S = S_0 \sin \omega' t$ la force électromotrice synchronisante. Nous supposons pour commencer $\omega' > \omega$ et nous représenterons ces deux tensions par deux vecteurs \vec{OA} et \vec{AS} faisant entre eux un angle $\alpha = (\omega' - \omega)t$, tournant ensemble autour de l'origine O du premier vecteur à la vitesse angulaire ω (fig. 2). Le vecteur \vec{OS} représente la nouvelle réaction de grille. On voit que sa phase et son amplitude vont varier périodiquement comme la position du point S sur le cercle de centre A et de rayon S_0 .

En vertu de la remarque 1, il en sera de même de la fréquence de l'oscillateur qui ne sera plus sinusoidal (d'où les difficultés d'interprétation

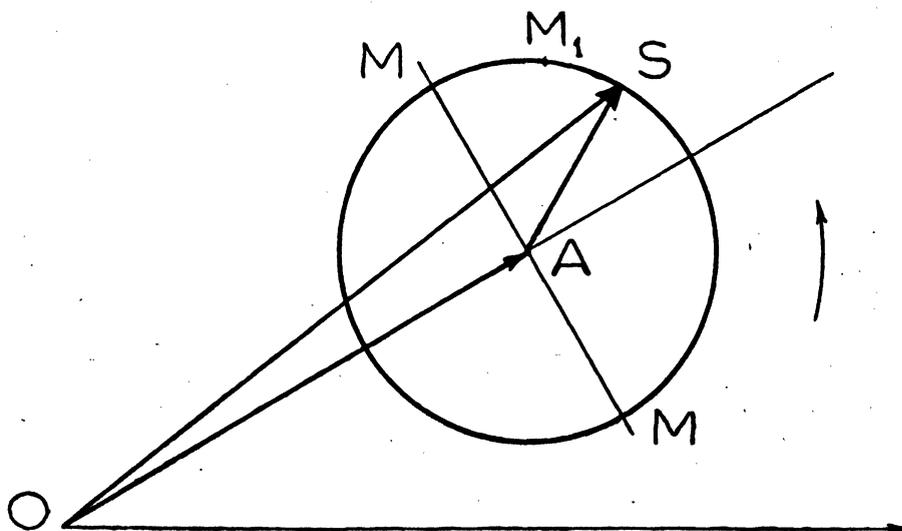


FIG. 2.

mathématique mentionnées plus haut). Le déplacement du point S sera retardé toutes les fois que le déphasage de la réaction de grille ira en diminuant, c'est-à-dire toutes les fois que S se déplacera de M vers M' dans le sens indiqué par la flèche, puis sera accéléré pendant le retour de S de M' vers M . La vitesse du point S passera ainsi successivement par un maximum en M et un minimum en M' .

Pour un intervalle moyen de fréquence assez faible entre l'oscillateur et le synchroniseur, ω pourra devenir égal à ω' au cours de son accroissement, ce qui annulera la différence $\omega' - \omega$. Le point S s'immobilisera alors sur l'arc de cercle MM' en un point M_1 dont la position ne dépend que du réglage relatif des oscillateurs.

En donnant au point M_1 de petits déplacements de part et d'autre de sa position d'équilibre, on peut constater que le déphasage réagit toujours dans le sens qui s'oppose au petit déplacement. L'accrochage est donc *stable*, et c'est un avantage précieux pour le but que nous nous proposons.

Si l'on applique une fraction des tensions composantes de grille sur chaque paire de plaques d'un tube oscilloscope cathodique il apparaîtra donc pour le régime synchronisé une ellipse de Lissajous stable dont les déformations régulières renseigneront sur la position du point S, c'est-à-dire sur la phase des deux oscillateurs.

Ce processus se retrouve quelle que soit la largeur accordée à la plage de synchronisation. Si l'on réduit au minimum les causes spontanées d'accrochage (et on peut aller très loin dans cette voie), la synchronisation n'apparaîtra que pour un très petit domaine où la phase se modifiera très rapidement avec le réglage. On peut même prévoir une sensibilité variable en introduisant dans le montage un élément de couplage réglable (un condensateur par exemple).

Lorsque les oscillateurs ont même fréquence propre, leur déphasage est nul ($\omega = \omega'$) et l'ellipse de Lissajous se réduit à une droite. Cette figure est pour nous le zéro de l'appareil; mais on aurait pu adopter toute autre forme de la figure sans inconvénient.

Tout dérèglement de capacité même minime se traduit immédiatement par un dédoublement très apparent de la droite qui fait place à une ellipse plus ou moins aplatie.

Sensibilité.

Avec notre appareil, le parcours total de la plage de synchronisation s'obtient pour une variation de capacité de 0,002 pF environ, et il est possible d'estimer sur l'écran du tube oscilloscope, une déformation correspondant au 1/10 de cette capacité, très suffisante pour les mesures envisagées.

CHOIX DE LA FRÉQUENCE.

La variation de fréquence consécutive à une variation de capacité est d'autant plus élevée que la fréquence est elle-même plus grande comme

le montre la relation suivante obtenue par dérivation de la formule de Thomson :

$$\frac{df}{dC} = \frac{1}{2} \frac{f}{C}$$

On pourrait penser que l'on a intérêt à choisir une fréquence très haute, mais les phénomènes de résonance interne de la matière difficile à prévoir entraînent des effets de dispersion des p. i. s. dont la valeur subit de véritables discontinuités (bandes d'absorption).

Heureusement le phénomène ne devient gênant que pour des fréquences très élevées (de l'ordre de 10^{10}) correspondant à des longueurs d'onde centimétriques.

Les travaux de ROHDE [31] sur de nombreuses substances solides montrent la remarquable constance du p. i. s. dans un large domaine de longueurs d'onde plus élevées.

Cet auteur trouve ainsi des variations de p. i. s. inférieures à 2 % :

pour la sylvine	$\varepsilon = 5,6$ de 0,6 à 6 m.
pour le sel gemme	$\varepsilon = 4,9$ — —
pour le mica p (001)	$\varepsilon = 7,0$ de 0,7 à 300 m.
pour le quartz fondu	$\varepsilon = 3,9$ — —

Phénomène piézoélectrique.

Si le cristal appartient à un groupe dépourvu de centre, on peut constater des effets piézoélectriques dans certaines directions. Pour la fréquence de résonance et dans son voisinage immédiat, on observe alors une absorption importante qui peut faire croire à un p. i. s. extraordinairement élevé. Comme la fréquence de résonance dépend des dimensions géométriques de la lame, il suffit de changer son épaisseur pour discriminer l'effet piézoélectrique du phénomène diélectrique proprement dit.

Une fréquence de 5.000 KC correspondant à une longueur d'onde de 60 m. nous a paru convenir : les phénomènes de dispersion sont très faibles, les pertes négligeables et le rapport df/dc conserve encore une valeur suffisamment élevée pour permettre une bonne précision dans les mesures.

Cette fréquence peut d'ailleurs être éventuellement modifiée sans difficulté d'une manière continue, puisque les oscillateurs du montage ne comportent pas de quartz piézoélectrique. Notre appareil se prête ainsi aisément à des études de dispersion du p. i. s.

LES OSCILLATEURS.

En raison de la grande sensibilité exigée, les oscillateurs ont fait l'objet de soins tout particuliers au point de vue de leur stabilité.

La réalisation d'un oscillateur doué d'une grande stabilité de fréquence a été pendant longtemps un problème délicat de la radioélectricité.

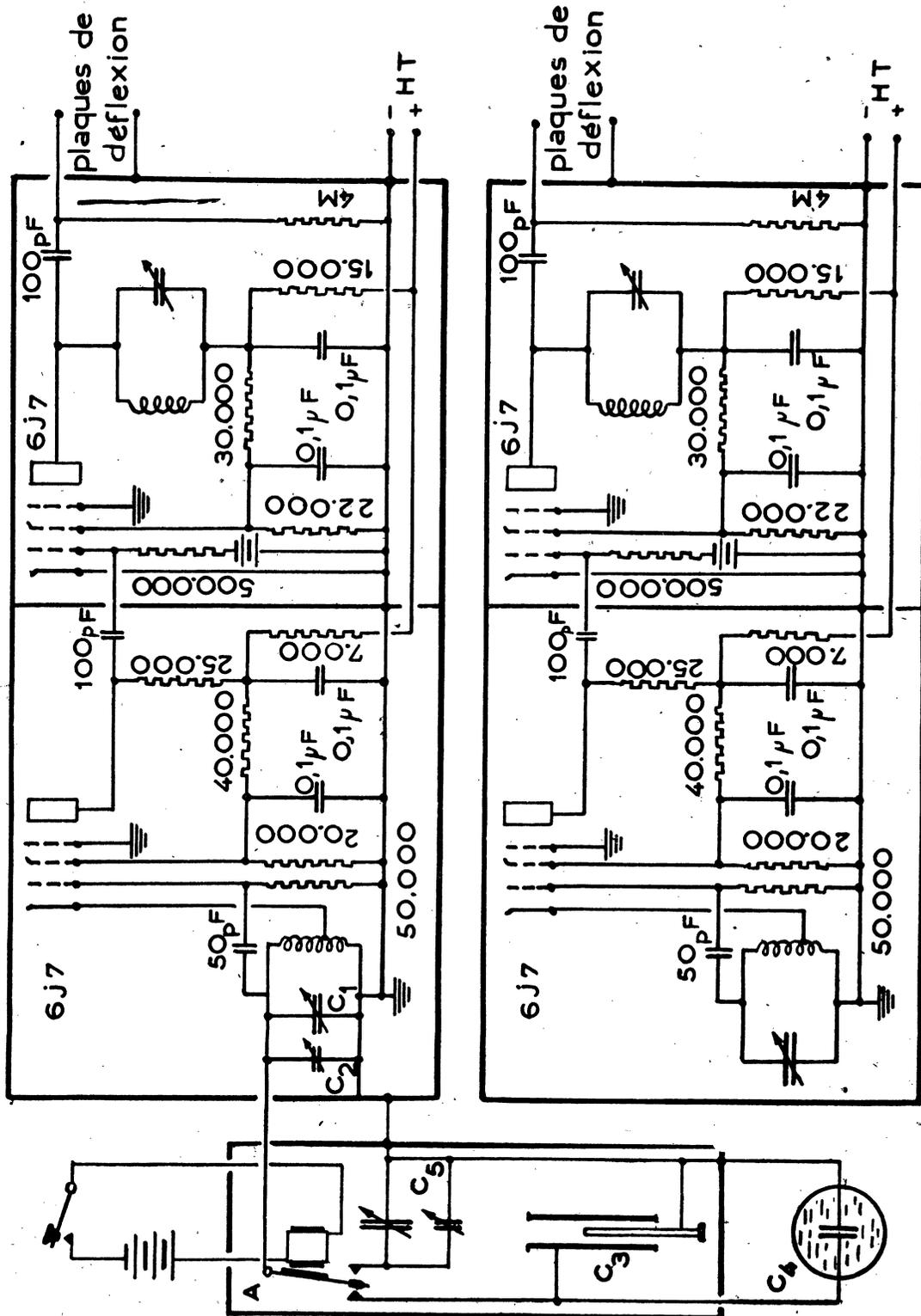


Fig. 3.

Aujourd'hui, on connaît des montages excellents dont la fréquence dérive de moins de 1/10.000 par heure. Parmi ceux-ci, l'un des meilleurs et aussi des plus simples à construire est l'oscillateur dit à « couplage électronique ».

Le schéma utilisé qui est absolument classique, est donné sur la figure 3.

Les deux oscillateurs ont été construits aussi identiques que possible, pour que les perturbations extérieures les affectent simultanément et à peu près de la même façon. Ainsi on peut espérer que les conséquences de ces perturbations sur le fonctionnement de l'ensemble seront plus réduites.

La seule différence réside dans la nature des capacités des deux circuits oscillants : alors que l'oscillateur fixe possède un seul condensateur ajustable qui sert à obtenir au début des expériences la fréquence désirée, l'oscillateur variable utilise un groupe de 5 condensateurs montés comme l'indique la figure 3 et dont les rôles sont les suivants :

C_1 et C_2 servent au tarage. C_1 qui a une capacité relativement importante (380 pF) donne un réglage grossier. C_2 de capacité beaucoup plus faible (0,15 pF) achève le réglage de C_1 ; C_3 représente le condensateur variable de précision; C_4 la capacité de la cellule de mesure; C_5 est un condensateur variable dont la capacité sera ajustée au début de l'expérience à la valeur $C_5 = C_3 + C_4$ et servira ensuite de terme de référence pour déceler et corriger toute dérive éventuelle de l'appareil. Dans ce but, un commutateur A permet de passer indifféremment de la chaîne $C_3 + C_4$ à la capacité de référence C_5 .

Commutation des petites capacités.

Dans une première réalisation, on effectuait la commutation des condensateurs à l'aide d'un appareil à commande manuelle, ce qui n'allait pas sans introduire des déformations dans les circuits, d'où un déplacement du zéro difficilement contrôlable.

Une bonne solution a été donnée par NAKAMURA [17] qui a employé dans ses recherches sur le quartz un commutateur à bascule commandé à distance par un électroaimant.

Nous avons adopté un dispositif analogue, mais les contacts au mercure employés par cet auteur ont été remplacés plus simplement par des contacts secs en argent qui ont montré une stabilité suffisante.

Amplificateurs de liaison.

Les tensions issues des oscillateurs sont trop faibles pour attaquer convenablement les plaques déflectrices d'un tube cathodique. Comme la fréquence ne se modifie que très peu au cours des mesures, l'emploi d'un amplificateur à résonance qui restera réglé une fois pour toutes est particulièrement avantageux.

On obtient à la sortie des tensions de l'ordre de 150 volts, donnant une image cathodique visible s'inscrivant dans un carré d'environ 5 cm. de côté pour notre oscilloscope.

STABILISATION DES TENSIONS D'ALIMENTATION.

Nous nous sommes inspirés d'un montage décrit par NEHER et PICKERING [32] dans lequel on utilise les propriétés des tubes électroniques.

En principe, on provoque une chute de la tension anodique à stabiliser dans la résistance que constitue l'espace filament-plaque d'un tube T_1 (fig. 4). Cette chute de tension est variable et dépend du potentiel appliqué à la grille.

Pour avoir une régulation, il suffit que toute augmentation de la tension anodique entraîne une variation du potentiel de grille telle que la chute de tension dans le tube devienne plus importante.

Il est avantageux d'amplifier les perturbations de la tension anodique avant de les appliquer sur la grille, et ceci est le rôle d'un deuxième tube T_2 .

Taux de régulation.

On conçoit que l'on puisse obtenir une stabilisation excellente. Cependant l'expérience montre qu'il existe toujours une perturbation résiduelle ΔU pour chaque variation ΔV de la tension incidente, telle que le taux de régulation soit donné par :

$$\frac{\Delta U}{\Delta V} = \frac{1}{K\mu} \cdot \frac{R_2 + R_3}{R_4}$$

R_2 et R_3 sont les résistances potentiométriques dont le jeu permet d'appliquer sur la grille du tube amplificateur T_2 une fraction de la tension à stabiliser. μ est le gain de l'étage amplificateur T_2 . K est le coefficient d'amplification de T_1 .

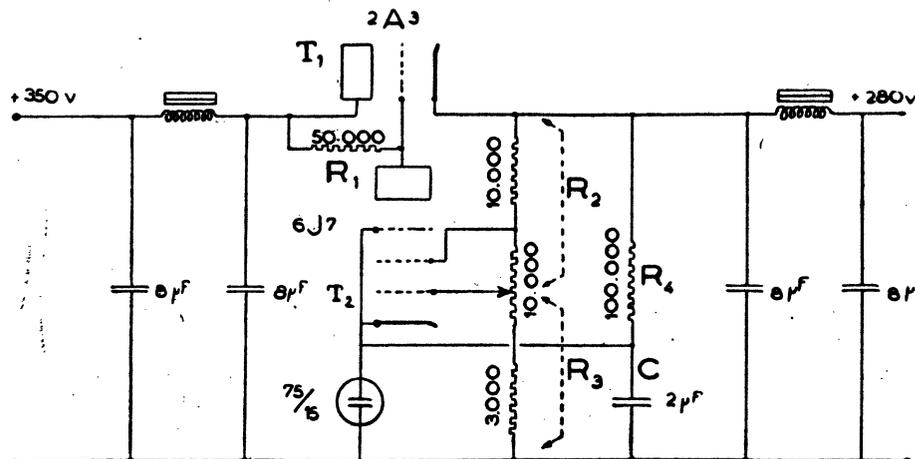


FIG. 4.

La régulation ne peut être parfaite, mais elle sera rendue très efficace en faisant $\frac{R_2 + R_3}{R_3}$ le plus faible possible, c'est-à-dire en plaçant la prise potentiométrique près de l'extrémité portée à la haute tension.

Mais on est assez vite limité dans cette voie par la diminution de la tension anodique du tube T_2 qui travaille alors dans de mauvaises conditions.

Remarque. — Un dispositif aujourd'hui classique permet de supprimer la contre batterie du montage primitif : si on applique une tension croissante à un ensemble composé d'un tube au néon suivi d'une résistance en série, on constate que la tension aux bornes du tube n'augmente pas régulièrement, mais subit des variations rapides suivies de paliers correspondant aux divers régimes de décharge.

Si nous nous plaçons au milieu d'un de ces paliers, nous aurons aux bornes du tube une tension constante, et cela dans des limites assez larges des tensions d'alimentation.

Cette tension de référence pourra être utilisée pour polariser convenablement la grille de T_2 par exemple en élevant le potentiel de la cathode par rapport à la masse d'une valeur égale à $\frac{R_3}{R_2 + R_3} U - v$ (v polarisation négative de grille).

Le courant anodique total de T_2 traversera donc le tube au néon. Cependant ce courant est encore trop faible pour le faire travailler dans une plage de régulation, et une résistance d'appoint R_4 reliée à la haute tension doit être prévue pour augmenter son débit. Un condensateur de couplage C évite la naissance d'oscillations de relaxation.

Résultats obtenus.

Après un préchauffage de 1 heure environ, nous avons provoqué des variations de la tension du secteur avec un « alternostat » placé sur le primaire du transformateur d'alimentation.

Les tensions étaient mesurées à la fois à l'entrée du transformateur et à la sortie du stabilisateur. Nous avons établi le tableau suivant :

Tension d'alimentation alternative V volts	Tension stabilisée continue U volts	ΔU
70	275	5
80	280	0,5
90	280,5	0,5
100	281	0
110	281	0,5
120	281,5	0,5
130	282	1
140	283	2
145	285	

Pour une variation de 90 à 130 volts de la tension du secteur, la courbe caractéristique du stabilisateur montre un palier où le facteur d'amortissement $\frac{\Delta U/u}{\Delta V/v}$ vaut 0,04.

La courbe de régulation tracée fig. 5 illustre ces résultats.

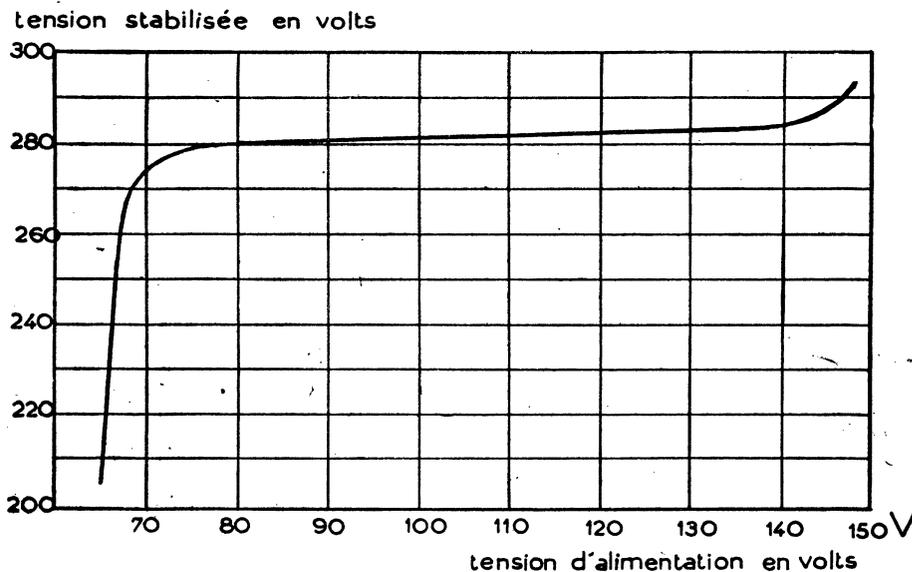


FIG. 5.

Si l'on place en avant de ce stabilisateur, un régulateur à fer saturé, on peut obtenir un facteur d'amortissement de 0,0001 mais ceci n'est pas indispensable.

LA CELLULE DE MESURE.

Description.

La cellule proprement dite est constituée par un petit tube à essais en pyrex d'environ 1 cm. de diamètre et 5 cm. de profondeur (*fig. 6*).

Deux fils de tungstène T soudés à travers la paroi latérale du tube, se terminent à l'intérieur par deux pastilles PP en acier inoxydable de 5 mm. de diamètre se faisant face à 1 mm. de distance. Ces pastilles maintenues rigidement en place constituent les armatures indéformables du condensateur.

Extérieurement la cellule est recouverte d'une argenture déposée par voie chimique, qui a pour but à la fois de soustraire le condensateur à toute influence électrique extérieure, et de rendre sa capacité à peu près indépendante du niveau du liquide pourvu que ce niveau dépasse une hauteur de 2 cm. environ au-dessus des armatures. La capacité de cette cellule vide est de 0,6 pF.

Fixation de la cellule sur l'appareil.

Au cours des mesures, on est conduit à retirer fréquemment la cellule du capacimètre, par exemple lorsqu'on doit la vider pour substituer l'un à l'autre les différents liquides d'immersion. Il faut éviter que cette opération introduise des déformations dans les circuits électriques, et pour cela, après avoir enlevé la cellule on doit veiller à la remettre toujours rigoureusement à la même place.

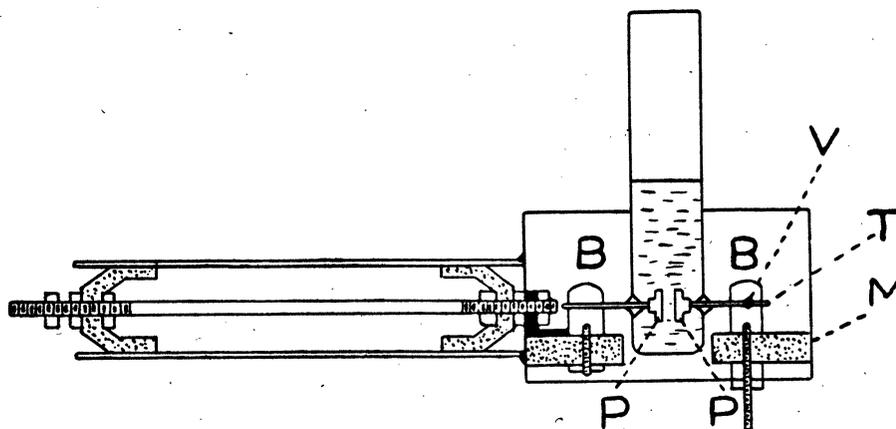


FIG. 6.

Nous avons obtenu ce résultat de la façon suivante : le corps de la cellule s'engage dans une sorte d'étrier constitué par une plaquette isolante de « mycalex » M percée d'un trou central et portant deux bornes en laiton BB munies d'encoches où viennent se loger les extrémités des fils T reliés aux armatures.

Une de ces bornes qui est réunie à la masse, porte une vis de serrage V pour bloquer un des fils T dans son encoche, tandis que l'autre borne est reliée au condensateur étalonné par une ligne coaxiale. Les contacts électriques sont améliorés en introduisant une goutte de mercure dans chaque encoche. L'ensemble est placé dans une petite boîte en laiton L soudée au blindage d'une ligne coaxiale.

Lignes coaxiales.

Les connexions réunissant les différentes parties à haute fréquence de l'appareil se font par lignes coaxiales. Ces lignes sont construites avec des cylindres en laiton d'environ 15 mm. de diamètre, munis à leurs extrémités de bagues en stéatite pour maintenir dans l'axe des tiges de cuivre isolées parcourues par la haute fréquence.

Dispositif permettant d'introduire aisément la lame dans la cellule.

Tout d'abord, il faut remarquer que l'on a intérêt à donner à la lame cristalline une épaisseur aussi voisine que possible de l'écartement des armatures, pour mieux apprécier les petites différences de p. i. s. pouvant exister entre la lame et le liquide d'immersion au cours de l'ajustage.

En effet, toutes choses égales d'ailleurs, la variation de la capacité produite par l'introduction de la lame dans la cellule,

$$\Delta C = \frac{\epsilon_1 S}{4\pi e + d(\epsilon_1/\epsilon_2 - 1)} - \frac{\epsilon_2 S}{4\pi e}$$

(ϵ_1 , ϵ_2 p. i. s. de la lame et du liquide d'immersion, d , épaisseur de la lame, e , S distance et surface des armatures) est d'autant plus importante que d est plus grand, c'est-à-dire plus voisin de e .

Pratiquement, il faut se réserver un certain jeu, pour introduire plus aisément la lame et d sera pris toujours un peu inférieur à e .

Au cours des mesures, on est conduit à introduire puis à retirer un grand nombre de fois la lame cristalline de la cellule.

On conçoit que ces opérations entraînent certains tâtonnements à cause de l'exiguité de l'espace réservé à la lame d'une part et d'autre part parce que cette partie de la cellule se trouve dissimulée aux regards de l'opérateur par l'argenture du verre.

Toutes ces difficultés sont très atténuées, si on guide la lame au cours de son introduction dans la cellule pour qu'elle vienne se loger naturellement entre les armatures. L'opération offre également plus de sécurité et les détériorations des échantillons sont moins à craindre.

Dans ce but, nous avons prévu un support à glissière où la lame ne peut se déplacer que parallèlement à elle-même. Mais ceci exige un montage préalable de la lame que nous allons décrire.

Montage de la lame.

La lame L est collée sur un bord à l'extrémité d'une fine tige de verre T par une goutte de silicate de soude ou de « seccotine ». Cette tige est scellée par l'autre extrémité avec un peu de cire « Golaz » dans le trou d'un petit bloc de laiton P dont les faces latérales sont rendues parallèles à celles de la lame L .

Support à glissière (fig. 7).

La glissière verticale G porte une plaque mobile M sur laquelle on peut fixer rigidement à l'aide de la vis de serrage S le bloc de laiton P de la monture. Le tout est monté sur un bâti massif que l'on déplace sur la table pour amener la lame d'aplomb au-dessus de la cellule.

Lorsque le support est en bonne place, une simple manœuvre de la pièce M vers le bas permet d'engager sans heurts la lame cristalline entre

les armatures. Pour changer commodément les lames, une vis de blocage V permet d'immobiliser la pièce coulissante M dans le haut de sa course.

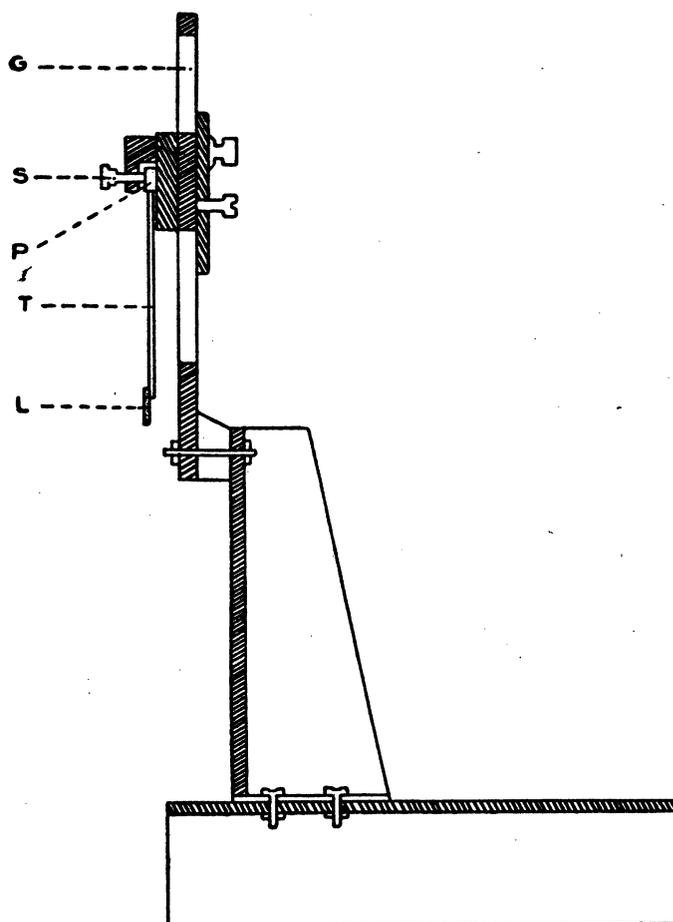


FIG. 7.

Ce dispositif est également avantageux pour constater les défauts d'homogénéité d'une lame en observant les variations locales du p. i. s. lorsqu'on la déplace parallèlement à elle-même.

Liquides d'immersion.

Les conditions que doivent remplir des liquides pour servir de milieux diélectriques d'immersion limitent à un petit nombre seulement les substances utilisables.

Ces liquides, choisis parmi les corps organiques homopolaires, doivent satisfaire aux conditions suivantes :

1° Posséder des p. i. s. très différents, afin d'élargir la gamme des échantillons mesurables;

2° Etre miscibles en toutes proportions et ne pas réagir chimiquement entre eux pour permettre tous les mélanges intermédiaires;

3° Ne pas avoir des volatilités trop différentes pour éviter des modifications spontanées de la composition du mélange au cours des mesures par suite d'un phénomène d'évaporation sélective;

4° Etre de bons isolants, pour ne pas introduire de pertes exagérées par conductibilité.

Nous avons adopté pour nos essais le Xylène comme terme à faible p. i. s. ($\epsilon = 2,35$ à 15°), et le Nitrobenzène comme terme à fort p. i. s. ($\epsilon = 36,45$ à 18°).

Pouvoir inducteur spécifique du liquide d'immersion.

Nous avons vu que le condensateur de mesure était placé dans une petite cellule étanche que l'on pouvoit remplir du liquide d'immersion.

Sa capacité C_0 en l'absence du liquide peut être considérée comme la somme de deux termes : $C_0 = C + \gamma$. C représente la *capacité utile*, c'est-à-dire celle qui se trouve effectivement modifiée par le remplissage. γ groupe l'ensemble des *capacités parasites* que nous supposons invariables au cours d'une expérience.

Si cette condition est satisfaite, on peut éliminer le paramètre γ par un simple tarage de la cellule : celle-ci, remplie avec un liquide de p. i. s. ϵ_1 prend la nouvelle capacité : $C_1 = C \epsilon_1 + \gamma$ correspondant à un accroissement de capacité : $C_1 - C_0 = (\epsilon_1 - 1) C$ indépendant de γ .

Si maintenant on remplit la cellule avec le liquide d'immersion dont on veut déterminer la p. i. s. ϵ_2 on trouve un autre accroissement de capacité : $C_2 - C_0 = (\epsilon_2 - 1) C$.

Le rapport de ces deux accroissements donne ϵ_2 sans faire intervenir la valeur de la capacité C de la cellule.

$$\epsilon_2 = 1 + (\epsilon_1 - 1) \frac{C_2 - C_0}{C_1 - C_0}.$$

L'expression de l'erreur relative sur ϵ_2 :

$$\frac{\Delta \epsilon_2}{\epsilon_2} = \left| \frac{\Delta C}{C} \right| + \left| \frac{\Delta (C_2 - C_0)}{C_2 - C_0} \right|$$

montre que l'on a intérêt à opérer avec une cellule de grande capacité utile C , mais on est limité dans ce sens par les dimensions de l'échantillon.

Remarque. — Les accroissements de capacité n'interviennent que par leur rapport; il n'est donc pas indispensable de les connaître en vraie valeur, mais seulement de posséder des grandeurs A_1 et A_2 qui leur soient proportionnelles (telles par exemple que le déplacement des armatures d'un condensateur à variation linéaire de capacité permettant d'effectuer la mesure par compensation) $\epsilon_2 = 1 + (\epsilon_1 - 1) A_2/A_1$.

Liquide étalon servant au tarage de la cellule.

Nous avons adopté le benzène en raison des nombreuses déterminations de p. i. s. dont a fait l'objet cette substance, par ailleurs très facile à purifier.

Le produit commercial contient souvent des traces de produits étrangers, tels que thiophène, sulfure de carbone, carbures supérieurs et en particulier humidité qui le rendent impropre aux opérations de tarage.

Purification.

Les traces de thiophène sont enlevées d'abord par agitation en présence d'acide sulfurique concentré. Le benzène légèrement bruni qui surnage se trouve partiellement sulfoné, et doit être lavé à plusieurs reprises avec une lessive de soude. On dessèche ensuite le produit pendant une journée sur du chlorure de calcium fondu, puis on décante et on distille en recueillant la fraction qui passe à 80°2 (point d'ébullition du benzène à la pression ordinaire).

Le produit est conservé sur des fragments de sodium fraîchement coupés qui absorbent les dernières traces d'humidité particulièrement gênantes à cause du p. i. s. très élevé de l'eau ($\epsilon = 80$). On obtient de cette façon un benzène très pur dont de nouveaux traitements ne modifient plus le p. i. s., ce qui peut être regardé comme un critère de pureté.

Les mesures récentes de VAUGHAN (1939) [33] attribuent au benzène un p. i. s. de 2,2951 à 15°30 pour une fréquence de 865,2 KC. Si la mesure est effectuée à une température comprise entre 15°3 et 21°, il faut introduire une correction qui augmente ce chiffre de 0,0018 par degré. Par interpolation et extrapolation, le même auteur donne également :

$$\epsilon = 2,2818 \text{ à } 20^\circ;$$

$$\epsilon = 2,2678 \text{ à } 25^\circ.$$

Ces résultats sont en bon accord avec ceux qu'avaient donnés 4 années auparavant KREMANN et FRUHWIRTH [34] :

$$\epsilon = 2,281 \text{ à } 20^\circ.$$

LE CONDENSATEUR VARIABLE DE PRÉCISION.

Le condensateur variable sert d'organe d'interpolation : il est donc tout indiqué de choisir un modèle à variation linéaire de capacité.

De nombreux auteurs ont signalé depuis longtemps tous les avantages qu'apporte le condensateur à armatures cylindriques coaxiales lorsqu'il s'agit de comparer de très faibles capacités. On sait que si R_1 et R_2 représentent respectivement les rayons des armatures extérieure et intérieure de ce condensateur, la capacité d'un élément de longueur Δl est donnée par :

$$\Delta C = \frac{\Delta l}{2L_e} \frac{R_1}{R_2} \quad R_1 > R_2$$

capacité qui, comme on le voit, est proportionnelle à la longueur de l'élément Δl considéré.

Pour que le condensateur soit variable, il suffit de pouvoir modifier la longueur Δl , en engageant plus ou moins les deux cylindres l'un dans l'autre : c'est là le principe du condensateur de WULF [35].

La réalisation pratique d'un tel instrument est assez délicate et exige notamment un bon centrage des armatures, qui doit se conserver au cours des déplacements. Aussi avons-nous légèrement modifié la forme classique (fig. 8 a) de la façon suivante (fig. 8 b) :

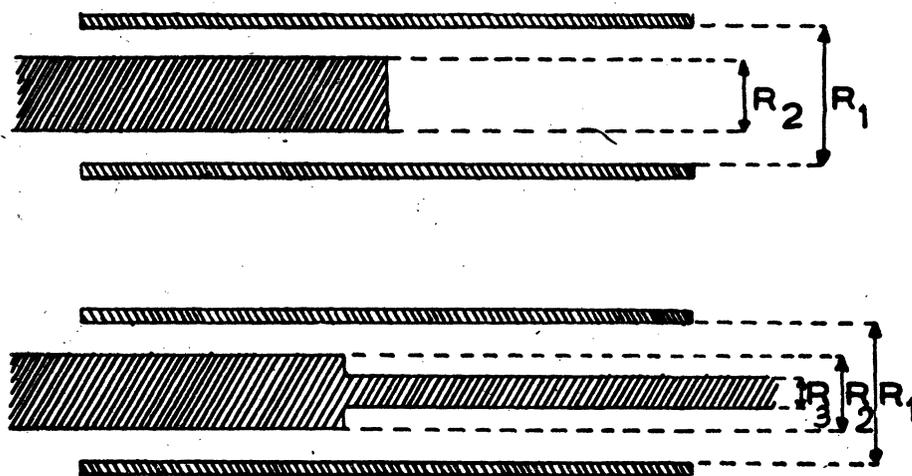


FIG. 8 a. FIG. 8 b.

L'armature centrale est constituée par une longue tige supportée à ses deux extrémités. Pour avoir une variation de capacité par son déplacement, on donne à cette tige deux diamètres différents $2 R_2$ et $2 R_3$ sur chaque moitié de sa longueur, de sorte que la variation de capacité due à un déplacement Δl est donnée par la différence de capacité des deux éléments de longueur Δl l'un défini par R_1 et R_2 , l'autre par R_2 et R_3 , qui en définitive ont été substitués l'un à l'autre :

$$\Delta C = \frac{\Delta l}{2} \left(\frac{1}{L_e \frac{R_1}{R_2}} - \frac{1}{L_e \frac{R_2}{R_3}} \right) \quad R_1 > R_3.$$

Description.

Le condensateur a été monté sur un palmer de façon à profiter de l'excellent dispositif d'avance micrométrique de cet instrument (fig. 9).

L'armature extérieure C , maintenue fixe, est la seule armature isolée; elle est constituée par un cylindre creux en bronze centré par des rondelles isolantes I en « Orca » qui viennent se loger dans des épaulements des extrémités de ce cylindre.

L'armature intérieure *T* représente l'armature mobile. Nous l'avons réalisée avec une aiguille d'acier dont les extrémités peuvent coulisser à frottement doux dans des portées en bronze *B* logées dans les branches de l'*U*.

Un déplacement longitudinal très souple et sans temps mort de cette aiguille est assuré par le dispositif suivant :

Une tige-poussoir *P* munie d'un ressort *R* logé dans un petit tube *S* servant à le protéger, appuie constamment sur l'extrémité de plus petit diamètre de la tige *T* qui est ainsi sollicitée à se déplacer toujours vers la droite.

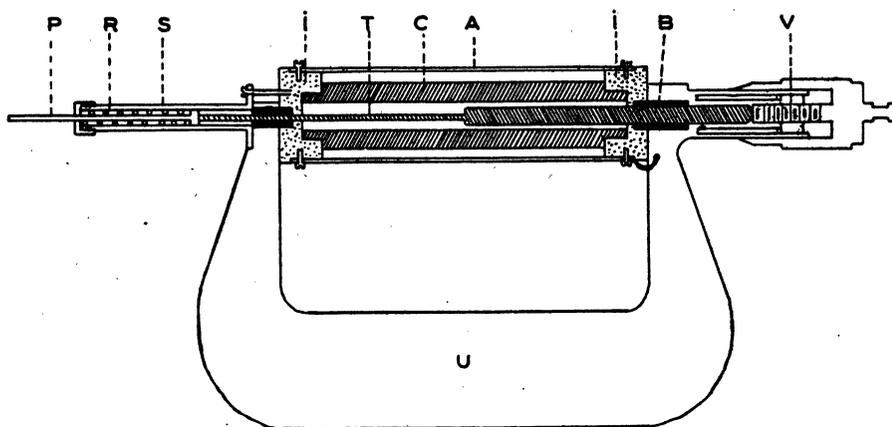


FIG. 9.

L'autre extrémité de la tige *T* repose par un arrondi sur la tranche droite qui termine la vis micrométrique *V* à l'intérieur de la tête du palmer, et qui joue ici le rôle de butée réglable, venant limiter le déplacement de l'aiguille vers la droite.

Le tout est logé à l'intérieur d'un troisième cylindre *A* plus grand, soigneusement relié à la masse et destiné à assurer le blindage électrique de l'armature isolée.

La paroi latérale de ce dernier cylindre est percée d'ouvertures munies de viroles où viennent se raccorder les extrémités de deux lignes coaxiales, l'un allant au comparateur de capacité, l'autre à la cellule de mesure.

Enfin pour donner au montage une bonne stabilité, le palmer a été vissé à demeure sur le même socle métallique qui supporte la cellule de mesure.

Erreurs systématiques introduites par les imperfections de la construction.

On peut les considérer comme une conséquence, à la fois du centrage imparfait des cylindres servant d'armatures et surtout de la mauvaise définition des rayons de ces cylindres [36].

A. — *Les cylindres ne sont pas coaxiaux.*

Des formules de correction ont été données par ROSA et DORSEY [37] pour deux cylindres dont les axes font un petit angle et par MASCART [38] lorsque ces axes, bien que parallèles ne sont pas confondus.

Ces erreurs en général très faibles, peuvent être négligées devant la cause suivante :

B. — *Incertitude sur la valeur des rayons des armatures.*

Un tournage même soigné laisse toujours subsister de petites irrégularités de surface, de telle sorte que les génératrices des cylindres ne sont pas des droites mais des lignes sinueuses. Il en résulte que les rayons n'ont pas la même valeur en tout point et on ne sait au juste quelle valeur il faut adopter pour le calcul.

Enfin une réelle difficulté provient de ce que l'on a à mesurer pour l'armature isolée, le diamètre *intérieur* d'un cylindre.

Pour montrer la précision que l'on peut attendre du calcul géométrique de la capacité, différencions l'expression donnant la capacité unitaire C_u , c'est-à-dire la capacité d'un élément de condensateur de longueur unité, pour l'une des régions du condensateur, par exemple pour celle où les rayons sont R_1 et R_2 :

$$C_u = \frac{1}{2L_e} \frac{R_2}{R_1} \quad \text{il vient } dC_u = \frac{\frac{dR_2}{R_2} - \frac{dR_1}{R_1}}{2L_e} \frac{R_2}{R_1} \quad \text{d'où } \frac{dC_u}{C_u} = 2C \left(\frac{dR_2}{R_2} - \frac{dR_1}{R_1} \right)$$

Une limite supérieure de l'erreur relative sur la mesure de cette capacité sera :

$$\frac{\Delta C_u}{C_u} = 2C_u \left(\left| \frac{\Delta R_2}{R_2} \right| + \left| \frac{\Delta R_1}{R_1} \right| \right).$$

La capacité est d'autant mieux définie que R_1 et R_2 seront plus grands (pratiquement on est assez vite limité dans cette voie par le poids des armatures du condensateur dès que leurs dimensions deviennent trop importantes) et que C_u est plus faible, c'est-à-dire que R_1 est plus différent de R_2 , résultat particulièrement avantageux dans notre cas où l'on s'attache précisément à la mesure des faibles capacités.

Erreurs dues aux effets de bord.

La formule que nous avons donnée de la capacité du condensateur cylindrique s'entend pour un condensateur infiniment long. Lorsque les armatures ont une longueur finie, la formule n'est plus applicable en toute rigueur. A cause de la dispersion des lignes de force du champ vers les extrémités, la relation entre la capacité et le déplacement n'est plus linéaire.

LORD RAYLEIGH [39] a calculé la correction à apporter. Les formules sont assez compliquées, mais il a montré que l'on pouvait sans inconvénient

négliger ces corrections si l'on prend soin d'opérer dans la région médiane des cylindres pris suffisamment longs par rapport à leur diamètre.

Données numériques sur le condensateur utilisé.

Les cylindres ont été tournés puis rectifiés avec une précision supérieure au $1/100^{\circ}$ de mm.

Diamètre intérieur du cylindre constituant l'armature extérieure : $2 R_1 = 7,00$ mm.

Diamètre des deux parties de l'aiguille mobile servant d'armature intérieure : $2 R_2 = 5,96$ mm. $2 R_3 = 2,64$ mm.

Variation de capacité utile : $7,2$ pF pour une course de 25 mm.

Variation de capacité par division du tambour (correspondant à un déplacement des armatures de $1/100$ de mm.) : $0,0028$ pF.

Les mesures des diamètres ont été faites au palmer soit directement lorsqu'il s'agissait de mesurer un diamètre extérieur soit sur un tampon glissant à frottement doux pour le cylindre creux. Elles n'ont accusé entre les différents points que des modifications locales inférieures au $1/100^{\circ}$ de mm. Le calcul de l'erreur relative maximum sur la capacité unitaire de ce condensateur dans la région la plus critique (rayons R_1 et R_2) nous renseigne approximativement sur la précision que l'on peut espérer :

$$\frac{\Delta C_u}{C_u} = \infty \frac{6}{1.000}$$

Pratiquement cette précision était moindre à cause du jeu qui existait malheureusement dans notre appareil entre l'armature mobile et ses portées. Aussi un contrôle expérimental a-t-il été nécessaire.

Contrôle de la proportionnalité.

Pour mieux apprécier la précision avec laquelle on peut considérer la variation de capacité comme linéaire, dans les limites de la précision cherchée, on détermine de proche en proche quel est le déplacement des armatures qui produit une même variation de capacité.

A cet effet, nous avons réalisé le montage suivant : le condensateur cylindrique C à vérifier a ses armatures reliées d'une part à celles d'un condensateur C' pouvant prendre deux positions pour lesquelles ses capacités diffèrent d'une valeur très faible δ , d'autre part à un condensateur variable T quelconque servant au tarage.

On donne au condensateur cylindrique sa capacité maximum. Après avoir réglé C' sur sa valeur la plus faible, on tare T jusqu'à l'équilibre.

Ensuite on passe sur la deuxième position de C'. Pour retrouver le réglage, il faut diminuer la capacité du condensateur cylindrique de la quantité δ . On note la nouvelle division du tambour du micromètre.

On redonne à C' sa plus grande valeur. On tare, et ainsi de suite. Par itération, on donne ainsi successivement au condensateur à contrôler les capacités : C , $C - \delta$, $C - 2\delta$, $C - 3\delta$, ..., puis par des opérations inverses $C + \delta$, $C + 2\delta$, ...

Si le condensateur est à variation linéaire, les lectures successives du du tambour seront en progression arithmétique.

Dans nos expériences, δ était la capacité d'un très petit condensateur que l'on pouvait engager ou enlever de l'étrier servant à fixer la cellule. Sa capacité était choisie aussi faible que possible (0,52 pF) pour augmenter la finesse du contrôle.

Les écarts entre la courbe expérimentale et la droite théorique se traduisent par une incertitude de 1 division du tambour soit 0,0028 pF dans les régions les plus mauvaises.

Remarque. — Le p. i. s. maximum mesurable est donné par le quotient de la capacité utile du condensateur (7,2 pF) par la capacité de la cellule de mesure vide (0,6 pF) :

$$\epsilon \text{ max} = 7,2/0,6 = 12.$$

Si le p. i. s. de la lame à mesurer dépasse cette valeur, l'armature mobile atteint la limite de sa course sans que l'on obtienne la compensation. On opère alors de la façon suivante :

1° on ajuste exactement le p. i. s. du liquide d'immersion à la valeur maximum ($\epsilon = 12$).

2° on ramène le condensateur au zéro et on effectue un nouveau tarage du capacimètre.

La nouvelle gamme des p. i. s. s'étend de $\epsilon = 12$ à $\epsilon = 24$. Si la compensation n'était pas encore atteinte, on renouvelerait l'opération autant de fois qu'il serait nécessaire.

Tout se passe comme si on avait un condensateur n fois plus long, n étant le nombre d'opérations; la précision est toutefois un peu inférieure à cause des erreurs introduites par les reports successifs.

Avant de commencer les mesures de p. i. s., on tare le condensateur cylindrique en cherchant à quel déplacement de l'armature mobile conduit l'introduction du liquide étalon dans la cellule.

La formule d'interpolation établie plus haut :

$$\epsilon_2 = 1 + (\epsilon_1 - 1) \frac{A_2}{A_1}$$

dévié dans le cas du benzène où $\epsilon_1 = 2,281$ et si $A_1 = 2,63$ mm. représente le déplacement correspondant :

$$\epsilon_2 = 1 + 0,49 A_2.$$

Cette formule nous a servi à établir les résultats numériques de la troisième partie.

TAILLE DES LAMES CRISTALLINES.

Le cristal est débité à la scie en tranches d'épaisseur un peu supérieure à celle que l'on désire donner à la lame. Si l'échantillon est assez tendre, on peut opérer à la scie d'horloger. Pour les cristaux très durs, nous employons une machine à disque de Winkel.

Cette machine travaille en usant la roche sur la tranche d'un disque en laiton ou en zinc constamment recouvert d'une pâte abrasive de carborundum et d'eau.

Pour que l'opération soit rapide, il faut utiliser un carborundum à gros grains (« Durrschmidt » n° 120) et faire tourner le disque très lentement (1 tour par seconde est un maximum).

Dans le cas où les cristaux sont solubles, il faut employer un autre délayant que l'eau, mais il est plus simple alors de recourir à la scie d'horloger.

Rectification des lames.

Les lames brutes données par les opérations précédentes sont usées tout d'abord au lapidaire de façon à rendre leurs faces parallèles, puis polies selon la technique habituelle, sur des papiers émeri de plus en plus fins puis sur du drap de billard.

Ces opérations deviennent plus aisées, si l'on prend soin de fixer la lame dans une cuvette à fond plat, un peu plus profonde que l'épaisseur définitive de la lame. Cette cuvette creusée dans un bloc d'acier à large rebord guide la main du polisseur au cours du travail (*fig. 10*).

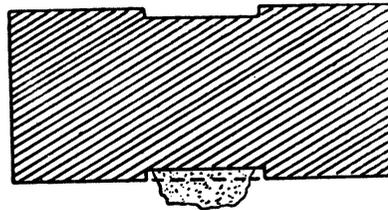


FIG. 10.

Lorsque la première face de la lame est achevée, on procède de même pour l'autre face, mais avec une seconde cuvette (creusée sur l'autre face du bloc d'acier) dont la profondeur est exactement égale à l'épaisseur de lame désirée.

Si le cristal est soluble, il est préférable de l'user sur un drap de billard humide. On agit ainsi par dissolution de la partie frottée et le travail est beaucoup plus doux, mais les bords sont aussi plus arrondis.

Orientation de la lame.**A. — Par rapport à une face naturelle.**

Il faut s'assurer avant tout par l'examen en lumière réfléchie que la face envisagée est bien une véritable face cristallographique et ne résulte pas de la répétition plus ou moins périodique d'un système de deux ou plusieurs faces.

Dans ce cas, on observe des faces striées ou courbes impropres à l'orientation. (Ce phénomène est très courant avec le quartz et explique le non parallélisme des arêtes du prisme.)

a) Si la face naturelle a l'orientation voulue, on la détache d'un trait de scie parallèle de façon à l'utiliser comme face de la future lame cristalline. On commence donc le polissage en collant d'abord la lame par sa face naturelle pour en conserver l'orientation;

b) Si l'on se propose de tailler dans le cristal une lame oblique, le plan de coupe est alors défini par les angles α et β des dièdres formés par le plan de la lame avec deux faces de référence naturelles A et B. Dans la machine de Winkel, le porte-échantillon peut tourner autour de 2 axes orthogonaux. Le cristal est disposé avec la face A par exemple, normale à l'axe horizontal. Par une première rotation autour de l'axe vertical, on incline le plan du disque de l'angle α sur la face A. Une deuxième rotation autour de l'axe horizontal permet de donner au plan du disque une inclinaison β avec la deuxième face B, sans modifier α ce qui fixe le plan de coupe. La face artificielle ainsi créée a rarement la position définitive et doit être retouchée sur le lapidaire en contrôlant avec le goniomètre d'application.

On opère ensuite comme s'il s'agissait d'une face naturelle.

B. — Par rapport aux axes optiques.

Certains cristaux sont limités par des faces naturelles si imparfaites ou si réduites qu'il peut être difficile d'orienter avec quelque précision les lames cristallines comme nous venons de l'indiquer. Une étude en lumière convergente peut être d'un grand secours en nous renseignant sur la véritable direction des axes optiques qui, à leur tour, permettront d'orienter les coupes.

Soit à réaliser une lame perpendiculaire à l'axe optique dans un cristal uniaxe; la lame est taillée normalement à la direction supposée de cet axe et portée sous le microscope. On constate en général que la croix noire des isogyres est excentrée mais peut être amenée en position centrale par une inclinaison convenable de la lame sur la platine. Le dièdre formé à ce moment par la lame et le porte-objet représente à peu près la correction à apporter à l'angle de coupe. (Ceci n'est qu'à peu près vrai car

on ne tient pas compte des phénomènes de réfraction se produisant à la sortie de la lame.)

Après avoir consolidé le dièdre en glissant une petite plaquette de verre sous le bord à relever (*fig. 11*) et en le collant au baume du Canada,

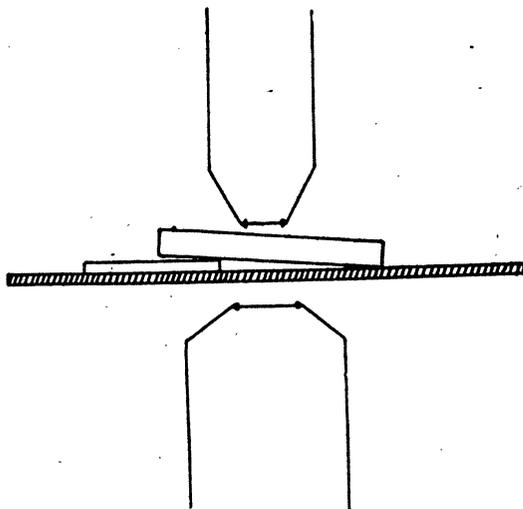


FIG. 11.

on reporte le tout contre le cristal en replaçant aussi exactement que possible la lame cristalline dans sa position primitive. Le plan de la lame porte-objet représente à ce moment le plan de coupe amélioré.

Cependant la nouvelle lame que l'on obtient ainsi n'est pas encore parfaitement normale à l'axe optique, mais il est possible de l'amener très rapidement à l'orientation correcte par de légères retouches sous le contrôle du microscope (précision supérieure au degré) [40].

Influence des erreurs de coupe sur la précision des mesures.

Soit à tailler une lame normale à la direction de l'axe principal d'un ellipsoïde de révolution en vue de déterminer le p. i. s. ϵ_a suivant cet axe

Si θ est la petite erreur d'angle de coupe que fait la normale à la lame avec l'axe, le p. i. s. trouvé sera $\epsilon = \epsilon_a \cos^2 \theta + \epsilon_b \sin^2 \theta$ différent de la valeur cherchée.

Les limites que ne devra pas dépasser l'angle θ pour conserver à la mesure une certaine précision seront déterminées à l'aide de l'expression de l'erreur relative sur ϵ_a :

$$\left| \frac{\Delta \epsilon_a}{\epsilon_a} \right| = \left(1 - \frac{\epsilon_b}{\epsilon_a} \right) \sin^2 \theta.$$

Cette formule nous a permis de dresser un tableau donnant les limites supérieures de θ pour obtenir la précision du 1/1.000, ceci pour différentes valeurs de $\frac{\epsilon_b}{\epsilon_a}$.

Coupe orientée à 2° près pour $\frac{\epsilon_b}{\epsilon_a}$ de l'ordre de 0,20				
—	3°	—	—	0,60
—	4°	—	—	0,80
—	5°	—	—	0,87
—	6°	—	—	0,92
—	7°	—	—	0,94
—	8°	—	—	0,955
—	9°	—	—	0,960
—	10°	—	—	0,966

Nous n'envisagerons pas le cas des cristaux biaxes qui se traiterait d'une façon analogue; il nous suffira de remarquer que pour la plupart des espèces cristallines, les rapports $\frac{\epsilon_b}{\epsilon_a}$ restent inférieurs à 0,85 : une orientation définie à 5° près sera en général suffisante, ce qui justifie l'emploi du goniomètre d'application pour la détermination des plans de coupe.

TROISIÈME PARTIE.

RÉSULTATS DES MESURES

Nous avons appliqué la méthode ainsi mise au point à l'étude de cristaux naturels ou artificiels caractéristiques des divers groupes de symétrie.

Toutes les fois que les dimensions de l'échantillon l'ont permis, nous avons prélevé plusieurs lames dans chaque direction et établi nos résultats définitifs sur une moyenne des valeurs trouvées dans l'espoir de réduire l'influence des défauts d'homogénéité de la matière.

Chaque cristal étudié a été représenté à la fois en perspective, et par la projection stéréographique des pôles de ses faces (marqués par une croix). L'orientation des lames de mesure a été reportée également sur le dessin (points cerclés).

Enfin parfois, il nous a paru utile de construire certaines sections principales de l'ellipsoïde des p. i. s., pour présenter d'une façon plus objective le phénomène diélectrique.

Nos mesures ont été effectuées aux environs de 20°. Cette température était voisine de celle du laboratoire au moment des expériences. Remarquons d'ailleurs qu'un contrôle rigoureux de cette température ne se justifie guère avec des échantillons de qualité moyenne dont les imperfections restent le défaut prépondérant pour expliquer les divergences entre les résultats.

Ainsi le coefficient de température du p. i. s. $1/\varepsilon^{di}/dt$ n'est que de $1,25 \cdot 10^{-4}$ pour le quartz, $3,8 \cdot 10^{-4}$ pour le chlorure de sodium, $3,03 \cdot 10^{-4}$ pour le chlorure de potassium. (Tables annuelles de constantes et données numériques.)

I. — SYSTÈME CUBIQUE.

Les cristaux isotropes ne présentent pas d'intérêt particulier au point de vue diélectrique : la surface des p. i. s. est en effet ici une sphère comme pour un corps non cristallisé.

Aussi nous nous limiterons à deux exemples sur lesquels nous avons éprouvé notre méthode : la fluorine que l'on trouve souvent en beaux cristaux dans la nature, et quelques termes de la série des aluns que nous avons obtenus par évaporation de leurs solutions saturées.

Fluorine.

Nous avons examiné deux échantillons de ce minerai : l'un de couleur jaune-clair a été trouvé dans les haldes des mines de Peyrebrune près de Réalmont (Tarn), tandis que l'autre, très peu coloré en vert-pâle, provenait de Beix (Puy-de-Dôme).

Les lames que nous avons réalisées étaient toutes très fissurées, et ce fait semble expliquer les valeurs un peu faibles de nos résultats. En effet, bien que le liquide d'immersion ait tendance à chasser par capillarité l'air interposé dans les fissures comme l'accuse une montée régulière du p. i. s. dans les premiers instants de la mesure, cette absorption n'est jamais complète, ainsi que l'indique l'examen microscopique des lames après immersion.

Lame N°	Orientation	ϵ	Provenance
1	p	6,60	Peyrebrune
2	a^1	6,66	
3	a^1	6,68	Le Beix

La première de ces lames était profondément fissurée. La moyenne des deux derniers résultats qui nous paraissent les plus sûrs est $\epsilon = 6,67$; nous adopterons cette valeur comme p. i. s. de la fluorine. Les résultats obtenus auparavant pour cette espèce minéralogique ont déjà été donnés dans l'introduction.

ERRERA et KETELAAR [41] ont mesuré plus récemment (1932) le p. i. s. du fluorure de calcium en poudre par la méthode d'immersion et ont donné une valeur sensiblement plus élevée $\epsilon = 8,43$ probablement due à des traces d'humidité, comme l'a constaté GUILLIEN [21] avec d'autres poudres cristallines (KCl, $PoCl_2$).

Aluns.

Les solutions saturées d'aluns laissent déposer à la température ordinaire des cristaux octaédriques α_1 (III) parfois complétés, selon les conditions de cristallisation par des faces du cube m (100) ou du rhombododécaèdre b^1 (110).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Nature du cristal	Orientation	ϵ
Alun de fer N° 4	a^1	7,02
Alun de chrome N° 5	a^1	6,17
Alun de potasse N° 6	a^1	6,14

Toujours par une méthode d'immersion, ERRERA et BRASSEUR [42] ont déterminé les p. i. s. de nombreux termes de la série des aluns en vue d'étudier les liaisons des molécules d'eau de cristallisation. Ils ont trouvé pour les aluns précédents, les valeurs suivantes :

Alun de fer	$\epsilon = 7,9$
Alun de chrome	$\epsilon = 7,0$
Alun de potasse	$\epsilon = 6,6$

Ces résultats intéressent les poudres de cristaux, et sont sujets aux mêmes objections que ceux de la fluorine. Errera a constaté d'ailleurs lui-même que les lames cristallines donnaient des valeurs plus faibles que les poudres.

II. — SYSTÈMES A AXE PRINCIPAL.

Quartz (rhomboédrique):

Bien que cette espèce ait fait depuis longtemps l'objet d'importantes études électriques, nous avons repris les mesures en cherchant une expli-

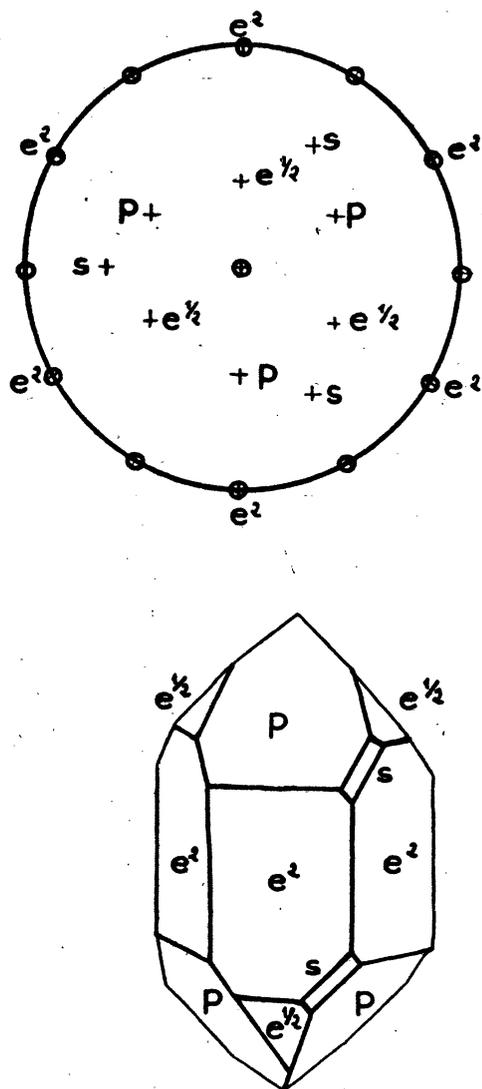


FIG. 12.

cation aux différences constatées entre les résultats que l'on rencontre dans les travaux antérieurs.

Nous avons examiné deux échantillons de quartz hyalin, l'un (N° 1) en provenance du Saint-Gothard, l'autre (N° 2) d'origine inconnue. Dans les deux cas, les résultats sont restés très comparables.

L'échantillon N° 1 était lévogyre. Il offrait les formes classiques p (001), e^2 (211), e^0 (221) avec une face p prépondérante qui rendait son apparence moins symétrique.

L'échantillon N° 2 dextrogyre est celui qui a été représenté sur la figure (fig 12). Outre les faces précédentes, on remarquait les facettes méridiennes s (412) de l'isoscéloèdre à droite des faces p .

Malgré un aspect extérieur régulier et une transparence parfaite, indice d'une grande pureté, ces deux cristaux se sont révélés par la suite comme constitués par un assemblage complexe de deux et même plusieurs individus cristallins étroitement enchevêtrés sous une même enveloppe.

Le simple examen des figures de corrosion obtenues par attaque fluorhydrique sur une section droite du prisme, trahissait déjà une disposition analogue à la macle du Dauphiné par hémitropie normale à e^2 (211), mais une étude optique en lumière convergente a montré que l'axe optique ne conservait pas une direction unique dans tout l'échantillon, la croix noire des isogyres se déplaçant irrégulièrement lorsqu'on faisait glisser une lame normale à l'axe dans son plan.

Ce résultat se retrouve dans les propriétés diélectriques : les lames taillées dans le cristal présentent en effet des variations locales de $p. i. s.$ qui seraient inexplicables autrement, en raison de l'absence déjà signalée de toute impureté dans ces échantillons.

Cette complexité ne va pas sans des tensions internes importantes décelées par les biréfringences accidentelles qu'elles occasionnent dans les coupes. La fragilité de l'échantillon N° 2 profondément fissuré suivant un clivage e^2 extraordinairement facile, ne paraît pas avoir d'autre origine.

Résultats des mesures.

Echantillon N° 1.

Lame N°	Orientation	ϵ	Lame N°	Orientation	ϵ
7	\perp axe Λ^s	4,55	10	\parallel axe $\Lambda_s, \parallel L$	4,38
8	\parallel axe $\Lambda^s, \perp L$	4,34	11	»	4,37
9	»	4,34	12	»	4,37

Echantillon N° 2.

Lame N°	Orientation	ϵ	Lame N°	Orientation	ϵ
13	\perp axe Λ_1	4,55	17	// axe Λ_1 , // L	4,37
14	»	4,55	18	»	4,37
15	// axe Λ_2 , \perp L	4,34	19	»	4,40
16	»	4,35	20	»	4,37

Les valeurs moyennes qui s'en déduisent sont les suivantes :

$$\epsilon_{\parallel} = 4,55 \quad \epsilon_{\perp} = 4,37 \quad \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = 0,18,$$

le quartz est optiquement et électriquement uniaxe positif.

Tourmaline.

La tourmaline, rhomboédrique comme le quartz, a été prise comme exemple de symétrie à axe principal.

Nous avons examiné un échantillon de tourmaline rose et un échantillon de tourmaline noire.

1. — *Tourmaline rose* (Provenance : Madagascar).

Les cristaux de tourmaline lithique dont nous disposons, provenaient de résidus d'égrisage et n'étaient représentés que par des éclats pauvres en faces naturelles. Cependant la plupart présentaient des régions striées, vestiges des faces latérales du prisme qui ont facilité par la suite l'orientation des coupes.

La couleur des ces échantillons toujours claire, allait du rose lie de vin au vert-pâle en passant par le jaune-clair et toutes les teintes intermédiaires. Sur certains on observait vers les bords l'existence d'une frange plus colorée.

Tous présentaient un dichroïsme net avec une teinte lilas foncé suivant l'axe et jaune-verdâtre latéralement.

Malgré un réseau de fissures internes assez important, la taille de ces cristaux a pu être effectuée sans difficulté.

Dans l'impossibilité où nous nous trouvions de définir avec exactitude l'orientation des coupes parallèles à l'axe, nous avons simplement considéré :

- 1° Les coupes perpendiculaires à l'axe (ϵ_{\parallel} mesuré suivant l'axe);
- 2° Les coupes parallèles à l'axe (ϵ_{\perp} mesuré suivant la normale à l'axe).

En raison de la faible dimension des éclats disponibles, nous n'avons jamais pu réaliser les deux types de lame dans le même fragment et les résultats suivants intéressent l'ensemble des échantillons plutôt qu'un cristal unique. On notera cependant que les valeurs de ϵ restent remar-

quablement groupées, ce qui laisse supposer que le p. i. s. est bien une constante caractéristique de cette variété de tourmaline.

Lame N°	Orientation	ϵ_{\parallel}	Lame N°	Orientation	ϵ_{\perp}
21	\perp axe	6,05	25	// axe	7,15
22	»	6,03	26	»	7,14
23	»	6,17	27	»	7,14
24	»	6,04	28	»	7,16

Comme on peut le constater, la tourmaline a les caractéristiques d'un cristal uniaxe négatif au point de vue électrique, comme au point de vue optique. Anisotropie diélectrique élevée : $\epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel} = 1,10$.

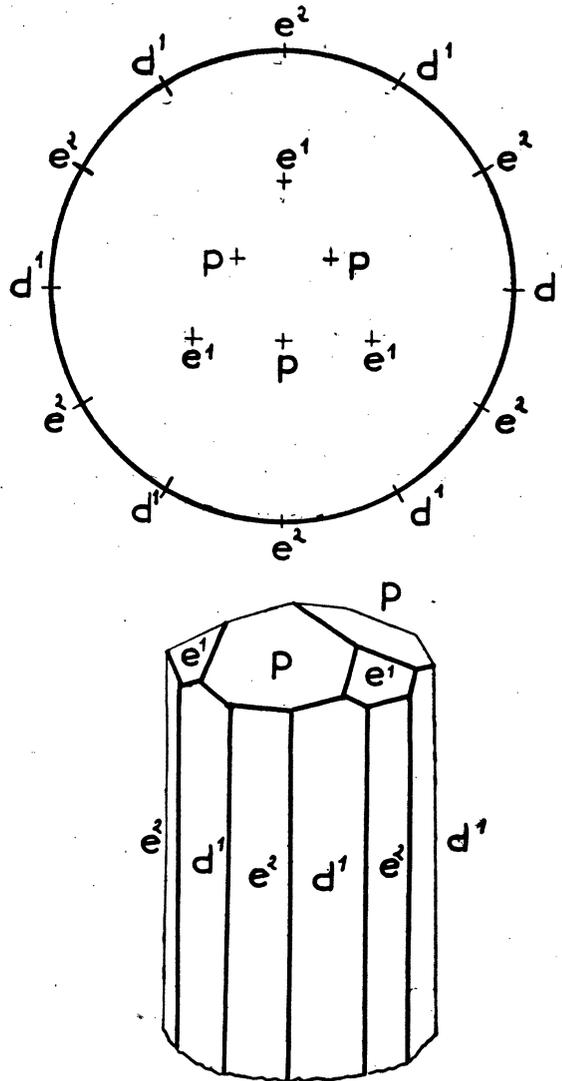


FIG. 13.

2. — *Tourmaline noire* (Provenance : Berkouti-Betrouka, Madagascar).

Ce cristal noir opaque sous une grande épaisseur et bleu très foncé en lame mince, paraissait avoir été brisé et écrasé puis consolidé à nouveau par un dépôt de quartz dans les fissures qui sillonnaient tout l'échantillon en le rendant très fragile.

Il avait une tendance très accusée à se débiter en prismes et il ne nous a pas été possible dans ces conditions, d'obtenir des lames perpendiculaires à l'axe. Le seule lame (N° 29) parallèle à l'axe principal nous a donné la valeur $\epsilon_{\perp} = 8,4$ bien supérieure à ce qui avait été trouvé précédemment pour cette direction dans la tourmaline rose. On peut voir là une conséquence du taux plus élevé des impuretés conductrices.

Nous avons dessiné le cristal (*fig. 13*) avec ses faces les plus nettes p (10 $\bar{1}1$), e^2 (10 $\bar{1}0$), e^1 (02 $\bar{2}1$) et d^1 (11 $\bar{2}0$). Le prisme était cassé à sa base suivant un plan à peu près normal à l'axe.

Autres déterminations.

	ϵ_{\parallel}	ϵ_{\perp}	Auteur	Méthode employée
Tourmaline verte	6,05	7,10	J. Curie	(1889) m. statique
	6,54	7,13	Fellinger	(1902) m. de propagation
Tourmaline vert clair transparente	5,65	6,75	Schmidt	(1902) m. d'orientation

Sulfate de nickel a six molécules d'eau.

De beaux cristaux quadratiques vert bleuâtre ont été obtenus par évaporation ménagée d'une solution saturée de sulfate de nickel entre 30° et 40°. Ces cristaux constituent la variété allotropique stable de l'hexahydrate (SO₄ Ni, 6H₂ O).

Les formes relevées sur nos échantillons p (001), m (100), b^1 (112), b^2 (111), a^1 (101) ont été représentées sur la figure (*fig. 14*) avec leur développement respectif.

Les opérations de taille ont été compliquées par un clivage p (001) très facile. Les quelques lames que nous avons réalisées n'étaient malheureusement pas absolument compactes et on remarquait en de nombreux points de petites cavités contenant encore de l'eau-mère. Ces inclusions liquides produisaient des accroissements importants du p. i. s. de la lame, lorsqu'elles se trouvaient en face des armatures du condensateur de mesure.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

Lame N°	Orientation	ϵ
30	p (001)	6,32
31	»	6,29
32	m (100)	5,80

Le cristal est optiquement et électriquement uniaxe positif avec $\epsilon_{\parallel} = 6,30$ et $\epsilon_{\perp} = 5,80$. Anisotropie diélectrique faible. $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = 0,50$.

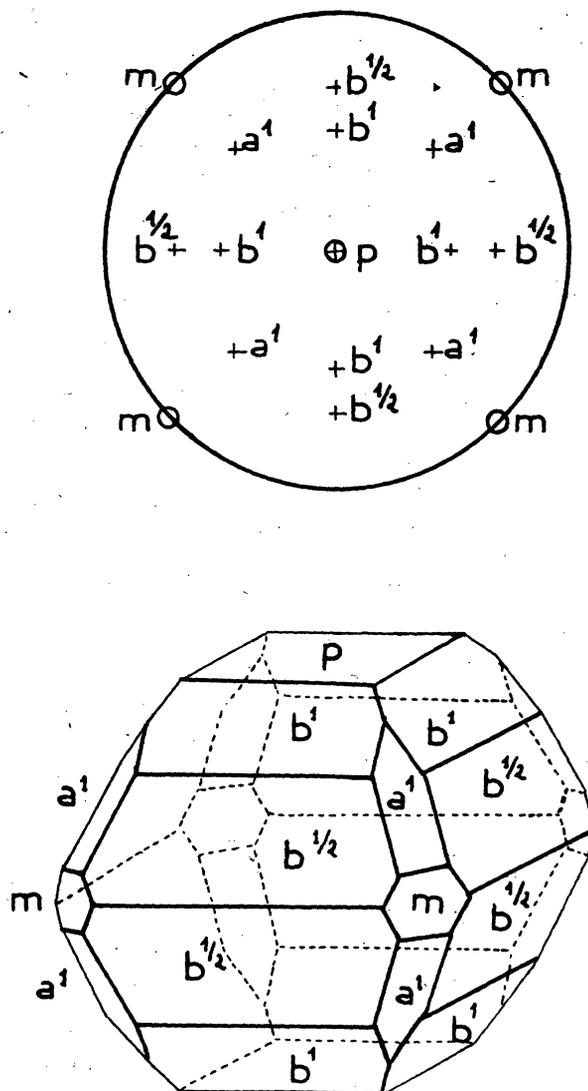


FIG. 14.

Structure du cristal et direction de plus grand p. i. s.

On admet [43] que, dans le sulfate de nickel hexahydraté, les radicaux SO_4 sont constitués par des tétraèdres à peine déformés. Ces radicaux sont environnés d'octaèdres presque réguliers formés par les ions du métal entourés chacun par six molécules d'eau.

L'ensemble est disposé de telle façon que le centre et deux sommets de chaque tétraèdre SO_4 ainsi que les atomes de nickel les plus voisins soient contenus dans le même plan $p(001)$ (structure D_2^4).

Comme un groupement tétraédrique pas plus qu'un groupement octaédrique ne peut introduire par lui-même une anisotropie dans l'effet diélectrique, la polarisation atomique plus élevée dans la direction de l'axe principal, semble montrer l'importance au point de vue diélectrique des liaisons $\text{SO}_4\text{—Ni}$ contenues dans des plans $p(001)$ normaux à cette direction.

ERRERA [18] avait déjà constaté ce résultat pour d'autres cristaux dont la constitution chimique est celle de sels.

III. — SYSTÈME ORTHORHOMBIQUE.

Topaze.

Nous avons examiné deux échantillons provenant de l'Afrique Equatoriale Française, d'une grande pureté, quoique faiblement colorés, l'un (N° 1) en jaune très pâle, l'autre (N° 2) en vert-clair.

Tous deux possédaient des contours arrondis caractéristiques des cristaux roulés par les eaux et avaient probablement une origine alluviale commune. Le second en particulier avait perdu toute forme cristallographique nette, si ce n'est une face de clivage $p(001)$ consécutive à un choc.

L'échantillon N° 1 présentait les faces $a^1(101)$, $b^1(112)$, $b^{\frac{1}{2}}(111)$, $e^1(011)$, $e^2(021)$, $g^3(130)$ et $m(110)$ que nous avons indiquées sur la figure (fig. 15) avec des développements très inégaux. Comme c'est généralement le cas pour cette espèce, le cristal se terminait à une extrémité par une cassure suivant à peu près le clivage $p(001)$.

La face du clivage p mise à part, il a fallu créer artificiellement les faces de pinacoïdes $g_1(010)$ et $h_1(100)$ qui n'existaient pas sur nos échantillons, pour réaliser les trois lames de mesure normales aux axes cristallographiques. Ce travail s'est effectué sans peine en se guidant avec le goniomètre d'application sur les faces latérales du prisme $m(110)$ et $g^3(130)$. Un examen en lumière convergente a permis de vérifier ensuite l'exactitude de l'orientation. Nous y avons joint une coupe supplémentaire $g_3(130)$ facile à obtenir grâce au développement important de cette face sur notre échantillon.

Echantillon N° 1.

Lame N°	Orientation	ϵ	Lame N°	Orientation	ϵ
33	$p(001)$	6,41	36	$h^1(100)$	6,38
34	$g^1(010)$	6,46	37	$g^3(130)$	3,36
35	»	6,43			

Echantillon N° 2.

Lame N°	Orientation	ϵ	Lame N°	Orientation	ϵ
38	p (001)	6,41	41	g^1 (010)	6,46
39	»	6,41	42	h^1 (100)	6,31
40	g^1 (010)	6,46	43	»	6,31

Les lames parallèles à h^1 donnent la valeur du p. i. s. principal suivant l'axe cristallographique a , les lames parallèles à g^1 suivant l'axe b , les lames

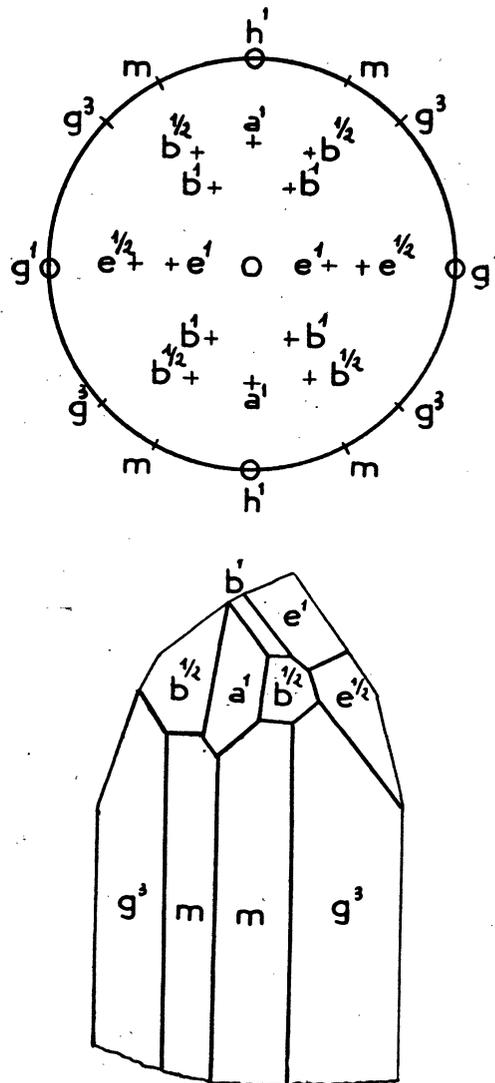


FIG. 15.

parallèles à p suivant l'axe c . Nous prendrons pour valeur des p. i. s. principaux suivant ces axes :

$$\begin{array}{l} \text{Lame } h' (100) \quad \varepsilon_a = 6,31 = \varepsilon_p \\ \text{Lame } g' (010) \quad \varepsilon_b = 6,46 = \varepsilon_g \\ \text{Lame } p (001) \quad \varepsilon_c = 6,41 = \varepsilon_m \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Anisotropie diélectrique faible :} \\ \varepsilon_b - \varepsilon_a = 0,15. \end{array}$$

Le cristal optiquement biaxe positif est biaxe positif au point de vue électrique.

Les axes électriques sont contenues dans le plan $p(001)$. Nous avons cherché à estimer l'angle V qu'ils font avec l'axe a , bien que ce calcul manque de précision en raison de la faible anisotropie du cristal.

$$\operatorname{tg} V = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_g} \sqrt{\frac{\varepsilon_g^2 - \varepsilon_m^2}{\varepsilon_m^2 - \varepsilon_p^2}} = 0,69 \quad V = \infty 35^\circ$$

Ces axes dont l'écartement angulaire est $2V = \infty 70^\circ$ sont représentés sur la figure 16.

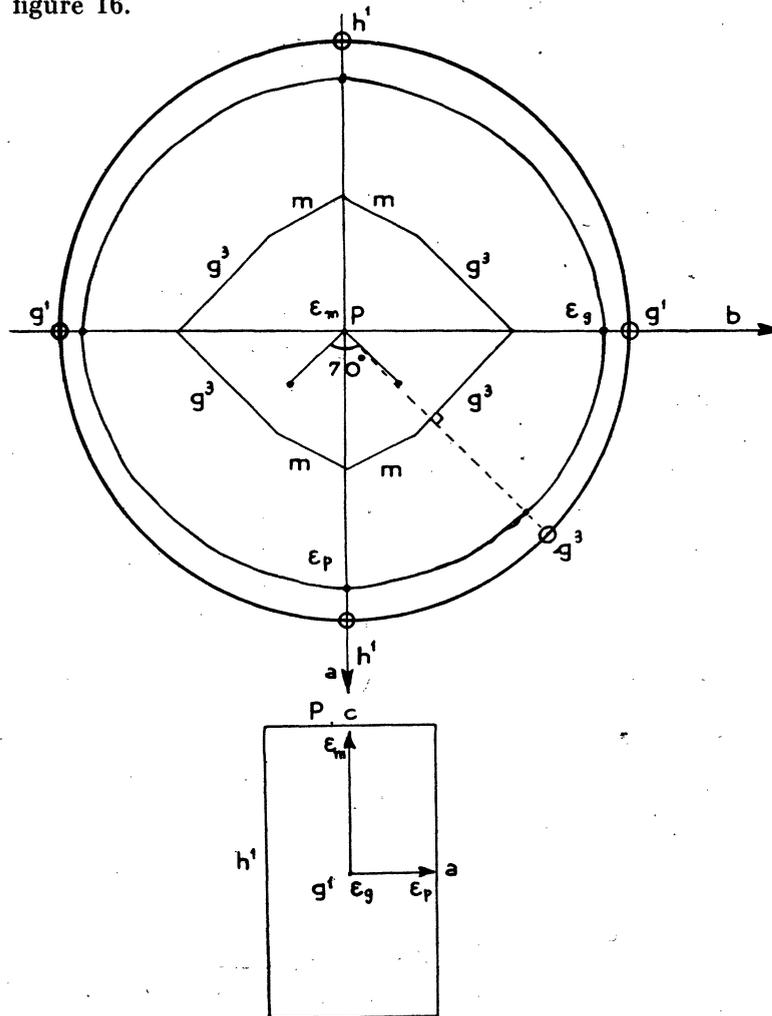


FIG. 16.

Sur cette même figure, nous avons dessiné l'ellipse d'intersection de l'ellipsoïde des p. i. s. par le plan de clivage p (001) section droite du prisme. Si cette ellipse est exacte, le point défini par la coupe g_3 (130) ($\varepsilon = 6,38$, $\theta = 43^\circ 25'$) doit se trouver sur la courbe.

Effectivement, on trouve pour la direction indiquée en partant de l'ellipse d'équation :

$$\frac{\cos^2 \theta}{\varepsilon_b^2} + \frac{\sin^2 \theta}{\varepsilon_a^2} = \frac{1}{\varepsilon^2}$$

$\varepsilon = 6,36$ au lieu de 6,38. La différence est inférieure à 3,2/1.000.

Autres déterminations.

ε_a	ε_b	ε_c	Auteur
6,30	6,70	6,65	Schmidt (1902)
6,30	6,68	6,68	Valeurs citées par P. Niggli dans « Lehr-
6,26	6,54	6,44	buch der Mineralogie » sans références.

La confrontation avec les résultats de l'Optique montre que la direction de plus grand p. i. s. n'est pas celle où l'indice de réfraction est le plus élevé (axe c), mais celle d'indice moyen; de sorte que le plan des axes électriques (001) est perpendiculaire au plan des axes optiques (010).

Si on remarque que ces topazes provenaient de gîtes différents, on peut expliquer la bonne concordance entre les résultats obtenus avec nos deux échantillons par le caractère défini du p. i. s. de l'espèce.

Orthophosphate monosodique à 2 molécules d'eau ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}, 2\text{H}_2\text{O}$).

Une solution saturée à chaud d'orthophosphate monosodique laisse déposer par refroidissement de magnifiques octaèdres orthorhombiques d'hydrate à 2 molécules d'eau.

Ces cristaux ont été décrits par JOLY et DUFFET [44] : les faces p (001), a^1 (101), e^1 (011), e_3 (121), b^1 (112), b^1_2 (111) et m (110) relevées par ces auteurs se retrouvent aisément sur nos échantillons. Ils présentent l'hémiédrisme holoaxe, les faces b^1 n'existant qu'à gauche des faces a^1 supérieures et les faces e_3 à gauche des faces e^1 supérieures (fig. 17).

Bien que la grande différence entre les trois indices principaux ($n_p = 1,481$, $n_m = 1,463$, $n_a = 1,440$) nous ait laissé espérer une anisotropie diélectrique importante, nous avons constaté que les deux p. i. s. suivant les axes a et b possèdent des valeurs identiques aux erreurs d'expérience près, tandis que le troisième correspondant à l'axe c leur est supérieur.

Cet échantillon est donc sensiblement uniaxe au point de vue diélectrique.

Lame N°	Orientation	ε
44	p (001)	6,84
45	g^1 (010)	5,60
46	h^1 (100)	5,60

Ce cristal presque électriquement uniaxe positif a une anisotropie diélectrique relativement élevée : $\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = 1,24$.

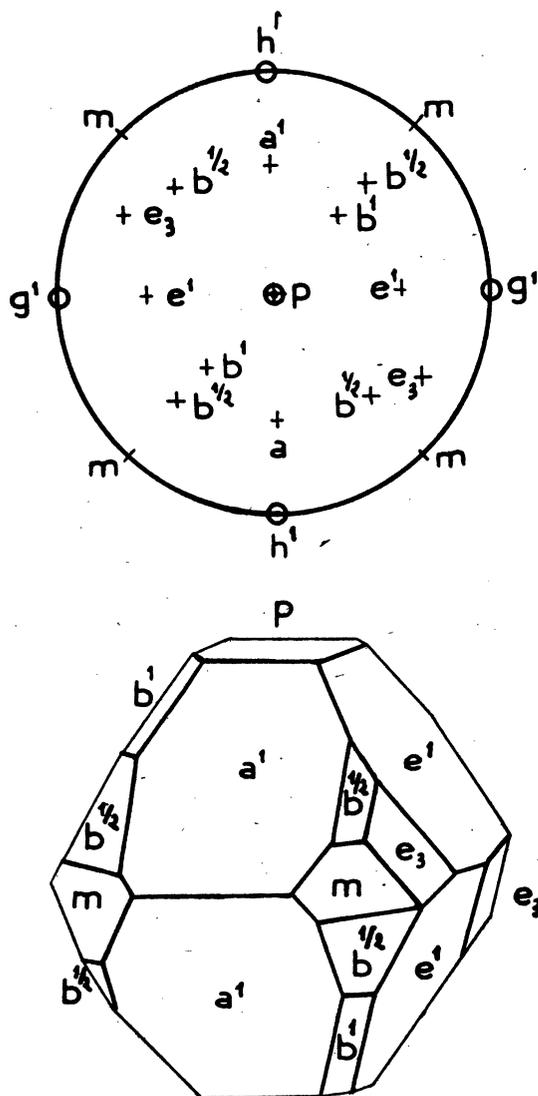


FIG. 17.

Il est remarquable que ce cristal quasi-quadratique (l'angle des faces m ne diffère en effet de 90° que de $5^\circ 2'$) se comporte comme uniaxe électrique, bien qu'il soit franchement biaxe au point de vue optique.

Sulfate de magnésium à sept molécules d'eau.

Le sulfate de magnésium cristallise à partir de sa solution saturée en prismes orthorhombiques $m(110)$ terminés par les faces de l'octaè-

dre $b\frac{1}{2}(111)$. Mais comme pour le précédent, un angle \widehat{mm} voisin de 90° ($89^\circ 26'$) lui donne une apparence quadratique, qui au point de vue cristallographique amènerait même une incertitude sur la position respective des axes a et b sans un clivage $g^1(010)$ parfait.

Nos mesures ont été réalisées sur un cristal artificiel de la collection du Laboratoire de Minéralogie. Cet échantillon a été représenté en idéalisant ses formes sur la figure 18.

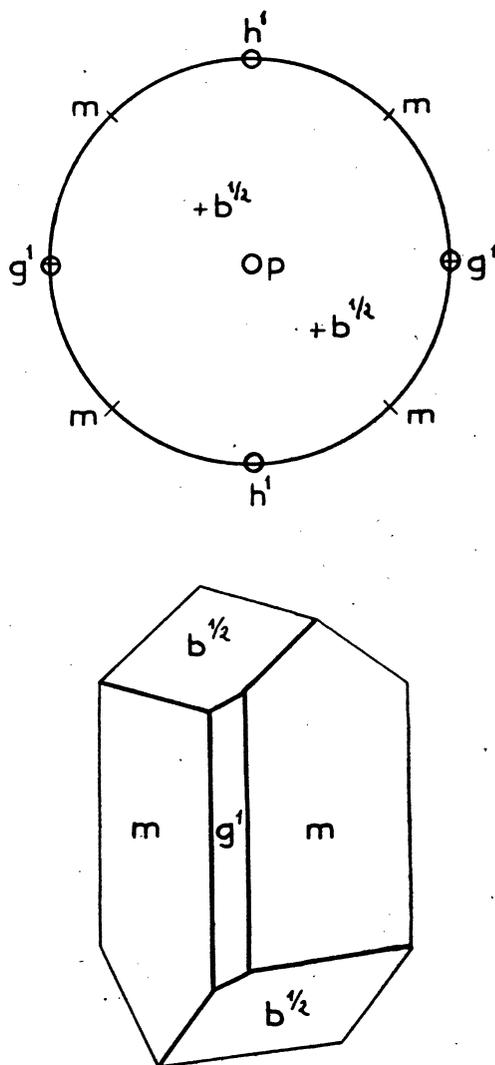


FIG. 18.

Le cristal présentait malheureusement des inclusions liquides qui rendaient inutilisable la région centrale.

Néanmoins en raison des dimensions exceptionnelles de cet échantillon (longueur 5 cm., largeur et épaisseur environ 3 cm.), il nous a été encore facile de réaliser des lames parfaitement transparentes parallèles aux faces p (001), g^1 (010) et h^1 (100).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Lame N°	Orientation	ϵ
47	p (001)	5,59 = $\epsilon_{ }$
48	g^1 (010)	5,36 = ϵ_{\perp}
49	h^1 (100)	5,36

Comme pour le phosphate monosodique, nous n'avons pas constaté de différence de p. i. s. entre des lames parallèles à g^1 (010) et celles parallèles à h^1 (100).

A l'incertitude de nos mesures près, le sulfate de magnésium heptahydraté se comporte électriquement comme uniaxe positif avec une anisotropie diélectrique de $\epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} = 0,33$, et à ce sujet, on peut faire les mêmes remarques que pour le phosphate monosodique.

IV. — SYSTÈME MONOCLINIQUE.

Orthose jaune.

L'échantillon ayant servi à nos mesures appartenait à la collection de minéraux de Madagascar du Laboratoire.

Il provenait du gisement d'Itrongahy décrit par LACROIX [45] comme constitué par un massif de pegmatites altérées. Cette altération s'étend d'ailleurs aux cristaux d'orthose qui ont subi une kaolinisation superficielle ayant eu pour résultat d'émousser les arêtes et d'arrondir les faces. Aussi les formes cristallographiques sont-elles incertaines dans bien des cas.

Caractérisée par une belle couleur jaune d'or du au remplacement d'une petite quantité d'alumine de la formule par de l'oxyde ferrique, cette espèce se différencie surtout des orthoses communes par sa parfaite transparence qui a pu la faire employer comme gemme.

De plus, fait particulièrement précieux pour nos mesures, l'orthose d'Itrongahy paraît absolument exempte de macles même au microscope.

Notre échantillon avait environ 3,5 cm. de long, 3 cm. de large et 1,5 cm. d'épaisseur. Il présentait le faciès aplati suivant p (001) et un développement important de la face a_2^1 ($\bar{2}01$) très caractéristique des cristaux de ce gisement. Malgré l'imperfection des contours, on devinait également des faces m (110) et g^1 (010) (*fig.* 19).

Le clivage p (001) facile avait occasionné quelques fissures peu importantes, localisées en surface et qui n'ont pas eu de conséquence sur les opérations de taille.

Au microscope, on pouvait distinguer quelques piqûres trop disséminées pour entraîner une altération sensible des p. i. s.

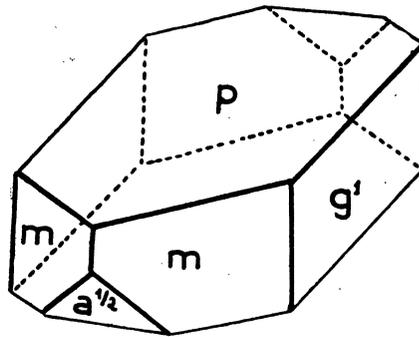
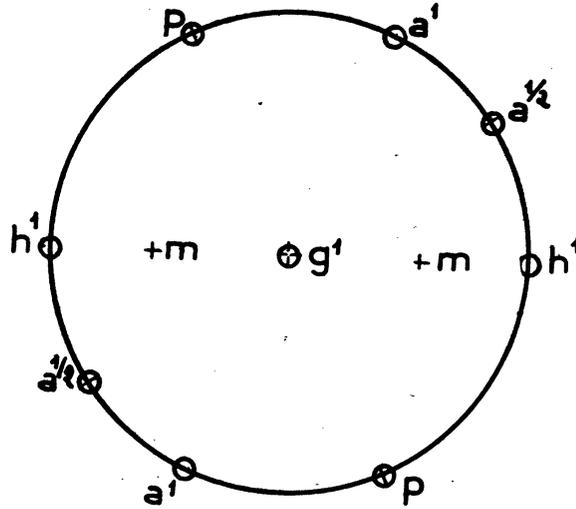


FIG. 19.

Au point de vue optique, l'orthose d'Itrongahy offre la particularité d'avoir des axes optiques très rapprochés par suite des valeurs voisines des indices n_g et n_m .

Un examen optique en lumière convergente effectué sur des coupes $a^{\frac{1}{2}}$ et h^1 nous a permis de retrouver ce résultat sur notre échantillon.

Le plan des axes optiques est perpendiculaire au plan de symétrie g^1 comme chez les orthoses ordinaires, bien que Kosu ait signalé d'après LACROIX [45] une disposition correspondant aux orthoses « déformées » c'est-à-dire parallèle au plan g^1 sur un cristal jaune de ce gisement.

Étude électrique.

Par suite de la symétrie monoclinique, il est nécessaire de réaliser 4 coupes dans le cristal : une suivant le plan de symétrie qui donne directement la grandeur de l'axe de l'ellipsoïde de p. i. s. coïncident avec l'axe binaire, 3 autres normales à ce plan. Pour définir l'ellipse d'intersection et ainsi les deux autres axes de l'ellipsoïde.

On a choisi pour plus de simplicité les coupes orientées suivant les faces naturelles satisfaisant aux conditions précédentes. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

Lame N°	Orientation	ϵ	Lame N°	Orientation	ϵ
50	h^1 (100)	4,55	55	a^2 ($\bar{2}01$)	4,69
51	»	4,54	56	»	4,69
52	p (001)	5,31	57	g^1 (010)	5,30
53	»	5,31	58	»	5,30
54	»	5,31			

Le p. i. s. principal correspondant à la direction de l'axe binaire (coupe g^1) vaut = 5,30.

Les trois points servant à définir l'ellipse d'intersection sont désignés comme les coupes correspondantes et sont définis par leurs coordonnées prises par rapport aux axes de référence XY indiqués sur la figure.

Coupes	Coordonnées polaires		Coordonnées cartésiennes	
	ϵ	θ	x	y
h^1 (100)	4,55	0	4,55	0
p (001)	5,31	62	2,49	4,69
a^2 ($\bar{2}01$)	4,69	145	-3,84	2,69

Les coefficients A, B, C de l'équation générale de l'ellipse à déterminer : $Ax^2 + By^2 + 2Cxy - 1 = 0$, sont donnés par le système :

$$\begin{cases} 20,67 A = 1 \\ 6,21 A + 21,98 B + 23,38 C = 1 \\ 14,74 A + 7,23 B - 20,68 C = 1. \end{cases}$$

On obtient ainsi : A = 0,0484, B = 0,039, C = -0,0019.

La position des axes de l'ellipse s'obtient en cherchant la rotation θ

La coupe $a^1(101)$ (N° 59) réalisée dans ce but, a donné : $\varepsilon_{ex_p} = 5,17$.

Nous avons vérifié que pour $\theta = 114^\circ$ correspondant à l'orientation de a^1 , on a $\varepsilon = 5,14$ soit une erreur relative :

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} < \frac{6}{1.000}$$

Nous avons illustré ces résultats par une figure (*fig. 20*) où se trouvent reportés :

- 1) Le contour de la section $g^1(010)$ du cristal limité par les traces des faces $h^1(100)$, $p(001)$, $a^1(201)$;
- 2) Le système d'axes de référence XOY utilisé dans les calculs;
- 3) Les pôles des différentes faces sur le canevas stéréographique de Wulff;
- 4) En traits forts, les axes cristallographiques b et c , c coïncidant avec OY;
- 5) En pointillé, les axes n_g et n_p de l'ellipsoïde des indices, n_m étant placé perpendiculairement au plan de la figure;
- 6) La position des axes $\varepsilon_g = 5,45$ et $\varepsilon_p = 4,53$ dans le plan de la figure et $\varepsilon_m = 5,30$ perpendiculairement à ce plan.

Position des axes électriques.

Les axes électriques du cristal font entre eux un angle $2V$ donné par :

$$\operatorname{tg} V = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_g} \sqrt{\frac{\varepsilon_g^2 - \varepsilon_m^2}{\varepsilon_m^2 - \varepsilon_p^2}} = 0,174 \quad 2V = 18^\circ 10'$$

cristal biaxe positif.

Autres déterminations.

A notre connaissance, cette variété si intéressante d'orthose n'avait pas fait jusqu'ici l'objet de déterminations électriques. Seul l'adulaire avait été étudié par SCHMIDT et DUBBERT [46] qui ont donné les résultats suivants :

$$\varepsilon_g = 5,50 \quad \varepsilon_m = 5,33 \quad \varepsilon_p = 4,54$$

Ces valeurs sont un peu plus fortes que celles que nous avons trouvées.

N.-B. — Ne pas tenir compte de l'erreur de pagination, l'article faisant suite.

TABLEAU DES LAMES ÉTUDIÉES.

N°	Nature et orientation des lames	Provenance	ϵ
1	Fluorine p	Peyrebrune	6,60
2	» a^1	»	6,66
3	» a^1	Le Beix	6,68
4	Alun de fer a^1	(artificiel)	7,02
5	Alun de chrome a^1	»	6,17
6	Alun de potasse a^1	»	6,14
7	Quartz \perp axe Λ_3	Saint Gothard	4,55
8	» // axe Λ_3 , \perp L	»	4,34
9	» »	»	4,34
10	» // axe Λ_3 , // L	»	4,38
11	» »	»	4,37
12	» »	»	4,37
13	» \perp axe Λ_3	?	4,55
14	» »	»	4,55
15	» // axe Λ_3 , \perp L	»	4,34
16	» »	»	4,35
17	» // axe Λ_3 , // L	»	4,37
18	» »	»	4,37
19	» »	»	4,40
20	» »	»	4,37
21	Tourmaline // axe Λ^3	Madagascar	6,05
22	» »	»	6,03
23	» »	»	6,17
24	» »	»	6,04
25	» \perp axe Λ_3	»	7,15
26	» »	»	7,14
27	» »	»	7,14
28	» »	»	7,16
29	Tourmaline noire \perp axe Λ_3	Madagascar	8,4
30	SO ₄ Ni, 6H ₂ O p	(artificiel)	6,32
31	» p	»	6,29
32	» m	»	5,80
33	Topaze N° 1 p	A. E. F.	6,41
34	» g^1	»	6,46
35	» g^1	»	6,43
36	» h^1	»	6,33
37	» g^2	»	6,38
38	Topaze N° 2 p	»	6,41
39	» p	»	6,41
40	» g^1	»	6,46
41	» g^1	»	6,46
42	» h^1	»	6,31
43	» h^1	»	6,31
44	PO ₄ H ₂ Na, 2H ₂ O p	(artificiel)	6,84
45	» g^1	»	5,60
46	» h^1	»	5,60
47	SO ₄ Mg, 7H ₂ O p	»	5,69
48	» g^1	»	5,36
49	» h^1	»	5,36
50	Orthose jaune h^1	Madagascar	4,55
51	» h^1	»	4,54
52	» p	»	5,31
53	» »	»	5,31
54	» »	»	5,31
55	» $a^{\frac{1}{2}}$	»	4,69
56	» »	»	4,69
57	» g^1	»	5,30
58	» »	»	5,30
59	» a^1	»	5,17
60	Quartz de filon	Tarn	4,75

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

Après avoir rappelé les traits essentiels qui caractérisent les effets diélectriques et détaché les caractères propres à l'ellipsoïde des pouvoirs inducteurs spécifiques en nous appuyant sur les considérations de symétrie, nous avons établi les orientations de coupe les plus avantageuses pour les déterminations du pouvoir inducteur spécifique dans chaque système cristallin.

Nous avons étudié ensuite l'importance des phénomènes parasites (conductivité, pertes diélectriques) et l'influence des impuretés qui, même à l'état de traces, peuvent modifier dans des proportions considérables la valeur expérimentale du pouvoir inducteur spécifique.

Beaucoup d'espèces ne se trouvant dans la nature que sous la forme de monocristaux peu développés ou possédant des régions homogènes très réduites, nous avons cherché à utiliser des lames cristallines aussi petites que le permettait le maintien d'une bonne précision.

Ceci nous a conduit à mettre au point une technique particulière d'immersion dont la généralité ne se trouve limitée que par l'absence de liquides de pouvoir inducteur spécifique suffisamment élevé. Sa précision est, par contre, bien adaptée à l'étude des anisotropies diélectriques même faibles.

Son avantage essentiel est de réduire les effets de bord qui perturbent le champ électrique sur le contour du cristal; elle dispense, par ailleurs, de l'accollement toujours délicat d'armatures métalliques sur les faces de la lame étudiée.

Comme les capacités mises en jeu restent toujours inférieures aux plus petites capacités mesurables par les techniques courantes, nous avons dû réaliser un microcapacimètre ayant l'originalité d'utiliser deux oscillateurs en régime synchronisé. Les variations de capacité se traduisent avec une extrême sensibilité par une différence de phase observée sur un tube oscilloscope fonctionnant en dispositif de zéro.

La mesure proprement dite s'effectue par compensation au moyen d'un condensateur variable cylindrique que nous avons réalisé en vue de la gamme de capacités à mesurer.

Notre appareil a été appliqué à la détermination des pouvoirs inducteurs spécifiques principaux de divers cristaux, tant naturels qu'artificiels, choisis comme exemples des différents systèmes cristallins.

D'une manière générale, dans cette série de mesures, c'est la qualité des cristaux plus que la sensibilité des appareils ou les erreurs systématiques de la méthode qui a limité la précision des résultats. L'emploi de cristaux plus grands n'aurait donc pas amélioré cette précision, et l'utili-

sation d'échantillons millimétriques a l'avantage de permettre une meilleure sélection de la matière dont on dispose au point de vue de l'homogénéité.

Nous avons d'abord examiné la fluorine et quelques termes de la série des aluns qui, par suite de leur isotropie, ont facilité l'étude de l'influence des imperfections cristallines : les fissures tendent à abaisser la valeur du pouvoir inducteur spécifique, tandis que les inclusions conductrices ou à fort pouvoir inducteur spécifique, notamment l'eau, peuvent l'augmenter dans de fortes proportions.

Nos mesures ont porté ensuite sur des cristaux à axe principal, naturels comme le quartz et la tourmaline, et artificiel comme le sulfate de nickel : dans tous ces échantillons, les directions des pouvoirs inducteurs spécifiques les élevés ont coïncidé avec celles des indices de réfraction les plus grands, de sorte que ces cristaux se sont révélés optiquement et électriquement de même signe.

Le travail s'est poursuivi par l'étude de trois espèces orthorhombiques, la topaze, le phosphate monosodique ($\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$, $2\text{H}_2\text{O}$) et le sulfate de magnésium (SO_4Mg , $7\text{H}_2\text{O}$). La topaze dont la biréfringence optique est faible, a présenté également une faible anisotropie diélectrique. Les deux autres cristaux de ce groupe ont offert la particularité de posséder deux pouvoirs inducteurs spécifiques égaux, c'est-à-dire de se comporter comme uniaxes électriques dans les limites de précision de nos mesures. Ceci est à rapprocher des caractéristiques cristallographiques qui sont celles d'espèces quasi-quadratiques.

Nous avons enfin étudié un cristal monoclinique d'orthose d'Itrongahy (Madagascar).

Parmi les échantillons examinés, les monocristaux de sulfate de nickel, de phosphate monosodique, de sulfate de magnésium et d'orthose n'avaient pas fait jusqu'ici, à notre connaissance, l'objet de déterminations diélectriques. Pour les espèces, déjà étudiées par d'autres auteurs, nous avons généralement amélioré la précision des mesures.

Pour finir, il nous paraît important de signaler que la méthode mise au point possède un vaste champ d'application en pétrographie dans l'examen diélectrique local des plaques minces et dans la détermination des orientations générales d'espèces anisotropes finement cristallisées.

BIBLIOGRAPHIE

1. MAXWELL (J.-C.). — Treatise of Electricity. Oxford, 1881.
2. LAME (G.). — Leçons sur la théorie analytique de la chaleur, (1861).
3. ERRERA (J.). — Physik. Z. T. 32, (1931), pp. 369-379.
4. ERRERA (J.). — J. Physique, T. 5, (1924), p. 304.
5. GARNIER (R.). — Leçons d'algèbre et de géométrie, T. 1, pp. 218-229. Gauthier-Villars, Paris.
6. FARADAY (M.). — Experimental Research, (1832).
7. KNOBLAUCH (H.). — Pogg. Ann., T. 83, (1851), p. 289.
8. BOLTZMANN (L.). — Sitz. Akad. Wienn., T. 70, (1874), p. 342.
9. ROMICH et NOWAK. — Sitz. Akad. Wienn., T. 70, (1874), p. 380.
10. FELLINGER (R.). — Z. f. Kristallographie, T. 35, (1902), pp. 184-188.
11. CURIE (J.). — Ann. Ch. Phys., T. 17, (1889), p. 385. Thèse Doct.
12. STARKE (W.). — Wied. Ann., T. 60, (1897), p. 627.
13. FERRY (E.-S.). — Phil. Mag., T. 44, (1897), p. 404.
14. SCHMIDT (W.). — Ann. der Phys., T. 8, (1902), p. 919 et T. 11, (1903), p. 114.
15. DRUDE (P.). — Ann. der Phys., T. 8, (1902), p. 336.
16. GAGNEBIN (S.). — Archives des Sc. Phys. et Nat. Genève, mai-juin, (1924), p. 161.
17. NAKAMURA et SAEGUSA. — Science Reports, Tohoku, Imp. Univ. T. 31, n° 3.
18. ERRERA et BRASSEUR. — Physik. Z., T. 34, (1933), p. 368.
19. ROOT (E.). — Berliner Diss. (1876), Pogg. Ann., T. 158, (1876), p. 425.
20. GORDON (J.). — A Physical Treatise on Electricity and Magnetism. London, (1880).
21. GUILLIEN (R.). — C. R. Acad. Sciences, 17 mars 1941, p. 137. Ann. de Phys., octobre-décembre 1941.
22. GRAFFUNDER (W.). — Ann. der Phys., T. 70, (1923), p. 225.
23. CAGNIARD (F.). — Réalisation d'un montage pour la mesure précise des très petites variations de capacité d'un condensateur. Thèse, Paris, (1927).
24. WETZLAR (K.). — Z. f. angewandte Mineralogie, T. 1, (1938), n° 2.
25. DELCELIER, GUINCHANT et HIRSCH. — Onde Electrique, avril (1926), T. 5, p. 189-216.
26. ABRAHAM (H.). — C. R. Acad. Sc., T. 195, (1932).
27. DE BELLESCIZE (H.). — Bull. de la S. F. E., juillet 1933 et R. G. E., T. 34, n° 26, pp. 896-900; T. 35, n° 31, pp. 693-728.
28. ROCARD (Y.). — Théorie des oscillateurs. Alban, Paris.
29. MERCIER (J.). — C. R. Acad. Sc., (1935), pp. 949 et 1.104.
30. MESNY (R.). — Radioélectricité Générale. Chiron, Paris.
31. ROHDE (L.). — Z. Hochfrequenz u. El. Ak., T. 43, (1934), p. 156.
32. NEHER (H.-V.) et PICKERING (W.). — Rev. of Scientific Inst., Vol. 10, fév. 1939, p. 53.
33. VAUGHAN (W.-C.). — Phil. Mag., T. 27, (1939), pp. 667-668.
34. KREMANN (R.) et FRUHWIRTH (O.). — Monatsh, T. 69, (1936), p. 319.
35. WULF (T.). — Phys. Zeitschr., T. 26, (1925), p. 353.
36. BEDEAU (F.). — Onde Electrique, déc. 1926, pp. 613-649 et janvier 1927, pp. 19-46.
37. ROSA et DORSEY. — Bulletin of the Bureau of Standards, Vol. 3, n° 3, (1907), p. 433.
38. MASCART (E.) et JOUBERT. — Leçons sur l'Electricité et le Magnétisme, (1891). Masson, Paris.

39. LORD RAYLEIGH. — *Phil. Mag.*, Vol. 12, 6^e série, (1906), p. 97.
 40. DÈVE (C.). — *Le travail des verres d'optique de précision*. Edité par « La Revue d'Optique ».
 41. ERRERA (J.) et KETELAAR. — *Journal de Phys.*, T. 3, § VII, n^o 6, juin 1932, p. 239.
 42. ERRERA (J.) et BRASSEUR (H.). — *C. R. Séance du 16 août 1933*, T. 197.
 43. STRUKTURBERICHT. — *Z. f. Kristallographie*, Bd 11, 1928-1932, pp. 95-96.
 44. JOLY (A.) et DUFFËT (H.). — *Bull. Soc. F. Minéralogie*, T. 9, (1886), pp. 194-201.
 45. LACROIX (A.). — *Minéralogie de Madagascar*. Challamel, Paris.
 46. VOIGT (W.). — *Lehrbuch der Krystallphysik*, (1910).
-