

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

RELATION ENTRE LE DEGRÉ DE POLARISATION ET L'INTENSITÉ
DE LA LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR DES MOLÉCULES ANISOTROPES.
NOUVELLE DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE D'AVOGADRO

PAR JEAN CABANNES

(Faculté des Sciences de Marseille.)

I. — Lord Rayleigh ⁽¹⁾ a établi théoriquement en 1899 que les molécules d'un milieu transparent, dans lequel se propage un faisceau de lumière, diffusent une fraction de l'énergie incidente. Dans un milieu de faible densité, un gaz par exemple, la formule de lord Rayleigh

$$(1) \quad \frac{J}{E} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left(\frac{\mu^2 - 1}{n} \right)^2 n V$$

donne le rapport entre l'intensité diffusée, dans une direction perpendiculaire au rayon, et l'éclairement d'un plan normal au faisceau primaire qu'on suppose non polarisé;

λ est la longueur d'onde; μ , l'indice de réfraction du gaz; n , le nombre de molécules par unité de volume et V , le volume diffusant.

J'ai pu prouver, en 1914, par une expérience de laboratoire, qu'en effet les gaz transparents usuels diffusent de la lumière ⁽²⁾ et que la valeur de l'intensité diffusée est égale (à quelques dixièmes près) à celle que prévoit la théorie.

Ces mesures photométriques, reprises avec une précision plus grande, peuvent conduire à une bonne détermination de la constante d'Avogadro, mais il faut connaître, avant tout, le degré d'exactitude de la formule (1)

⁽¹⁾ Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, 1899, t. XLVII, p. 373.

⁽²⁾ *Comptes Rendus*, 1913, t. CLX, p. 62.

Sans connaître les résultats déjà acquis, Smoluchowski en 1916 (*Bull. Int. de l'Acad. des Sc. de Cracovie*, p. 218), puis R.-J. Strutt en 1918 (*Proc. roy. Soc.*, p. 453) ont démontré expérimentalement la diffusion de la lumière par les molécules des gaz.

qui n'est applicable en toute rigueur qu'aux molécules isotropes; or le travail expérimental de R.-J. Strutt, sur la polarisation de la lumière diffusée à angle droit du faisceau incident, a mis en évidence l'anisotropie optique des molécules (1) et la nécessité de retoucher la formule primitive. J'ai cherché à établir une relation théorique, entre le degré de polarisation et l'intensité de la lumière diffusée, permettant de calculer la constante d'Avogadro.

II. — Soient $J = I + i$ l'intensité lumineuse (2) diffusée par V centimètres cubes de gaz à 90° du faisceau primaire: I , l'intensité relative à la vibration de Fresnel normale aux deux rayons incident et diffusé: i , l'intensité de la vibration parallèle au rayon incident.

On sait que, si les molécules n'ont pas de direction privilégiée, i s'annule par raison de symétrie: la lumière diffusée latéralement est alors complètement polarisée et la relation (1) donne $\frac{J}{E}$. Lorsque i n'est pas nul, on conclut que les molécules sont anisotropes, et l'on peut dans ce cas, en s'appuyant sur quelques hypothèses simples, calculer $R = \frac{J}{E}$, connaissant $\rho = \frac{i}{I}$.

Considérons des molécules identiques, distribuées et orientées au hasard, sans action les unes sur les autres. Chaque molécule contient plusieurs électrons: chacun d'eux oscille autour d'une position d'équilibre fixe dans la molécule et les électrons voisins agissent sur lui. A la molécule dont la symétrie est, par hypothèse, celle d'un ellipsoïde sont liés trois plans de coordonnées rectangulaires $Oxyz$ coïncidant avec les plans principaux.

Soit $Oxyz$ le trièdre trirectangle qui définit la direction xOx' du faisceau lumineux incident, celle de la vibration primaire Z , et la direction Oy suivant laquelle on reçoit la lumière diffusée. Sous l'action de la force électrique de direction fixe Oz et d'intensité variable, un électron de masse m et de charge e s'écarte de sa position d'équilibre. Soient a, b, c , les composantes de l'écart suivant les trois axes Ox, Oy, Oz . Puisque la molécule est anisotrope il faut, pour les calculer, projeter d'abord la vibration

(1) R.-J. Strutt, *Proc. Roy. Soc.*, 1918, t. XCV, p. 155.

(2) Les grandeurs J, I, i , représentent l'énergie diffusée, en une seconde, dans un angle θ compris entre θ_1 et θ_2 , et dont la direction moyenne Oz est perpendiculaire à celle du rayon incident xOx' . La même définition est valable pour la formule (1).

primaire Z sur les axes Ou, Ov, Ow : en désignant par U, V, W ces trois projections on a les équations du mouvement de l'électron

$$\left\{ \begin{array}{l} m \frac{\partial^2 a}{\partial t^2} + k_u a = e U, \\ m \frac{\partial^2 b}{\partial t^2} + k_v b = e V, \\ m \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + k_w c = e W. \end{array} \right.$$

Pour des perturbations sinusoïdales de période T .

$$\frac{\partial^2 a}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2}{T^2} a,$$

.....

on en déduit immédiatement

$$a = \frac{e}{k_u - \frac{4\pi^2 m}{T^2}} U,$$

.....

Si l'on considère l'ensemble des électrons de la molécule, on a le déplacement électrique suivant chacun des axes principaux :

$$\sum ea = \sum \frac{e^2}{k_u - \frac{4\pi^2 m}{T^2}} U.$$

Posons :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \sum \frac{e^2}{k_u - \frac{4\pi^2 m}{T^2}}. \\ B = \sum \frac{e^2}{k_v - \frac{4\pi^2 m}{T^2}}. \\ C = \sum \frac{e^2}{k_w - \frac{4\pi^2 m}{T^2}}. \end{array} \right.$$

A, B et C sont les projections, sur les axes de la molécule, du déplacement électrique dû à tous les électrons, lorsque les composantes U, V, W de la force excitatrice sont égales à l'unité. Dans le cas des gaz transparents, que nous étudions actuellement, les périodes propres des électrons sont beaucoup plus petites que celles des radiations visibles: les termes k_u, k_v, k_w

sont grands vis-à-vis de $\frac{4\pi^2 m}{T^2}$ et les coefficients A , B , C gardent une valeur finie et positive. C'est l'inégalité de ces coefficients qui caractérise ici l'anisotropie de la molécule (1).

On calcule immédiatement les projections du déplacement sur les axes fixes Ox , Oy , Oz .

$$(2) \quad \begin{cases} \xi = AU \cos(Ox, Ou) + BV \cos(Ox, Ov) + CW \cos(Ox, Ow). \\ \eta = AU \cos(Oy, Ou) + BV \cos(Oy, Ov) + CW \cos(Oy, Ow). \\ \zeta = AU \cos(Oz, Ou) + BV \cos(Oz, Ov) + CW \cos(Oz, Ow). \end{cases}$$

Les composantes x et z de la force électrique créée à la distance r dans la direction Oy par la molécule $O.uvw$ ont pour valeur au temps $t + \frac{r}{\gamma}$ en unités électrostatiques

$$(3) \quad \begin{cases} x = -\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} \frac{1}{r \gamma^2}, \\ z = -\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} \frac{1}{r \gamma^2}, \end{cases}$$

γ représentant la vitesse de la lumière.

En supposant la force Z sinusoïdale, on peut écrire

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\frac{4\pi^2}{T^2} \xi,$$

puis

$$\begin{cases} x = \frac{4\pi^2}{r\lambda^2} \xi, \\ z = \frac{4\pi^2}{r\lambda^2} \zeta, \end{cases}$$

avec $\lambda = \gamma T$; et enfin.

$$\begin{cases} \frac{x^2}{Z^2} = \frac{16\pi^4}{r^2 \lambda^4} \frac{\xi^2}{Z^2}, \\ \frac{z^2}{Z^2} = \frac{16\pi^4}{r^2 \lambda^4} \frac{\zeta^2}{Z^2}. \end{cases}$$

(1) Nous admettons que l'intensité de la force qui tend à ramener un électron à sa position d'équilibre varie avec la direction de l'écart. Cotton et Mouton (*Ann. Chim. Phys.*, 1910, t. XIX, p. 217) ont déjà cherché à justifier une hypothèse analogue dans le cas d'un liquide dont les molécules anisotropes s'orientent sous l'action d'un champ magnétique constant et forment un milieu biréfringent. Ils ajoutent un deuxième terme à la force électrique pour tenir compte de l'action des électrons voisins déplacés de leur position d'équilibre. Ils ont ainsi, en désignant par U_1 , V_1 , W_1 les composantes de cette deuxième force,

$$m \frac{\partial^2 a}{\partial t^2} + k^2 a = e(U + U_1).$$

La force de restitution k^2 est indépendante de la direction; mais la composante U_1 est proportionnelle au déplacement électrique, ou encore à a , et le facteur de proportionnalité — σ_u dépend du nombre, de la charge et de la position des autres centres chargés de la molécule. On a :

$$U_1 = -\sigma_u a \quad \text{et} \quad k_u = k^2 + \sigma_u.$$

Ces équations donnent l'intensité $\frac{x^2 + z^2}{Z^2}$ de la lumière diffusée latéralement par une molécule. En admettant que l'intensité totale est due à n molécules par unité de volume, placées et orientées au hasard, on a

$$(4) \quad \begin{cases} \frac{x^2}{Z^2} = \frac{16 \pi^4}{r^2 \lambda^4} n V \frac{(\xi^2)_m}{Z^2}, \\ \frac{z^2}{Z^2} = \frac{16 \pi^4}{r^2 \lambda^4} n V \frac{(\zeta^2)_m}{Z^2}. \end{cases}$$

$(\xi^2)_m$ et $(\zeta^2)_m$, carrés moyens de ξ^2 et ζ^2 , ont été calculés par lord Rayleigh (1).

$$\begin{aligned} \frac{(\xi^2)_m}{Z^2} &= \frac{1}{15} (A^2 + B^2 + C^2 - BC - CA - AB), \\ \frac{(\zeta^2)_m}{Z^2} &= \frac{1}{15} (3A^2 + 3B^2 + 3C^2 + 2BC + 2CA + 2AB), \end{aligned}$$

et, par suite, on peut écrire

$$\begin{cases} \frac{x^2}{Z^2} = \frac{16 \pi^4 n V}{15 r^2 \lambda^4} (\Sigma A^2 - \Sigma BC), \\ \frac{z^2}{Z^2} = \frac{16 \pi^4 n V}{15 r^2 \lambda^4} (3 \Sigma A^2 + 2 \Sigma BC), \end{cases}$$

en posant

$$A^2 + B^2 + C^2 = \Sigma A^2, \quad BC + CA + AB = \Sigma BC.$$

Si nous éclairons le gaz avec un faisceau de lumière naturelle, nous devons introduire dans les calculs une vibration parallèle à Oy dont l'amplitude est encore égale à Z . Cette vibration crée suivant Oy une vibration secondaire d'intensité x^2 et suivant Oz une vibration égale par symétrie. L'intensité lumineuse diffusée (3) est donnée, dans ce cas, par les équations

$$(7) \quad \begin{cases} \frac{i}{E} = \frac{r^2}{2} \left(\frac{x^2}{Z^2} + \frac{x^2}{Z^2} \right) = \frac{16 \pi^4 n V}{15 \lambda^4} (\Sigma A^2 - \Sigma BC), \\ \frac{I}{E} = \frac{r^2}{2} \left(\frac{z^2}{Z^2} + \frac{x^2}{Z^2} \right) = \frac{16 \pi^4 n V}{15 \lambda^4} \left(\frac{4 \Sigma A^2 + \Sigma BC}{2} \right). \end{cases}$$

On en tire

$$(8) \quad \frac{i}{I} = \frac{2 (\Sigma A^2 - \Sigma BC)}{4 \Sigma A^2 + \Sigma BC}.$$

C'est l'expression à laquelle était arrivé lord Rayleigh (2).

(1) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, mai 1918, t. XXXV.

(2) On trouvera dans un travail théorique de J.-J. Thomson publié depuis la rédaction de ce mémoire (*Phil. Mag.*, octobre 1920) une intéressante discussion de la formule (8) dans le cas où les électrons ont une période voisine de celle de la lumière excitatrice. C'est le cas des phénomènes de résonance optique.

(3) Pour les définitions de I , i , R , ρ , voir page 130 et note (2); le facteur 1/2 provient de ce que l'intensité incidente E est $2 Z^2$.

III. — Evaluons en fonction de A, B, C la constante diélectrique du gaz $K = \mu^2$. La composante suivant Oz de la polarisation s'écrit, avec les notations précédentes, $n(\zeta)_m$, et l'on a

$$KZ = Z + 4\pi n(\zeta)_m,$$

ou

$$K - 1 = \mu^2 - 1 = 4\pi n \frac{(\zeta)_m}{Z}.$$

Pour calculer $\frac{(\zeta)_m}{Z}$ introduisons les trois variables

$$\begin{cases} \theta = \text{angle } WZ, \\ \varphi = \text{angle dièdre } WZY, \\ \psi = \text{angle dièdre } UWZ. \end{cases}$$

La dernière des formules (2) devient

$$\frac{\zeta}{Z} = A \sin^2 \theta \cos^2 \psi + B \sin^2 \theta \sin^2 \psi + C \cos^2 \theta,$$

et l'on obtient, comme valeur moyenne, lorsque les molécules occupent toutes les orientations possibles autour du point O ,

$$\frac{(\zeta)_m}{Z} = \frac{A + B + C}{3}.$$

La valeur de la réfraction est donc

$$(9) \quad \mu^2 - 1 = \frac{4\pi n}{3} (A + B + C).$$

IV. — Nous venons d'obtenir ainsi, en fonction des paramètres A, B, C qui dépendent des propriétés de la molécule, les trois quantités

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho = \frac{i}{I} = \frac{2(\Sigma A^2 - \Sigma BC)}{4\Sigma A^2 + \Sigma BC}, \\ R = \frac{I+i}{EV} = \frac{8}{15} \frac{\pi^4 n}{\lambda^4} (6\Sigma A^2 - \Sigma BC), \\ \mu^2 - 1 = \frac{4\pi n}{3} \Sigma A. \end{array} \right.$$

L'étude de ces formules conduit aux conclusions suivantes :

1° Si les molécules sont isotropes, $A = B = C$; donc

$$\rho = 0 \quad \text{et} \quad R = \frac{\pi^2 (\mu^2 - 1)^2}{2\lambda^4 n};$$

on retrouve la formule primitive de lord Rayleigh.

2° Supposons connu et égal à μ l'indice de réfraction du gaz. Si l'on ne sait rien sur l'anisotropie des molécules, il est impossible de déduire le nombre n (et par suite la constante d'Avogadro) des mesures faites sur l'intensité de la lumière diffusée par les molécules gazeuses. On peut affirmer cependant que cette intensité est minima, pour un indice donné, dans le cas des molécules isotropes.

Si donc on mesure la valeur de J pour un gaz dont les molécules sont anisotropes et si, à partir de la valeur mesurée, on calcule n à l'aide de la formule (1), on doit trouver pour n une valeur trop faible.

3° Mais on peut toujours mesurer ρ et R : ces deux mesures suffisent à déterminer n . Éliminons en effet ΣA^2 et ΣBC entre les équations

$$(11) \quad \begin{cases} 2(2\rho - 1)\Sigma A^2 + (\rho + 2)\Sigma BC = 0, \\ 6\Sigma A^2 - \Sigma BC = \delta, \\ \Sigma A^2 + 2\Sigma BC = \beta^2, \end{cases}$$

où nous avons posé

$$\delta = \frac{R}{\frac{8}{15} \frac{\pi^2 n}{\lambda^4}}, \quad \beta = \frac{3(\mu^2 - 1)}{4\pi n}.$$

L'élimination donne

$$\delta = 10\beta^2 \frac{1 + \rho}{6 - 7\rho}.$$

On en tire

$$(12) \quad R = 3\pi^2 \frac{(\mu^2 - 1)^2}{\lambda^4 n} \frac{1 + \rho}{6 - 7\rho}.$$

Cette formule (12) est plus générale que celle de lord Rayleigh. La formule (8) nous a montré que ρ pouvait varier de zéro (molécules isotropes) à $\frac{1}{2}$ (molécules dans lesquelles les électrons ne peuvent se déplacer que suivant une seule direction). On voit sur la formule (12) que, dans ce dernier cas, l'intensité diffusée prend une valeur 3,6 fois plus grande que la valeur prévue par lord Rayleigh pour des particules sphériques.

V. — Avant d'appliquer à la détermination de n la formule généralisée (12) j'ai cherché à la vérifier expérimentalement. La mesure du rapport ρ par Strutt rendait cette vérification possible. Il n'y a pas lieu de revenir ici sur le travail de Strutt: je me contenterai de donner dans le tableau suivant, avec les résultats qu'il a obtenus, ceux des mesures que j'ai faites moi-même après lui.

	MESURES DE STRUTT	MESURES NOUVELLES	VALEUR ADOPTÉE
CO ²	$\rho = 0,08$	$0,095 < \rho < 0,099$	0,095
O ²	0,06	$0,051 < \rho < 0,054$	0,054
Air.....	0,042	$0,037 < \rho < 0,040$	0,040
N ²	0,030	$0,025 < \rho < 0,028$	0,028
H ²	0,017	$0,01 < \rho < 0,02$	0,017
A.....	0,032	$0,005 < \rho < 0,008$	0,00

Ce tableau montre la bonne concordance des 2 séries de mesures, seuls diffèrent notablement les résultats relatifs à l'argon. Je trouve $\frac{i}{\lambda}$ inférieur à 0.008 : il est difficile d'affirmer qu'une aussi faible proportion de lumière non polarisée n'est pas due à une cause étrangère. et l'on pourra considérer comme totale la polarisation de la lumière diffusée latéralement par les molécules d'argon.

VI. — Ces résultats étant acquis, il m'a suffi, pour contrôler la formule (12). de comparer deux à deux les gaz du tableau précédent. Posons.

$$(13) \quad J = \alpha \frac{(\mu^2 - 1)^2}{n\lambda^4} E.$$

Si la formule (1) était exacte, le coefficient α serait le même pour tous les gaz transparents; les intensités diffusées seraient proportionnelles aux carrés des réfractions, et la comparaison de deux gaz 1 et 2 vérifierait la relation

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{(\mu_1^2 - 1)^2}{(\mu_2^2 - 1)^2}.$$

Dans le cas où la formule (1) n'est pas rigoureusement vérifiée, nous pouvons poser

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{\alpha_1 (\mu_1^2 - 1)^2}{\alpha_2 (\mu_2^2 - 1)^2},$$

et l'expérience nous donne des valeurs proportionnelles aux coefficients α des différents gaz étudiés.

Les premières mesures avaient permis de vérifier grossièrement la loi de lord Rayleigh. Les coefficients α sont (à quelques dixièmes près) les mêmes pour tous les gaz comparés; la diffusion varie à peu près comme le carré de la réfraction. Mais, si l'on cherche à augmenter la précision des mesures, on constate que la loi de proportionnalité n'est pas rigoureuse. J'ai pu montrer que les coefficients α varient d'un gaz à l'autre (1): l'erreur

(1) Je ne développerai pas ici le long travail expérimental auquel il est fait allusion au cours de ce mémoire (mesure de ρ pour quelques gaz; comparaison des coefficients α ; mesure absolue de l'intensité lumineuse diffusée par l'azote et l'argon).

La description et la critique des expériences paraîtront dans un mémoire détaillé. La note actuelle résume uniquement les résultats expérimentaux et les conclusions qu'on peut en tirer.

commise dans l'évaluation du rapport $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ ne dépasse pas $\frac{1}{25}$.

Les résultats des mesures sont contenus dans le tableau suivant. Soient 1 et 2 les gaz comparés : la première ligne du tableau donne les rapports $\frac{J_1}{J_2}$; la deuxième ligne, les rapports $\frac{(\mu_1^2 - 1)^2}{(\mu_2^2 - 1)^2}$ et la troisième, l'écart $\frac{J_1(\mu_2^2 - 1)^2}{J_2(\mu_1^2 - 1)^2} - 1$.

	Argon Azote	Gaz carbonique Azote	Gaz carbonique Air	Gaz carbonique Oxygène	Hydrogène Oxygène
Diffusion.....	0,829	3,31	2,62	2,93	0,255
(Réfraction) ²	0,90	2,53	2,35	2,80	0,276
Ecart.....	-0,079	+0,23	+0,10	+0,044	-0,082

On constate :

1° Que l'écart est toujours supérieur à la limite $\pm 0,04$ de l'erreur possible dans la mesure du rapport $\frac{J_1}{J_2}$.

2° Que, dans chacun des exemples étudiés, cet écart est positif lorsque a polarisation de la lumière diffusée est moins complète dans le gaz 1 que dans le gaz 2 auquel on le compare; que l'écart est négatif dans le cas contraire.

En introduisant l'hypothèse des molécules ellipsoïdales nous avons été conduits à poser (Cf. formules 11 à 12)

$$(14) \quad \alpha = \frac{3\pi^2(1 + \rho)}{6 - 7\rho}.$$

Avec les valeurs de α ainsi calculées nous pouvons dresser un tableau (voir page suivante), dans lequel les nombres de la deuxième ligne mesurent les rapports $\frac{\alpha_1(\mu_1^2 - 1)^2}{\alpha_2(\mu_2^2 - 1)^2}$; ceux de la troisième ligne, les écarts

$$\frac{J_1\alpha_2(\mu_2^2 - 1)^2}{J_2\alpha_1(\mu_1^2 - 1)^2} - 1.$$

	Argon	Gaz carbonique	Gaz carbonique	Gaz carbonique	Hydrogène
	Azote	Azote	Air	Oxygène	Oxygène
Diffusion	0,829	3,31	2,62	2,93	0,255
(Réfraction) ² × α . . .	0,823	3,12	2,65	3,07	0,255
Ecart	+0,007	+0,057	−0,044	−0,047	0

Les écarts sont ici plus faibles que dans le tableau précédent ⁽¹⁾ et généralement inférieurs aux erreurs expérimentales possibles. La formule (12) paraît donc justifiée par l'expérience au degré de précision que comportent les mesures photométriques. Il faut reconnaître, cependant, que l'écart + 0,057 obtenu dans la comparaison du gaz carbonique et de l'argon n'est pas facilement explicable.

On peut résumer en un seul tableau les résultats obtenus jusqu'ici en portant sur une même ligne, pour tous les gaz étudiés, la valeur expérimentale du coefficient α de la formule (13) ou, plus simplement, la valeur de $\frac{2\alpha}{\pi^2}$.

Nous admettons que pour l'argon la formule de lord Rayleigh s'applique exactement en posant dans ce cas $\frac{2\alpha}{\pi^2} = 1$.

La dernière ligne contient les valeurs $\frac{2\alpha}{\pi^2}$ obtenues avec la formule (14).

	ARGON	HYDROGÈNE	VAPEUR D'ÉTHÉR	AZOTE	OXYGÈNE	GAZ CARBONIQUE	OXYDE AZOTEUX
$100 \frac{i}{I}$	0	4,7	[1,7]	2,8	5,4	9,5	[42,0]
$\left(\frac{2\alpha}{\pi^2}\right)_{\text{exp.}}$	1	4,43	[1,42]	1,06	4,23	4,30	[1,31]
$\left(\frac{2\alpha}{\pi^2}\right)_{\text{calc.}}$	1	4,03	1,03	1,06	1,12	1,23	1,36

Les nombres entre crochets sont tirés des mesures de Strutt.

(1) Sauf dans le cas de l'oxygène $\frac{J_{ro}^2}{J_0^2}$ qui diffuserait une trop grande intensité lumineuse. Peut-être y a-t-il lieu de tenir compte de la facilité avec laquelle la lumière peut agir sur l'oxygène pour produire une diffusion parasite.

VII. — Pour déterminer la constante d'Avogadro on a jusqu'ici :

1° Les mesures d'Abbot et Fowle sur la transparence de l'atmosphère (1905-1919).

2° La mesure absolue de l'intensité lumineuse diffusée par quelques centimètres cubes d'argon que j'ai faite en 1919-1920 et qui n'a pas encore été publiée.

1^{re} détermination (Transparence de l'atmosphère). — Dans le cas de l'air, la polarisation n'est pas complète à angle droit du faisceau primaire; le nombre n_1 obtenu à partir de la formule approchée

$$R = \frac{\pi^2}{2n_1\lambda^4}(\mu^2 - 1)^2$$

est trop faible. Les résultats précédents permettent de le corriger.

a) Si l'on part de la mesure de ρ l'on peut écrire en admettant la relation (12)

$$R = \frac{3\pi^2}{n\lambda^4} \left\{ \frac{0,21(\mu_1^2 - 1)^2(1 + \rho_1)}{6 - 7\rho_1} + \frac{0,78(\mu_2^2 - 1)^2(1 + \rho_2)}{6 - 7\rho_2} + \frac{0,01(\mu_3^2 - 1)^2(1 + \rho_3)}{6 - 7\rho_3} \right\},$$

les indices 1, 2, 3 étant relatifs à l'oxygène, à l'azote et à l'argon. On en tire

$$\frac{n}{n_1} = 6 \left\{ 0,21 \left(\frac{\mu - 1}{\mu_1 - 1} \right)^2 \frac{1 + \rho_1}{6 - 7\rho_1} + 0,78 \left(\frac{\mu_2 - 1}{\mu - 1} \right)^2 \frac{1 + \rho_2}{6 - 7\rho_2} + 0,01 \left(\frac{\mu_3 - 1}{\mu - 1} \right)^2 \frac{1 + \rho_3}{6 - 7\rho_3} \right\},$$

μ désignant l'indice de l'air.

Les données expérimentales

$$\rho_1 = 0,054, \quad \rho_2 = 0,028, \quad \rho_3 = 0,$$

permettent de calculer la valeur.

$$\frac{n}{n_1} = 0,842 + 0,219 + 0,009 = 1,07.$$

b) Mais l'intensité lumineuse diffusée par l'azote et l'oxygène a, d'autre part, été directement comparée à celle que diffuse l'argon. Les mesures ont donné

$$\frac{R_{N_2}}{R_A} = 1,06, \quad \frac{R_{O_2}}{R_A} = 1,23.$$

En admettant que l'argon (gaz monoatomique dont les molécules sont isotropes) diffuse la lumière conformément à la loi de lord Rayleigh, on aurait

$$R = \frac{\pi^2}{2n\lambda^4} (\mu^2 - 1)^2 \{ 0,21 \times 1,23 + 0,78 \times 1,06 + 0,01 \} \frac{(\mu_A^2 - 1)^2}{(\mu^2 - 1)^2}.$$

On en tire :

$$\frac{n}{n_1} = 1,186 \times 0,928 = 1,10.$$

L'erreur commise en confondant n et n_1 est donc voisine de $\frac{1}{10}$. Les très bonnes mesures de Fowle sur la transparence de l'atmosphère ⁽¹⁾ conduisent à adopter

$$n_1 = 2,69 \times 10^{19}.$$

Il est nécessaire de corriger ce nombre et l'on a soit :

$$10^{-19} n = 2,69 \times 1,07 = 2,88 \text{ (mesure de } \rho \text{ et calcul de } \alpha).$$

soit :

$$10^{-19} n = 2,69 \times 1,10 = 2,96 \text{ (mesure directe de } \alpha).$$

Nous admettrons la valeur moyenne

$$n = 2,92 \times 10^{19},$$

ce qui donne pour la constante d'Avogadro (nombre de molécules contenues dans 32 grammes d'oxygène).

$$\mathcal{N} = 6,54 \times 10^{23}.$$

2° détermination (Diffusion de la lumière par l'argon). — Le gaz étudié était un mélange à 91 pour 100 d'argon; 8,7 pour 100 d'azote et 0,3 pour 100 d'oxygène. Les mesures photométriques ont donné pour le rapport R (à 27° et sous la pression normale).

$$R = (1,34 \pm 0,05) \times 10^{-8}.$$

La lumière excitatrice était la radiation 4358 Å de la vapeur de mercure.

On peut en tirer la constante d'Avogadro avec la seule hypothèse que l'argon diffuse la lumière suivant les lois de lord Rayleigh, ce qui revient

⁽¹⁾ FOWLE. *Astrophysical Journal*, 1914, t. XL, p. 435.

à dire que les molécules d'argon sont isotropes ($\rho = \sigma$) et qu'elles se comportent comme des sources de lumière incohérentes dont on peut additionner les intensités.

Soit δ la densité du gaz diffusant par rapport au même gaz pris dans les conditions normales de température et de pression: soient μ_0 et n_0 l'indice de réfraction et le nombre de molécules par unité de volume dans les conditions normales. On peut écrire

$$R = \sum \frac{\alpha(\mu_0^2 - 1)^2 \delta}{n_0 \lambda^4} = \frac{1}{n_0 \lambda^4} \left\{ \alpha_1 (\mu_1^2 - 1)^2 \delta_1 + \alpha_2 (\mu_2^2 - 1)^2 \delta_2 + \alpha_3 (\mu_3^2 - 1)^2 \delta_3 \right\}$$

les indices 1, 2, 3 étant ici relatifs à l'argon, l'azote et l'oxygène. Les valeurs de δ_1 , $(\mu - 1)^2$ et α sont les suivantes :

$$\begin{array}{lll} \delta_1 = 0,828 & (\mu_1 - 1)^2 = 8,1025 \times 10^{-8} & \alpha_1 = \frac{\pi^2}{2} \\ \delta_2 = 0,079 & (\mu_2 - 1)^2 = 10,112 \times 10^{-8} & \alpha_2 = 1,06 \alpha_1 \\ \delta_3 = 0,002 & (\mu_3 - 1)^2 = 6,672 \times 10^{-8} & \alpha_3 = 1,23 \alpha_1 \end{array}$$

On a :

$$R = \frac{2\pi^2}{n_0 \lambda^4} \times 7,572 \times 10^{-8}$$

et

$$\begin{array}{l} n_0 = (3,08 \pm 0,10) \times 10^{19} \\ \mathcal{N} = (6,90 \pm 0,25) \times 10^{23}, \end{array}$$

VIII. Conclusion. — Si l'on remarque que l'atmosphère peut contenir, même à haute altitude, des particules étrangères (gouttelettes d'eau, poussières volcaniques, etc.), qui diminuent sa transparence, on doit conclure que la valeur tirée des observations de Fowle est une limite inférieure de la constante d'Avogadro. L'accord est donc aussi bon que possible entre les deux déterminations. Les molécules de l'air produisent le bleu du ciel comme les molécules des gaz en vase clos diffusent le faisceau de lumière qui les éclaire. L'un ou l'autre de ces deux phénomènes donne très directement le nombre d'Avogadro, avec une bonne précision, si l'on admet les deux hypothèses simples :

1° Que les gaz transparents étudiés (air et argon) sont des gaz parfaits dont les molécules sont complètement indépendantes les unes des autres, ce qui permet d'ajouter, dans le calcul de l'intensité lumineuse diffusée, les intensités diffusées par chaque molécule.

2° Que l'argon dont les molécules sont isotropes, comme le montrent les mesures les plus récentes sur la polarisation de la lumière diffusée, vérifie la relation théorique (1) de lord Rayleigh.

Cette nouvelle valeur de \varkappa est comprise entre 6.6×10^{23} et 7.1×10^{23} . Elle est très voisine des valeurs déjà obtenues, un peu supérieure à celle de Millikan (6.07×10^{23}), sensiblement égale à celle de Perrin (6.85×10^{23}).

On voit avec quel degré de précision se vérifient les lois de lord Rayleigh, dont l'expression définitive est le résultat de la dynamique classique et de la théorie électromagnétique élémentaire, avec absorption et réémission continues de l'énergie. L'hypothèse de l'émission par quanta ne serait donc pas universellement applicable au rayonnement des systèmes moléculaires.

Manuscrit reçu le 15 octobre 1920.

Note ajoutée sur épreuves le 3 déc. 1920. Je regrette de n'avoir pas eu plus tôt connaissance des mesures récentes de lord Rayleigh sur la polarisation de la lumière diffusée. (*Proc. roy. Soc.*, 1920, t. XCVII, p. 133 et t. XCVIII, p. 57). Les résultats très précis de lord Rayleigh diffèrent peu de ceux que je donne dans ce travail, et n'en modifient pas la conclusion.
