

Comptes rendus
hebdomadaires des
séances de l'Académie
des sciences / publiés...
par MM. les secrétaires
perpétuels

Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences / publiés... par MM. les secrétaires perpétuels. 1835-1965.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

POLARIMÉTRIE. — *Appareil de mesure du dichroïsme circulaire dans le visible et l'ultraviolet.* Note de MM. **MARC GROSJEAN** et **MAURICE LEGRAND**, présentée par M. Jean Lecomte.

Description d'un appareil permettant de mesurer et d'enregistrer, entre 2 200 et 6 000 Å, le dichroïsme circulaire de solutions optiquement actives. La méthode de mesure utilise la différence d'absorption des lumières polarisées circulaires droite et gauche.

On sait que les produits présentant l'effet de dichroïsme circulaire optique offrent, comme caractéristique, d'absorber différemment les lumières polarisées circulaires, droite et gauche. A cet égard, ils sont donc définis par deux indices d'extinction moléculaire, χ_g et χ_d , relatifs aux deux types de lumière et légèrement distincts l'un de l'autre.

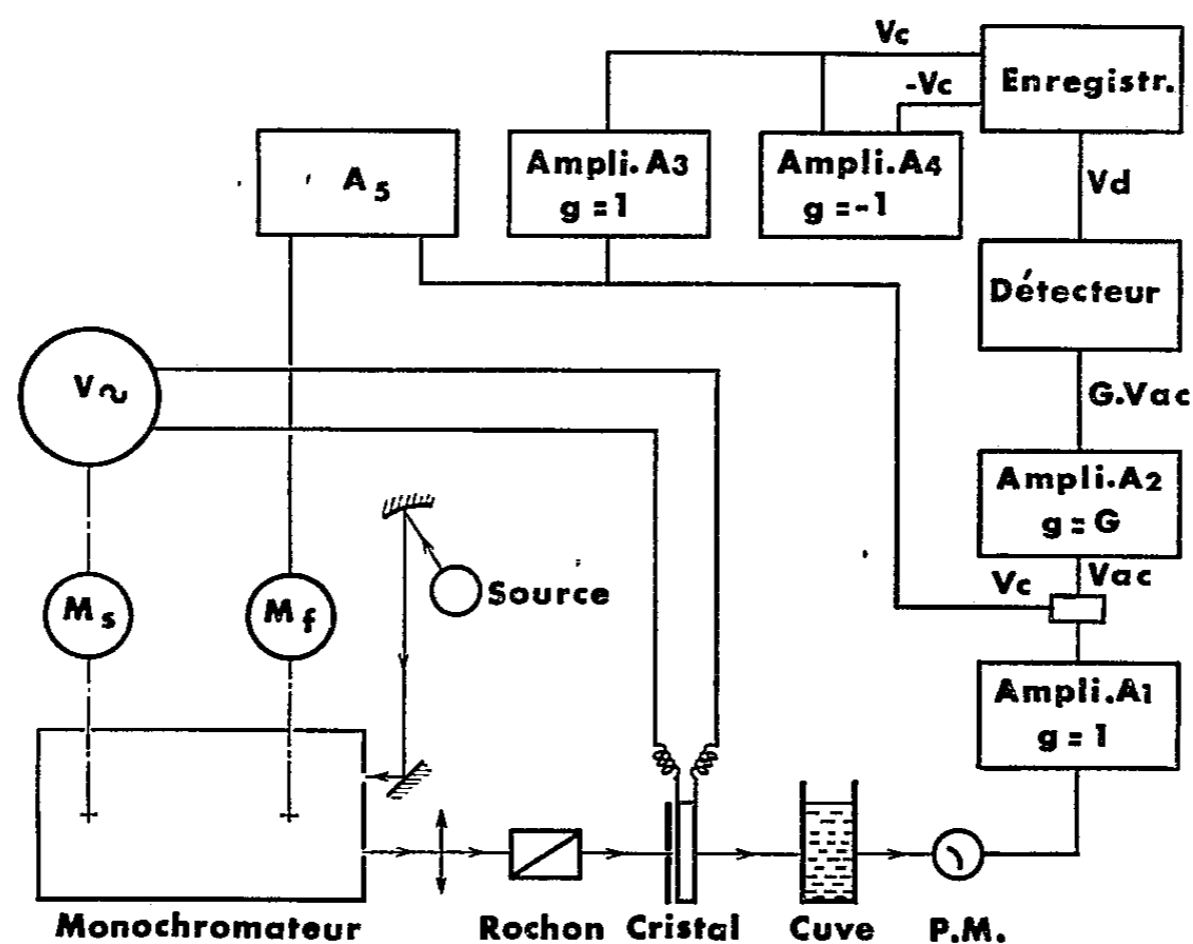


Fig. 1.

L'appareil entièrement original que nous décrivons (*fig. 1*) permet de mesurer directement la différence $\chi_g - \chi_d$. Cet écart est très petit par rapport à l'indice d'extinction moléculaire moyen χ . Il ne peut être mis en évidence, pratiquement, qu'en modulant à une fréquence f le signal correspondant à $\chi_g - \chi_d$, ce qui permet de séparer celui-ci du signal résultant du coefficient moyen χ .

a. Un faisceau monochromatique polarisé rectilignement par un prisme de Rochon traverse une lame de phosphate monoammonique taillée perpendiculairement à l'axe optique. On sait que ce cristal soumis à un champ électrique parallèle à l'axe devient biréfringent pour un faisceau

lumineux se propageant le long de cet axe (effet Pockel). La grandeur et le signe du retard dépendent de l'intensité et du signe du champ électrique. Il est donc possible, dans notre montage ⁽¹⁾, en orientant convenablement la lame par rapport à la direction de polarisation de la lumière incidente et en appliquant une tension alternative d'amplitude suffisante, sur les deux faces de la lame, d'obtenir, au cours d'une période de la tension alternative, une lumière allant d'une polarisation circulaire droite à une polarisation circulaire gauche et *vice versa*, en passant par toutes les lumières elliptiques intermédiaires.

Le flux lumineux sortant au temps t peut être considéré comme la somme de deux flux lumineux polarisés circulaires, respectivement gauche et droit, d'intensité :

$$\Phi_g = \frac{\Phi_0}{2} [1 + \sin(\delta_0 \sin \Omega t)], \quad \Phi_d = \frac{\Phi_0}{2} [1 - \sin(\delta_0 \sin \Omega t)],$$

où Φ_0 est l'intensité du faisceau polarisé rectiligne et δ_0 le retard de la lame au maximum de tension.

Le faisceau, dont la polarisation est ainsi modulée, traverse la solution en examen. Chacune de ses composantes, Φ_d et Φ_g , est atténuée différemment puisque κ_g est différent de κ_d . Le flux total sortant est donné par

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_g e^{\frac{-i\pi\kappa_g C l}{\lambda}} + \Phi_d e^{\frac{-i\pi\kappa_d C l}{\lambda}} \\ &= \frac{\Phi_0}{2} \left[e^{\frac{-i\pi\kappa_g C l}{\lambda}} + e^{\frac{-i\pi\kappa_d C l}{\lambda}} + \sin(\delta_0 \sin \Omega t) \left(e^{\frac{-i\pi\kappa_g C l}{\lambda}} - e^{\frac{-i\pi\kappa_d C l}{\lambda}} \right) \right], \end{aligned}$$

où C est la concentration de la solution et l l'épaisseur de la cuve.

Ce flux lumineux développe aux bornes du photomultiplicateur, placé derrière la cuve, une tension qui peut être séparée en une composante continue V_c et une composante alternative V_{ac} :

$$\begin{aligned} V_c &= K \frac{\Phi_0}{2} \left(e^{\frac{-i\pi\kappa_g C l}{\lambda}} + e^{\frac{-i\pi\kappa_d C l}{\lambda}} \right), \\ V_{ac} &= K \frac{\Phi_0}{2} \left(e^{\frac{-i\pi\kappa_g C l}{\lambda}} - e^{\frac{-i\pi\kappa_d C l}{\lambda}} \right) \sin(\delta_0 \sin \Omega t). \end{aligned}$$

V_{ac} est amplifié par l'amplificateur A_2 , de gain G très stable, puis redressé dans un détecteur de moyenne double alternance, synchrone avec la tension d'excitation du cristal. On obtient la tension redressée :

$$V_d = GK \frac{\Phi_0}{2} \left(e^{\frac{-i\pi\kappa_g C l}{\lambda}} - e^{\frac{-i\pi\kappa_d C l}{\lambda}} \right) \Omega_0(\delta_0),$$

où Ω_0 est la fonction de Weber-Lommel, qu'on maintient à son premier maximum ($\Omega_0 = 0,791$ correspondant à $\delta_0 = 1,98$ rad) par un réglage correct de la tension d'excitation du cristal en fonction de la longueur d'onde. On a d'ailleurs déterminé expérimentalement que la relation était linéaire entre 2 200 et 6 000 Å (*fig. 2*).

On enregistre finalement le rapport V_d/V_c :

$$\frac{V_d}{V_c} = \Omega_0 G \text{th} \frac{2\pi(x_g - x_d)lC}{\lambda} \approx \text{Cte} \frac{2\pi(x_g - x_d)lC}{\lambda}$$

Ce rapport est indépendant du coefficient d'extinction moléculaire moyen κ , de Φ_0 et du coefficient de détection de la cellule. La valeur de la constante est déterminée par étalonnage, dans le visible, avec une solution de dichroïsme connu, ou par le calcul.

La différence $\kappa_g - \kappa_d$ pouvant être positive ou négative, un système « symétriseur » transforme V_c en une tension symétrique par rapport à la masse, avant son application à la barre potentiométrique de l'enregistreur.

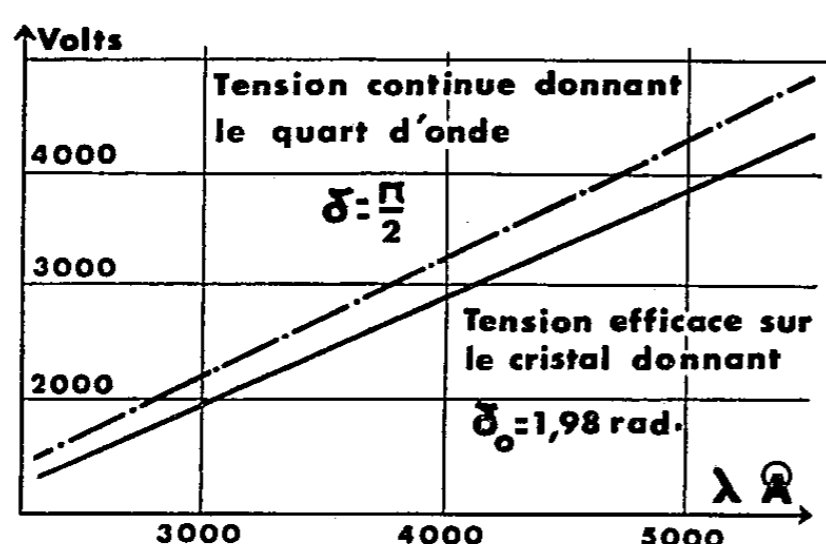


Fig. 2.

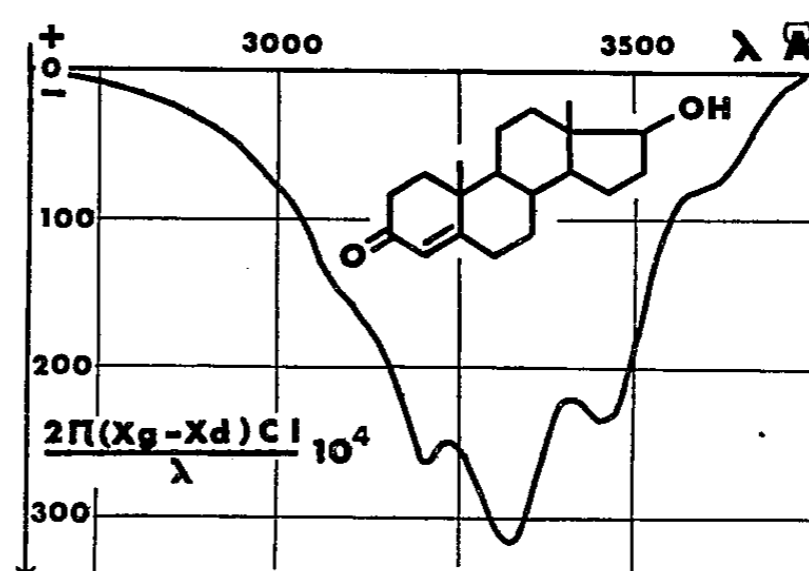


Fig. 3.

b. Pour l'enregistrement continu en fonction de λ , le système dispersif du monochromateur est entraîné par un moteur synchrone. Un dispositif permet de faire varier la tension du cristal de manière à maintenir δ_0 constant. Enfin, un asservissement sur les fentes maintient la tension V_c sensiblement constante, condition nécessaire pour avoir un fonctionnement convenable de l'enregistreur.

La gamme de longueur d'onde ainsi couverte s'étend de 6 000 Å jusque vers 2 200 Å. La durée d'un enregistrement est de l'ordre d'une vingtaine de minutes. La mesure est pratiquement indépendante de la rotation optique du produit et de la biréfringence des fenêtres de la cuve, ce qui représente un avantage sur les déterminations qui seraient déduites d'une mesure d'ellipticité.

La figure 3 présente, à titre d'exemple d'application, la courbe de dichroïsme circulaire d'une cétone stéroïde conjuguée.

(¹) Réalisé avec la collaboration technique de M. Tari.