

# ANNALES DE L'I. H. P.

J.H. VAN VLECK

## **Quelques aspects de la théorie du magnétisme**

*Annales de l'I. H. P.*, tome 10, n° 2 (1947), p. 57-190

[http://www.numdam.org/item?id=AIHP\\_1947\\_\\_10\\_2\\_57\\_0](http://www.numdam.org/item?id=AIHP_1947__10_2_57_0)

© Gauthier-Villars, 1947, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales de l'I. H. P. » 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/>

# Quelques aspects de la Théorie du Magnétisme (\*)

par

J. H. Van VLECK.

---

## CHAPITRE I.

### LES SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES DES GAZ.

---

1. **Introduction.** — Dans la théorie du magnétisme, on considère toujours deux vecteurs, à savoir : l'induction  $\mathbf{B}$  et le champ  $\mathbf{H}$ . Si l'on écrit  $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$ , on appelle  $\mathbf{M}$  la polarisation magnétique ou l'intensité d'aimantation. Cette terminologie s'explique de la façon suivante : Un théorème bien connu de l'électromagnétisme, dont nous omettrons les détails, montre que  $\mathbf{M} = N\overline{\mathbf{m}}$ , où  $N$  représente le nombre d'atomes ou de molécules par centimètre cube, et  $\overline{\mathbf{m}}$  la composante du moment magnétique d'un atome ou d'une molécule dans la direction du champ appliqué. La barre indique la moyenne par rapport au temps, ou également, la moyenne sur un grand nombre d'atomes. Le rapport  $\frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}}$  de l'intensité d'aimantation au champ s'appelle la susceptibilité.

On sait que les substances se divisent en trois catégories :

- a.* Les corps diamagnétiques, qui possèdent une susceptibilité très petite et négative;
- b.* Les corps paramagnétiques, caractérisés par une susceptibilité petite et positive;

---

(\*) Les chapitres de ce Mémoire reproduisent huit conférences que l'auteur a données à l'Institut Henri Poincaré en mai 1939.

c. Les corps ferromagnétiques, qui possèdent une susceptibilité très grande et positive. Les corps diamagnétiques repoussent les lignes de force, mais les corps paramagnétiques ou ferromagnétiques les attirent, très fortement dans le cas du ferromagnétisme.

2. Le diamagnétisme. — Nous ne traiterons le diamagnétisme que très sommairement. La formule classique donnant la susceptibilité diamagnétique est celle de Langevin <sup>(1)</sup>, c'est-à-dire

$$(2.1) \quad \chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum_i \bar{r}_i^2,$$

où  $\bar{r}_i^2$  est le carré moyen du rayon d'une orbite électronique, et où la sommation sur  $i$  porte sur tous les électrons d'un atome. L'expression (2.1) ne s'applique rigoureusement qu'aux systèmes monoatomiques. Pour les molécules diatomiques et polyatomiques, il y a de légères modifications dont nous omettrons les détails.

L'équation (2.1) fournit une méthode très simple pour déterminer expérimentalement l'aire atomique effective, en mesurant les susceptibilités diamagnétiques empiriques. En effet, on a utilisé (2.1), pour démontrer que le diamètre atomique est de l'ordre de  $10^{-8}$  centimètres, même avant la découverte de l'atome de Bohr. En mécanique quantique, le carré moyen du rayon est donné par l'intégrale

$$(2.2) \quad \bar{r}^2 = \int \dots \int \psi^* r^2 \psi \, d\tau,$$

où  $\psi$  est la fonction d'onde de Broglie et de Schrödinger. Si l'on a des fonctions d'ondes assez précises, on peut évaluer l'intégrale et faire la comparaison avec l'expérience. Par exemple, on sait que l'on a des fonctions d'onde très précises pour l'hélium, qui ont été trouvées par Hartree, Hylleraas et par d'autres. Selon Wills et Hector <sup>(2)</sup>, la valeur expérimentale de la susceptibilité de l'hélium est  $-1,88 \times 10^{-6}$  par molécule-gramme. Avec la fonction d'onde obtenue par Hartree, Stoner <sup>(3)</sup> trouve que la valeur théorique est  $-1,86 \times 10^{-6}$ . Avec la fonction d'onde plus précise de Hylleraas, on obtient un accord encore meilleur.

<sup>(1)</sup> P. LANGEVIN, *J. de Physique*, t. 4, 1905, p. 678.

<sup>(2)</sup> WILLS et HECTOR, *Phys. Rev.*, t. 23, 1924, p. 209; HECTOR, *ibid.*, t. 24, 1924, p. 418.

<sup>(3)</sup> E. C. STONER, *Proc. Leeds Phil. Soc.*, t. 1, 1929, p. 484.

En somme, le calcul théorique des susceptibilités diamagnétiques ne présente pas, en principe, ni un grand intérêt ni des difficultés spéciales puisque l'essentiel est d'obtenir des approximations suffisantes pour la fonction d'onde et d'évaluer l'intégrale (2.2); aussi le laisserons-nous de côté.

Néanmoins, il existe un aspect particulièrement intéressant du diamagnétisme, dont il convient de dire quelques mots en passant, à savoir, le diamagnétisme des composés aromatiques à molécules très étendues. Leurs susceptibilités sont anormalement grandes, de l'ordre de  $10^{-4}$  par molécule-gramme au lieu de  $10^{-6}$  comme à l'ordinaire: Pauling <sup>(4)</sup> et surtout London <sup>(5)</sup> en ont proposé une théorie très élégante. Ils montrent qu'on peut interpréter la susceptibilité anormale comme ayant son origine dans la circulation d'un électron autour de plus d'un atome, de façon que le rayon orbital soit plus grand que les dimensions d'un seul atome. London a fait le calcul avec un modèle dans lequel les électrons circulent indépendamment, c'est-à-dire avec le modèle de Hund et Mulliken <sup>(6)</sup>. En se servant de ce modèle, on trouve qu'à un instant donné, les charges électriques des divers atomes sont inégales, de sorte que, la molécule de benzène est polaire, à ce moment, tout en restant non polaire en moyenne. Avec le modèle non polaire à tout instant, c'est-à-dire avec le modèle utilisé par Heitler et London <sup>(6)</sup> dans la théorie de la valence chimique, la cause du diamagnétisme anormal est plus compliquée; celui-ci est dû soit aux corrections polaires, soit aux permutations d'un ordre cyclique très grand. Les calculs sont assez pénibles et ont été effectués par Brooks <sup>(7)</sup> lequel a constaté qu'il est difficile d'obtenir un diamagnétisme si grand. Peut-être l'explication est-elle que les molécules de benzène sont momentanément plus polaires que les molécules ordinaires, de sorte que la méthode de Hund et Mulliken s'applique mieux qu'à l'ordinaire.

Ce qui confère un grand intérêt au problème du diamagnétisme anormalement grand des molécules aromatiques est son rapport possible

---

(4) L. PAULING, *J. Chem. Physics*, t. 4, 1936, p. 673.

(5) F. LONDON, *J. de Physique*, t. 8, 1937, p. 397.

(6) Pour un exposé des différences entre les théories de valence de Heitler-London et Hund-Mulliken, voir VAN VLECK et SHERMAN, *Rev. Mod. Physics*, t. 7, 1935, p. 168.

(7) H. BROOKS, *J. Chem. Physics*, t. 8, 1940, p. 939.

avec la supra-conductibilité. London <sup>(8)</sup> a démontré que'en quelque sorte, un supra-conducteur peut être regardé comme un corps très diamagnétique, avec une susceptibilité  $\chi = -\frac{1}{4\pi}$  qui ne permet aucun flux d'induction. Il est possible que l'étude du diamagnétisme anormal des composés aromatiques fournisse finalement la clef du problème de la supra-conductibilité, qui reste aujourd'hui toujours mystérieux, malgré la très belle théorie phénomologique de London <sup>(8)</sup>.

**3. La théorie du paramagnétisme de Langevin.** — Passons maintenant au paramagnétisme, qui sera directement ou indirectement le sujet de tout ce Mémoire, sauf pour les deux derniers chapitres.

La théorie mathématique du paramagnétisme fut lancée en 1905, quand Langevin <sup>(1)</sup> publia sa célèbre étude. D'après cette théorie l'atome ou la molécule paramagnétique est assimilé un petit aimant de moment  $\mu$ , dont l'orientation dans le champ appliqué  $H$  est contrariée par l'agitation thermique. Selon la statistique classique, la probabilité pour que la direction du moment  $\mu$  se trouve dans un élément d'angle solide  $d\omega$  est  $A e^{\frac{\mu H \cos \theta}{kT}} d\omega$ , où  $\theta$  est l'angle entre  $\mu$  et le champ  $H$  et où le facteur de Boltzmann  $e^{-\frac{W}{kT}}$  a la valeur  $e^{\frac{\mu H \cos \theta}{kT}}$ , l'énergie potentielle étant égale à  $-\mu H \cos \theta$ . Nous omettons la contribution de l'énergie cinétique, mais des considérations simples de symétrie montrent qu'elle n'a pas d'influence sur la distribution spatiale. La constante de proportionnalité  $A$  est déterminée par le fait que la probabilité totale est égale à l'unité. Par conséquent,

$$(3.1) \quad A = \frac{1}{\iint e^{\frac{\mu H \cos \theta}{kT}} d\omega}.$$

Le moment moyen de la molécule dans la direction du champ  $H$  est maintenant

$$(3.2) \quad \bar{m} = A \iint \mu \cos \theta e^{\frac{\mu H \cos \theta}{kT}} d\omega.$$

Si l'on évalue les intégrales, on trouve très facilement

$$(3.3) \quad M = N \bar{m} = N \mu \left[ \coth X - \left( \frac{1}{X} \right) \right], \quad \left( X = \frac{\mu H}{kT} \right).$$

---

<sup>(8)</sup> F. LONDON, *Actualités scientifiques et industrielles*, n° 458, Hermann et Cie, Paris, 1937.

La fonction  $\coth X - \left(\frac{1}{X}\right)$  est appelée souvent la fonction de Langevin, et on l'écrit  $L(X)$ . Si  $X$  est très petit par rapport à l'unité, on peut développer la fonction de Langevin en série de Taylor et retenir seulement le premier terme du développement; on trouve que l'équation (3.3) devient

$$(3.4) \quad \chi = \frac{N\mu^2}{3kT}, \quad \left(\chi = \frac{M}{H}\right).$$

La condition  $X \ll 1$  est remplie en pratique, sauf aux températures égales ou inférieures à celle de l'hélium liquide. Elle signifie physiquement qu'on peut négliger la courbure de saturation, et regarder l'induction  $B$  comme linéaire en fonction du champ  $H$ . La formule (3.4) peut être obtenue non seulement comme le premier membre d'un développement de Taylor de l'expression (3.3), mais aussi, plus facilement, en développant les exponentielles de (3.1) et (3.2) en  $\frac{\mu H \cos \theta}{kT}$  et en retenant seulement les premiers membres non nuls du numérateur et du dénominateur. La valeur moyenne du cosinus sur une sphère est égale à zéro, par suite du nombre égal des valeurs négative et positive. Donc, le premier membre du numérateur de (3.2), qui est indépendant de  $H$ , s'évanouit et l'on a

$$(3.5) \quad M = \frac{N\mu^2 H}{kT} \overline{\cos^2 \theta}, \quad \text{avec} \quad \overline{\cos^2 \theta} = \frac{\iint \cos^2 \theta \, d\omega}{\iint d\omega}.$$

La valeur moyenne de cosinus carré est  $\frac{1}{3}$ , puisque la somme des carrés des trois cosinus directeurs est égale à l'unité, et en moyenne chacun des trois membres a la même valeur.

La proportionnalité entre la susceptibilité paramagnétique et l'inverse de la température prévue par (3.4), constitue la loi de Curie, qui a été proposée par Pierre Curie <sup>(9)</sup> et vérifiée empiriquement pour un grand nombre de substances avant même le travail théorique de Langevin. D'autre part, le diamagnétisme est, selon l'équation (2.1), indépendant de la température, en accord avec l'expérience.

**4. L'absence de magnétisme dans la statistique classique.** — Arrivé à ce point du développement de la théorie on est facilement opti-

(9) P. CURIE, *Ann. de Chim. et Phys.*, t. 5, 1895, p. 289; *Œuvres*, Paris, 1908, p. 232.

miste et l'on conclut que la théorie classique peut expliquer tous les faits importants. Malheureusement, il n'en est pas ainsi. Si l'on applique uniformément la statistique classique à tous les degrés de liberté, on peut démontrer que les susceptibilités paramagnétiques et diamagnétiques se compensent, et toute aimantation disparaît. Ce théorème a été démontré indépendamment par Niels Bohr <sup>(10)</sup>, dans sa thèse de doctorat, et par M<sup>lle</sup> van Leeuwen <sup>(11)</sup>, une étudiante de Lorentz, par une méthode un peu différente. Nous donnerons la démonstration de M<sup>lle</sup> van Leeuwen, qui est très simple. Soient  $q_1, \dots, q_n$  les coordonnées générales d'un système dynamique, et soient  $\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n$  les vitesses correspondantes. Le moment magnétique est une fonction linéaire de ces vitesses, de sorte qu'on peut écrire

$$m = \sum_k a_k \dot{q}_k,$$

les coefficients  $a_k$  dépendant des coordonnées  $q_1, \dots, q_n$ . D'après le théorème fondamental de Boltzmann, le moment magnétique moyen est donné par

$$(4.1) \quad \bar{m} = \frac{\int \dots \int \sum a_k \dot{q}_k e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} dq_1 dq_n dp_1 dp_n}{\int \dots \int e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n},$$

où  $\mathcal{H}$  est la fonction hamiltonienne et  $p_1, \dots, p_n$  sont les quantités de mouvement généralisées.

Considérons un terme caractéristique  $a_k \dot{q}_k$ . En vertu des équations canoniques  $\dot{q}_k = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k}$  de Hamilton, on a pour sa contribution au numérateur de (4.1) :

$$\int \dots \int a_k \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} \right) e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n.$$

L'intégration sur  $p_k$  est immédiate, et donne

$$(4.2) \quad -kT \int \dots \int \left[ a_k e^{-\frac{\mathcal{H}}{kT}} \right]_a^b dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_{k-1} dp_{k+1} \dots dp_n.$$

Les limites  $a$  et  $b$  pour  $p_k$  sont d'ordinaire plus et moins l'infini. De plus, l'énergie est infinie quand  $p_k = \pm \infty$ . Donc, la quantité entre crochets

<sup>(10)</sup> N. BOHR, *Thèse*, Copenhague, 1911.

<sup>(11)</sup> H. J. VAN LEEUWEN, *Thèse*, Leyde, 1919; *J. de Physique*, t. 2, 1921, p. 361.

dans (4.2) s'évanouit. Par conséquent, chaque terme de l'expression (4.1) est nul, et le théorème est démontré.

Dans ces conditions, on se demande comment il se fait que Langevin ait obtenu un résultat différent de zéro. La raison se trouve dans le fait qu'il a appliqué la distribution statistique à certains degrés de liberté, mais pas aux autres. On peut voir comment cela se produit, en étudiant un modèle très simple. Considérons un point matériel de charge  $e$  et de masse  $m$  qui est libre de tourner autour d'un point fixe, mais qui est contraint à toujours rester à une distance constante  $l$  de ce point. Le moment magnétique est  $\left(\frac{e}{2mc}\right)P$ , où  $P$  est le moment de quantité de mouvement, parce que  $\frac{e}{2mc}$  est le rapport classique du moment magnétique au moment de quantité de mouvement. La somme des susceptibilités paramagnétiques et diamagnétiques est donc, selon (3.4) et (2.1),

$$(4.3) \quad \chi = N \left[ \left( \frac{e}{2mc} \right)^2 \frac{P^2}{3kT} - \frac{e^2 l^2}{6mc^2} \right].$$

On obtient la loi de Curie, c'est-à-dire la proportionnalité à l'inverse de la température pour la partie paramagnétique, en regardant  $P$  comme une constante. En fait,  $P$  peut avoir diverses valeurs, et il faut utiliser la moyenne de  $P^2$  dans (4.3). Selon le théorème d'équipartition, la valeur moyenne de  $P^2$  est

$$(4.4) \quad P^2 = 2kT ml^2.$$

Pour démontrer (4.4), on observe que  $ml^2$  est le moment d'inertie, de sorte que l'énergie cinétique  $E$  est  $\frac{P^2}{2ml^2}$  et que, d'après le théorème d'équipartition, la valeur moyenne de  $E$  est  $kT$ , à cause de ces deux degrés de liberté. Avec (4.4), le paramagnétisme devient indépendant de la température et les termes paramagnétiques et diamagnétiques de (4.3) se compensent entièrement.

**5. La théorie quantique du paramagnétisme.** — On voit que, pour obtenir les expressions de Langevin et la loi de Curie, il faut considérer le moment de quantité de mouvement, et en général les dimensions de l'atome, comme ayant des valeurs fixes au lieu d'être représentés par des distributions continues. En effet, cela n'aurait aucun sens d'essayer d'appliquer la statistique de Boltzmann à tous les degrés de liberté d'un

véritable atome de Rutherford, parce que l'énergie potentielle devient infinie négative quand l'électron est infiniment voisin du noyau, et les intégrales divergent. En supposant cependant que les paramètres correspondant à certains degrés de liberté n'ont que des valeurs discrètes, la théorie de Langevin introduit tacitement l'idée d'atome quantifié. En effet, l'existence même des phénomènes magnétiques, en contradiction avec le théorème de M<sup>lle</sup> van Leeuwen, indique que la mécanique atomique est de nature quantique. La découverte de la théorie de Bohr en 1913, a permis de comprendre la raison pour laquelle le moment magnétique est quantifié. Malgré cela, il était encore difficile d'expliquer en détail le comportement des susceptibilités magnétiques, d'après l'ancienne théorie quantique de Bohr. D'après la version 1913 de la théorie quantique, le facteur de proportionnalité dans l'équation (3.4) cessait d'être uniformément  $\frac{1}{3}$  et, pire encore, le facteur dépendait même de la pression, parce que, pour les hautes pressions, la quantification est faible, mais pour les basses pressions, les chocs interatomiques sont moins fréquents, et, par conséquent, la quantification plus forte. Cependant, avec la véritable mécanique quantique, découverte par de Broglie et Schrödinger en 1926, le facteur de proportionnalité redevient  $\frac{1}{3}$ . En outre, grâce à la merveilleuse « stabilité spectroscopique » de la nouvelle mécanique, le facteur de proportionnalité ne dépend pas de la pression.

La nouvelle mécanique a non seulement rétabli le facteur  $\frac{1}{3}$ , mais elle nous a aussi fourni le concept de l'électron tournant, c'est-à-dire le spin électronique, qui est universellement reconnu à l'heure actuelle comme étant le porteur le plus commun du moment magnétique. Dans la théorie mathématique du paramagnétisme, il faut cependant englober dans la susceptibilité les contributions à la fois du moment orbital et du moment associé au spin. Il est bien connu que, pour la partie orbitale, le rapport du moment magnétique au moment de quantité de mouvement est  $\frac{e}{2mc}$ , et que pour le spin le rapport correspondant est  $\frac{e}{mc}$ , c'est-à-dire le double.

Toutefois, en mécanique quantique, la formule de Langevin n'a pas une validité universelle, et ce sont justement les écarts de la loi de Curie

qui nous donnent des renseignements intéressants sur les niveaux atomiques ou moléculaires. Notamment, le critérium <sup>(12)</sup> de validité de l'équation (3.4), c'est-à-dire de la formule de Curie ou de Langevin, est le fait que la séparation  $h\Delta\nu$  des niveaux énergétiques doit être ou bien très grande ou bien très petite par rapport à l'exposant d'équipartition  $kT$ . En termes techniques, les éléments non diagonaux de la matrice du moment magnétique ne doivent pas renfermer des transitions comparables à  $kT$ . Nous omettrons le calcul <sup>(12)</sup> qui n'est pas difficile, mais qui entraîne des considérations un peu délicates de mécanique ondulatoire et d'algèbre des matrices. Des séparations comparables avec  $kT$  peuvent résulter de : (a) la structure ordinaire des multiplets, (b) l'effet Stark cristallin, c'est-à-dire le dédoublement des niveaux énergétiques provoqué par les champs électriques provenant des atomes voisins, et (c) le couplage entre les divers aimants élémentaires. Les vibrations moléculaires donnent couramment des intervalles d'énergie qui sont également comparables avec  $kT$ , mais qui ne sont pas importants pour les calculs magnétiques, parce que le moment magnétique ne participe pas de façon appréciable aux oscillations. Évidemment, de ces trois effets (a), (b), (c), seul (a) se retrouve dans les gaz. Le couplage (c) peut être encore subdivisé en deux catégories, (c<sub>1</sub>) l'interaction d'échange et (c<sub>2</sub>) le couplage magnétique ordinaire entre dipôles.

Lorsque l'interaction (c<sub>1</sub>) est assez grande et de signe convenable, elle donne lieu au phénomène du ferromagnétisme, qui formera l'objet des Chapitres VII et VIII. L'intégrale d'échange variant exponentiellement avec la distance, ce phénomène disparaîtra pratiquement dans les sels de grande dilution magnétique, c'est-à-dire dans les sels où les ions paramagnétiques sont beaucoup moins nombreux que les molécules diamagnétiques, constituées d'habitude par des molécules d'eau. Ces sels dilués seront étudiés dans les Chapitres II-VI. Par conséquent, les forces d'échanges n'y seront pas mentionnées.

L'interaction (c<sub>2</sub>), souvent appelée le couplage dipolaire ou spin-spin, est si faible qu'elle n'est importante que dans le nouveau domaine des très basses températures obtenues par désaimantation adiabatique, ou

---

<sup>(12)</sup> Pour des détails sur ce sujet, voir, par exemple, Chapitres VII, IX et X de *l'Electric and Magnetic Susceptibilities* de l'auteur.

dans la relaxation paramagnétique, que nous étudierons dans les Chapitres V et VI.

C'est le grand mérite de la mécanique quantique de pouvoir, lorsque la loi de Curie est satisfaite, calculer le moment dipolaire  $\mu$ , qui apparaît dans (3.4), au moyen de données spectroscopiques et sans l'aide de mesures magnétiques ou de constantes arbitraires. L'expression correcte de  $\mu^2$  dépend des conditions particulières. Les cas les plus importants sont les suivants [au lieu d'écrire les formules pour  $\mu^2$ , nous donnons les valeurs correspondantes de la susceptibilité  $\chi$  fournies par (3.4)] :

Atomes libres avec  $\frac{h \Delta\nu}{kT} \gg 1$ ,

$$(3.2) \quad \chi = \frac{N \beta^2}{3 k T} [g^2 J(J+1)].$$

Atomes libres avec  $\frac{h \Delta\nu}{kT} \ll 1$ ,

$$(3.3) \quad \chi = \frac{N \beta^2}{3 k T} [L(L+1) + 4S(S+1)].$$

Molécules diatomiques avec  $\frac{h \Delta\nu}{kT} \gg 1$ ,

$$(3.4) \quad \chi = \frac{N \beta^2}{3 k T} (\Lambda + 2\Sigma)^2.$$

Molécules diatomiques avec  $\frac{h \Delta\nu}{kT} \ll 1$ ,

$$(3.5) \quad \chi = \frac{N \beta^2}{3 k T} [\Lambda^2 + 4S(S+1)].$$

Molécules polyatomiques, ainsi que les solides dans lesquels le moment de quantité de mouvement orbital a été bloqué,

$$(3.6) \quad \chi = \frac{4N \beta^2 S(S+1)}{3 k T}.$$

Ici, et partout ailleurs,  $g$  est le facteur de Landé,  $\beta$  est le magnéton de Bohr  $\frac{he}{4\pi mc}$ , et  $S$ ,  $L$ ,  $J$  sont respectivement les nombres quantiques de spin, azimutal et interne. La largeur du multiplet est représentée par  $h \Delta\nu$ . Dans le cas des molécules diatomiques,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$  sont les nombres quantiques qui mesurent respectivement le moment angulaire d'orbite et de spin autour de l'axe moléculaire, exprimés en multiples de l'unité

quantique  $\frac{h}{2\pi}$ . Pour une molécule diatomique dans un état  $\Sigma$ , on a  $\Lambda = 0$ , de façon que (5.5) se réduit à (5.6).

*Démonstration de (5.2).* — Si l'on applique un champ magnétique  $H$ , l'énergie d'un atome libre est

$$W = W_0 - M g \beta H,$$

où  $W_0$  est l'énergie en l'absence de champ, et où  $M$  est la composante du moment de quantité de mouvement dans la direction de  $H$ , mesurée en unités quantiques  $\frac{h}{2\pi}$ .

La composante correspondante du moment magnétique est évidemment  $M g \beta$ . Le nombre quantique  $M$  prend les valeurs  $-J, -J+1, \dots, J-1, J$ . Le moment magnétique total s'obtient en ajoutant les moments des états individuels, affectés de poids statistiques, donnés par le facteur de Boltzmann. La susceptibilité est ainsi :

$$(5.7) \quad \chi = \frac{1}{H} \frac{\sum_{M=-J}^J M g \beta e^{-\frac{(W_0 - M g \beta H)}{kT}}}{\sum_{M=-J}^J e^{-\frac{(W_0 - M g \beta H)}{kT}}}.$$

On peut supprimer le facteur  $e^{-\frac{W_0}{kT}}$ , parce qu'il ne dépend pas de  $M$ , et apparaît également dans le numérateur et le dénominateur. On doit ensuite développer les facteurs exponentiels suivant les puissances de  $H$  sous la forme

$$e^{\frac{M g \beta H}{kT}} = 1 + \left( \frac{M g \beta H}{kT} \right) + \dots$$

Il suffit de retenir le premier terme qui ne s'annule pas. Le dénominateur de (5.7) est  $2J+1$ , parce qu'il y a  $2J+1$  valeurs possibles de  $M$ . Évidemment, on a  $\sum M = 0$ , parce que les valeurs positives et négatives de  $M$  se compensent. En outre, on a

$$\sum_{M=-J}^J M^2 = \frac{1}{3} J(J+1)(2J+1),$$

qui constitue une formule classique donnant la somme des carrés des entiers ou des demi-entiers. Donc (5.2) est démontré. Nous n'essaierons pas de déduire <sup>(12)</sup> les autres formules (5.3) à (5.6) quoique le calcul ne soit pas très difficile. Cependant, nous devons faire remarquer que le facteur 2 ou 4 apparaît parce que le rapport du moment magnétique au moment angulaire est deux fois plus grand pour le spin que pour l'orbite.

**6. Application aux gaz, radicaux libres et vapeurs.** — Étudions d'abord le magnétisme des gaz, parce qu'il est, évidemment, plus simple

que l'aimantation des solides et des liquides. Les gaz paramagnétiques courants sont limités à trois : l'oxygène, l'oxyde azotique et le peroxyde d'azote.

O<sup>2</sup>. — La spectroscopie nous montre que l'oxygène est dans un état <sup>3</sup>Σ et que, par conséquent, il doit suivre la loi de Curie. Ce fait a été vérifié dans un grand intervalle de températures, par un grand nombre d'expérimentateurs, en commençant par Pierre Curie lui-même. La constante de Curie concorde avec la valeur donnée par l'équation (5.6) avec S = 1. Si l'on emploie la susceptibilité molaire au lieu de la susceptibilité par unité de volume, la valeur théorique de la susceptibilité à 293°K est

$$3,39 \times 10^{-3};$$

donnons quelques valeurs expérimentales <sup>(13)</sup> :

|                         |                                  |
|-------------------------|----------------------------------|
| 3,35 × 10 <sup>-3</sup> | (Curie),                         |
| 3,45 × 10 <sup>-3</sup> | (Bauer et Piccard),              |
| 3,31 × 10 <sup>-3</sup> | (Onnes et Oosterhuis),           |
| 3,33 × 10 <sup>-3</sup> | (Soné),                          |
| 3,48 × 10 <sup>-3</sup> | (Wills et Hector),               |
| 3,34 × 10 <sup>-3</sup> | (Lehrer),                        |
| 3,42 × 10 <sup>-3</sup> | (Woltjer, Coppoolse et Wiersma). |

Les écarts ne dépassent pas les erreurs de mesure. Il faut dire cependant qu'un ou deux expérimentateurs trouvent de petites déviations d'avec la loi de Curie aux très hautes ou très basses températures, mais les expériences sont très délicates, et, à notre avis, les résultats ne sont pas certains <sup>(14)</sup>.

NO. — L'oxyde azotique est l'exemple classique d'une molécule gazeuse ayant un multiplet dont la largeur est comparable avec  $kT$ , et présentant, par conséquent, des écarts d'avec la loi de Curie. La spec-

<sup>(13)</sup> P. CURIE, *Ann. Phys. Chim.*, t. 5, 1895 (re-étalonné sur la base de  $0,72 \times 10^{-6}$  au lieu de  $0,79 \times 10^{-6}$ , pour la susceptibilité de 1<sup>g</sup> de H<sub>2</sub>O); BAUER et PICCARD, *J. de Physique*, t. 1, 1920, p. 97; ONNES et OOSTERHUIS, *Leiden Comm.*, t. 134; SONÉ, *Phil. Mag.*, t. 39, 1920, p. 305; WILLS et HECTOR, *Phys. Rev.*, t. 23, 1924, p. 209; E. LEHRER, *Ann. der Physik*, t. 81, 1926, p. 229; WOLTJER, COPPOOLSE et WIERSMA, *Leiden Comm.*, t. 201.

<sup>(14)</sup> Voir WOLTJER, COPPOOLSE et WIERSMA, *loc. cit.*; H. LUES, *Zeits. f. Physik*, t. 98, 1936, p. 537, et aussi les commentaires de l'auteur, p. 267-268 de l'*Electric and Magnetic Susceptibilities*.

troscopie moléculaire <sup>(15)</sup> nous enseigne que la molécule de l'oxyde azotique est dans un état  ${}^2\Pi$  et que la largeur du doublet est  $121 \text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire à peu près  $0,6 kT$  à la température ambiante. La composante du doublet le plus bas est  ${}^2\Pi_{\frac{1}{2}} \left( \Lambda = 1, \Sigma = -\frac{1}{2} \right)$ . Au lieu de donner les valeurs expérimentales de la susceptibilité, nous utiliserons souvent les valeurs empiriques de ce qu'on appelle le nombre effectif des magnétons de Bohr, défini par

$$(6.1) \quad \mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3kT\chi}{N\beta^2}}.$$

Parce que le multiplet n'est pas très grand ou très petit par rapport à  $kT$ , ce nombre doit être intermédiaire entre les valeurs limites 0 et 2 données

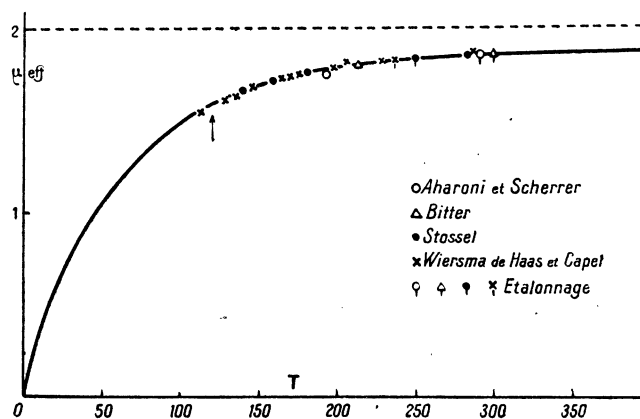


Fig. 1. — Nombre effectif des magnétons de Bohr de l'oxyde d'azote en fonction de la température. Le point d'ébullition de NO est indiqué par la flèche.

respectivement par (5.4) avec  $\Lambda = 1, \Sigma = -\frac{1}{2}$ , et par (5.5) avec  $\Lambda = 1, S = \frac{1}{2}$ . Un examen plus détaillé <sup>(16)</sup> montre que la formule intermédiaire correcte est

$$(6.2) \quad \mu_{\text{eff}} = 2 \sqrt{\frac{1 - e^{-x} + x e^{-x}}{x + x e^{-x}}}, \quad \text{avec} \quad x = \frac{h \Delta\nu}{kT} = \frac{173}{T}.$$

<sup>(15)</sup> JENKINS, BARTON et MULLIKEN, *Phys. Rev.*, t. 30, 1927, p. 150.

<sup>(16)</sup> J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, t. 31, 1928, p. 587.

Les déviations de la loi de Curie prédites par (6.2) ont été vérifiées expérimentalement par quatre observateurs différents <sup>(17)</sup>, qui ont opéré à des températures de plus en plus basses, comme le montre la figure 1. Si la loi de Curie était valable, la courbe serait une ligne droite horizontale parce que le nombre effectif de magnétons de Bohr serait indépendant de la température.

*Molécules polyatomiques.* — Dans les molécules polyatomiques, c'est-à-dire les molécules composées par plus de deux atomes, il n'y a pas de structure de multiplets, pour des raisons que nous expliquerons plus tard dans le paragraphe 14, et qui dépendent de l'effet Jahn-Teller. Par conséquent, dans ces molécules, la loi de Curie doit être suivie avec une constante de Curie qui s'accorde avec la formule de « spin seul ». Une exception se présente s'il y a une polymérisation qui dépend de la température, mais alors il n'est plus question d'une molécule simple.

*NO<sup>2</sup>.* — Le seul gaz polyatomique paramagnétique que l'on ait étudié est le peroxyde d'azote, dont la susceptibilité doit être donnée par (5.6) avec  $S = \frac{1}{2}$ . D'anciennes expériences japonaises <sup>(18)</sup> ont contredit cette prévision, l'écart étant exprimé par un facteur d'environ 6. Cependant, des mesures plus récentes et soignées, faites par Havens <sup>(19)</sup> sont en accord complet avec la théorie. Havens trouve une susceptibilité qui s'écarte de la valeur théorique de 4 pour 100 seulement, c'est-à-dire moins que l'erreur expérimentale. La constante d'équilibre de la réaction  $2\text{NO}^2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  dépend de la pression. Les observations de Havens sur les variations de l'aimantation en fonction de la pression, nous donnent une confirmation de la formule de Verhoek et Daniels <sup>(20)</sup> pour la constante d'équilibre de cette réaction, ainsi qu'une détermination du coefficient d'aimantation de la molécule diamagnétique  $\text{N}_2\text{O}_4$  qui intervient comme un effet de second ordre.

*Les radicaux libres.* — La présence d'un nombre impair d'électrons est une condition suffisante, quoique non nécessaire, pour qu'une molécule

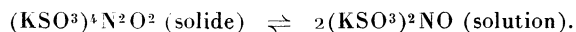
<sup>(17)</sup> F. BITTER, *Proc. Nat. Acad.*, t. 15, 1929, p. 632; AHARONI et SCHERRER, *Zeits. f. Physik*, t. 58, 1929, p. 749; STOSSEL, *Ann. der Physik*, t. 10, 1931, p. 393; WIERSMA, DE HAAS et CAPEL, *Leiden Comm.*, t. 212 b.

<sup>(18)</sup> T. SONÉ, *Tohoku Univ. Sci., Reports*, t. 11, 1922, p. 139.

<sup>(19)</sup> G. C. HAVENS, *Phys. Rev.*, t. 41, 1932, p. 337.

<sup>(20)</sup> VERHOEK et DANIELS, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 53, 1931, p. 1250.

soit paramagnétique; en effet, une molécule impaire possède un nombre quantique de spin demi-entier, qui ne peut donc pas s'évanouir (l'oxygène est l'exemple classique d'une molécule à la fois paire et paramagnétique). Dans certaines réactions chimiques, on a soupçonné l'existence de certains radicaux libres caractérisés par un nombre impair d'électrons. Des expériences magnétiques ont été employées pour vérifier cette hypothèse, par opposition avec celle de la polymérisation en molécules diamagnétiques paires. De cette façon, on a démontré la réalité des radicaux libres <sup>(21)</sup>. La susceptibilité d'une telle molécule doit être donnée en première approximation, par (5.6) avec  $S = \frac{1}{2}$ . Par exemple, Asmussen a montré que le sel jaune, de formule empirique  $(\text{KSO}_3)^4\text{N}^2\text{O}^2$ , obtenu au moyen de l'oxydation alcaline de l'acide hydroxylamine disulphonique n'est que très faiblement paramagnétique dans l'état solide, tandis que la solution aqueuse bleue donne, à 10 pour 100 près, le paramagnétisme théorique. On attribue ce fait à la transformation



A vrai dire, les coefficients d'aimantation des radicaux libres sont mesurés en solution, mais ils ont été traités dans le présent chapitre ensemble avec les gaz, parce que les expériences correspondantes ne sont pas assez exactes pour nous renseigner sur les forces interatomiques, tout en donnant néanmoins une bonne confirmation de la théorie des molécules impaires libres.

Nous pouvons noter en passant que le NO solide a un paramagnétisme inférieur à un centième de la valeur caractéristique des molécules libres; cela montre qu'à l'état solide NO se polymérise en complexes non magnétiques <sup>(22)</sup>. Il faut remarquer que les curieux « centres colorés » trouvés dans certains solides excités photoélectriquement, possèdent un paramagnétisme qui correspond *grosso modo* à (5.6) avec  $S = \frac{1}{2}$ . Les porteurs colorés seraient donc des ions ou des radicaux libres avec un nombre impair d'électrons <sup>(23)</sup>.

<sup>(21)</sup> N. W. TAYLOR, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 48, 1926, p. 854; ASMUSSEN, *Zeits. An. Chem.*, t. 212, 1933, p. 317; S. SUGDEN, *Faraday Soc.*, t. 30, 1934, p. 18; H. KATZ, *Zeits. f. Physik*, t. 87, 1934, p. 238; FARQUHARSON, GOODEVE et RICHARDSON, *Faraday Soc.* t. 32, 1936, p. 790; F. S. ALLEN et S. SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 440; RUMPF et TROMBE, *C. R. Acad. Sc.*, 1938, p. 671.

<sup>(22)</sup> E. LIUS, *Hell. Phys. Acta*, t. 8, 1935, p. 247.

<sup>(23)</sup> P. JENSEN, *Ann. der Physik*, t. 34, 1939, p. 161.

*Vapeurs.* — A cause des basses pressions, il est beaucoup plus difficile de mesurer les susceptibilités des vapeurs que celles des gaz, et c'est pour cette raison que les expériences n'ont été réalisées que sur un petit nombre de vapeurs. Cela constitue toutefois un champ précieux pour les recherches futures. Gerlach <sup>(24)</sup> a mesuré la susceptibilité de la vapeur du potassium entre 600 et 800°K et a trouvé une valeur de la constante de Curie en accord, à 2 pour 100 près, avec la formule théorique pour des atomes dans l'état  $^2S$ , la précision expérimentale n'étant cependant estimée qu'à 10 pour 100. Incidemment, cette concordance montre que, pour ces conditions expérimentales, la concentration de molécules  $K_2$  diamagnétiques est négligeable et que la vapeur est effectivement monoatomique, comme le montre d'ailleurs le calcul théorique de la dissociation. D'un autre côté, la polymérisation en molécules paires et donc diamagnétiques, n'est pas négligeable pour les vapeurs du lithium et du sodium, et Lewis <sup>(25)</sup> a utilisé l'effet magnétique Stern-Gerlach pour déterminer l'énergie de dissociation.

Quelques mesures intéressantes ont été faites par Néel <sup>(26)</sup> et par Lallemand <sup>(27)</sup> respectivement sur les susceptibilités des vapeurs de S et  $FeCl^3$ . Tous les deux trouvent des moments considérablement inférieurs aux valeurs théoriques données par (5.6) avec  $S=1$  et  $S=\frac{5}{2}$  respectivement pour S et  $Fe^{+++}$ . Ce genre d'expériences est extrêmement compliqué, et il est difficile de savoir si l'existence des écarts constitue un problème pour la théorie magnétique ou doit être attribuée à l'insuffisance des formules des chimistes pour exprimer le pourcentage de polymérisation en molécules  $S^2$ ,  $S^6$ ,  $S^8$  ou en molécules  $Fe^2Cl^6$ .

<sup>(24)</sup> W. GERLACH, *Atti del Congresso Internazionale dei Fisica*, t. 1, 1927, p. 119.

<sup>(25)</sup> L. C. LEWIS, *Zeits. f. Physik*, t. 69, 1931, p. 786.

<sup>(26)</sup> M. L. NÉEL, *C. R. Acad. Sc.*, t. 194, 1932, p. 2035.

<sup>(27)</sup> A. LALLEMAND, *Annales de Physique*, t. 3, 1935, p. 97.

## CHAPITRE II.

## LES SELS DES TERRES RARES A LA TEMPÉRATURE AMBIANTE.

7. **La nécessité des couches internes incomplètes.** — Nous avons vu qu'il n'existe qu'un nombre limité de gaz et de vapeurs paramagnétiques. Par conséquent, afin de trouver une base de vérification plus large pour la théorie des atomes libres, nous essayerons d'appliquer cette dernière aux solides. Ceux-ci sont préférables aux solutions ou aux liquides, parce qu'un solide cristallin a une disposition uniforme des atomes, et, par conséquent, des champs locaux plus symétriques et plus constants que les liquides. La plupart des solides sont uniquement diamagnétiques, puisque les configurations stables sont constituées d'habitude par des couches fermées. Par exemple, les atomes libres de K et de Cl sont tous les deux paramagnétiques, ayant respectivement des configurations  $^2S$  et  $^2P$ , tandis que le KCl solide a la structure ionique  $K^+Cl^-$  dans laquelle les ions sont du type  $^1S$ , et isoélectroniques avec les gaz rares. Afin d'obtenir des solides notablement paramagnétiques, il faut avoir des couches internes incomplètes qui ne soient pas dénuées d'électrons dans les composés solides par des liaisons de valence. Évidemment, seuls les sels des groupes du fer, du palladium, du platine et des terres rares, remplissent cette condition. Comme Niels Bohr le dit d'une manière si vivante : « En somme, un examen des propriétés magnétiques des éléments, dans les périodes longues, nous donne une idée frappante de la manière dont une blessure dans la structure interne ordinairement symétrique d'un atome se développe d'abord et se guérit ensuite, quand nous passons d'un élément à un autre ». Dans le présent Mémoire, nous ne traiterons pas des sels de palladium et de platine, puisqu'il n'y a eu que très peu de progrès théoriques dans ce domaine. Leurs susceptibilités s'accordent quelquefois, mais pas toujours <sup>(28)</sup>, avec la formule du spin seul (§.6).

<sup>(28)</sup> Voir par exemple, p. 311 de l'*Electric and Magnetic Susceptibilities* de l'auteur.

Il n'y a pas à s'étonner si la théorie des gaz ne suffit pas ordinairement pour les solides, parce que sans doute les atomes de ces derniers sont loin d'être libres. Le cas, par excellence, pour l'application de la théorie des gaz aux solides, est fourni par les terres rares. Ici, le magnétisme vient des couches intérieures incomplètes  $4f$  qui sont bien abritées des perturbations extérieures par le groupe fermé environnant  $5s^2$  et  $5p^6$ . Ce dernier subsiste même lorsque les électrons de valence  $6s$  et  $6p$  sont enlevés. D'autre part, dans les sels de fer, les électrons  $3d$ , responsables du magnétisme, deviennent extérieurs une fois l'atome dépouillé, par des liaisons ioniques, de ces électrons  $4s$  et  $4p$ . Même dans les terres rares, on ne peut pas négliger l'effet perturbateur du champ cristallin à basse température, mais, en première approximation, la théorie relative aux atomes libres s'applique très bien à des températures ordinaires. Le critérium, pour que l'on puisse traiter l'atome comme libre, est que le travail nécessaire pour renverser l'aimant dans le champ cristallin soit petit par rapport à  $kT$ . Par conséquent, les écarts de la théorie des gaz sont toujours plus grands à basse température.

**8. La théorie de Hund.** — Les états fondamentaux des diverses terres rares peuvent être déterminés au moyen de la règle de Hund, d'après laquelle le niveau le plus profond d'une configuration est celui de la multiplicité maxima permise par le principe d'exclusion de Pauli, et ayant le plus grand nombre quantique azimutal  $L$ , compatible avec cette multiplicité. Ce fut un grand triomphe de la mécanique quantique lorsque Hund <sup>(29)</sup> démontra en 1925 que, de cette façon, il pouvait calculer le nombre effectif des magnétons de toutes les terres rares, sans avoir recours à des constantes indéterminées. Ainsi qu'il est indiqué dans la figure 2, Hund obtint de cette façon un accord frappant avec l'expérience, sauf dans les cas du samarium et de l'euporium. M<sup>lle</sup> Frank <sup>(30)</sup> prouva que le désaccord, en ce qui concerne ces deux ions particuliers, était dû à ce que Hund utilisait la formule (5.2), et que, par conséquent, il supposait le multiplet très large comparé avec  $kT$ . En réalité, la théorie spectroscopique nous enseigne que cette condition n'est pas remplie par le samarium et l'euporium, quoiqu'elle soit

<sup>(29)</sup> F. HUND, *Zeits. f. Physik*, t. 33, 1925, p. 855.

<sup>(30)</sup> A. FRANK, *Phys. Rev.*, t. 39, 1932, p. 119.

une approximation suffisante pour les autres terres rares. La situation est illustrée par la figure 3. Comme le montre celle-ci, le terbium, par

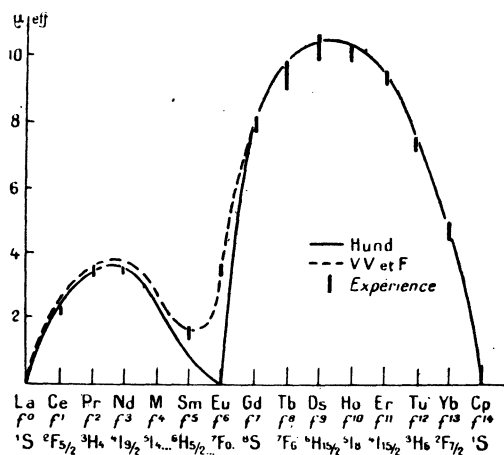


Fig. 2.

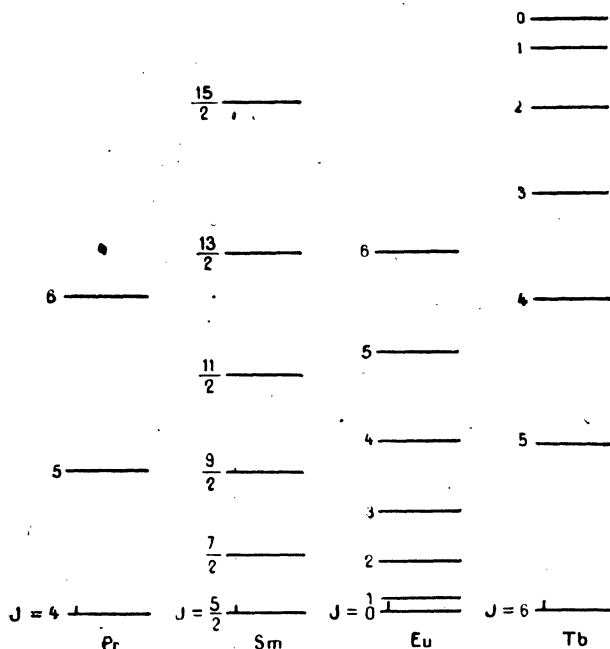


Fig. 3.

exemple, a la même multiplicité et le même nombre quantique azimutal que l'euprium, mais le multiplet est renversé et les intervalles entre les

états occupés à des températures ordinaires sont très grands par rapport à  $kT$ .

9. **Les cas exceptionnels de l'euporium et du samarium.** — Les considérations précédentes montrent que, pour l'euporium et le samarium, on doit faire appel à des calculs spéciaux qui tiennent compte de la largeur finie du multiplet. Pour un tel calcul, il est nécessaire de connaître les énergies des états stationnaires à l'approximation du second ordre dans le champ  $H$ . Si l'énergie d'un état donné est

$$W = W_0 + H W_1 + H^2 W_2 + \dots,$$

le moment magnétique moyen qui lui correspond <sup>(31)</sup> sera

$$(9.1) \quad m = - \frac{\partial W}{\partial H} = - W_1 - 2 H W_2.$$

Le moment magnétique total s'obtient en ajoutant les moments des états individuels, affectés de poids statistiques, donnés par le facteur de Boltzmann. La susceptibilité est ainsi

$$\chi = - \frac{N}{H} \frac{\sum \left( \frac{\partial W}{\partial H} \right) e^{-\frac{W}{kT}}}{\sum e^{-\frac{W}{kT}}}.$$

On doit ensuite développer les facteurs exponentiels suivant les puissances de  $H$  sous la forme

$$e^{-\frac{W}{kT}} = e^{-\frac{W_0}{kT}} \left[ 1 - \left( \frac{W_1}{kT} \right) + \dots \right].$$

On peut ainsi admettre, sans diminuer la généralité, que

$$(9.2) \quad \sum W_1 e^{-\frac{W_0}{kT}} = 0,$$

parce que, sans cela il existerait une aimantation permanente en l'absence de tout champ magnétique, ce qui est en nette contradiction avec l'expérience dans les milieux suffisamment raréfiés. On trouve

---

<sup>(31)</sup> Pour une démonstration de (9.1), voir p. 21 et 143-146 de l'*Electric and Magnetic Susceptibilities* de l'auteur.

ainsi, en laissant de côté les phénomènes de saturation et en ne conservant que la partie de la susceptibilité indépendante de l'intensité du champ

$$(9.3) \quad \chi = \frac{N \sum \left[ \left( \frac{W_1^2}{kT} \right) - 2 W_2 \right] e^{-\frac{W_0}{kT}}}{\sum e^{-\frac{W_0}{kT}}}.$$

Il est important de noter, à propos de la formule (9.3) que  $W_1$  ne figure que par son carré, de sorte qu'il est tout à fait possible à l'effet Zeeman de second ordre, mesuré par  $W_2$ , de jouer un rôle aussi important que celui de premier ordre.

Un calcul explicite de mécanique quantique, que nous omettrons parce qu'il est un peu long, montre que les valeurs spécifiques de  $W_1$ ,  $W_2$ , pour les atomes avec couplage ordinaire de Russell-Saunders, sont telles que la formule (9.3) devient

$$(9.4) \quad \chi = \frac{N \sum_J \left\{ \left[ g_J^2 \beta^2 \frac{J(J+1)}{3kT} \right] + \alpha_J \right\} (2J+1) e^{-\frac{W_J}{kT}}}{\sum_J (2J+1) e^{-\frac{W_J}{kT}}}$$

avec

$$g_J = 1 + \frac{S(S+1) + J(J+1) - L(L+1)}{2J(J+1)},$$

$$\alpha_J = \frac{\beta^2}{6(2J+1)} \left[ \frac{F(J+1)}{W_{J+1} - W_J} - \frac{F(J)}{W_J - W_{J-1}} \right],$$

$$F(J) = \frac{1}{J} [(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (S-L)^2].$$

Pour la plupart des atomes paramagnétiques, la plus grande partie de la susceptibilité vient du premier membre, mais, pour les ions du samarium et de l'euporium, le second terme  $\alpha_J$  est plus important que le premier. C'est pour avoir négligé ce second terme que les calculs anciens des autres auteurs ne s'accordaient pas avec l'expérience.

Lorsque les calculs sont faits correctement, c'est-à-dire avec (9.4), l'accord avec l'expérience est complet pour le samarium et l'euporium, ainsi qu'il est indiqué en V. V. et F. dans la figure 2.

Étant donné que le samarium et l'euporium sont les deux seules terres rares ayant des intervalles de multiplets comparables à  $kT$ , on doit s'attendre à ce qu'elles présentent, seules, des déviations de la loi

de Curie à des températures voisines de la température ambiante. Ce fait a été confirmé expérimentalement. Toutes les terres rares, sauf le samarium et l'euporium, dont on a étudié la dépendance de la

température font ressortir des coefficients de température  $-\frac{\left(\frac{d\chi}{dT}\right)}{\chi}$  voisins de  $\frac{1}{293}$  à 293°K <sup>(32)</sup>. Au contraire, pour le samarium et l'euporium, les valeurs observées sont respectivement  $\frac{1}{1600}$  et  $\frac{1}{520}$ , en accord avec les calculs qui donnent approximativement  $\frac{1}{1500}$  et  $\frac{1}{540}$  <sup>(33)</sup>.

Le cas du samarium est particulièrement intéressant parce que la théorie indique que sa susceptibilité devrait présenter un minimum autour de 400°K et, en effet, elle croît lorsque la température dépasse cette valeur. Cette allure exceptionnelle, indiquée dans la figure 4, a été mise en évidence par le beau travail expérimental de Cabrera et Dupérier <sup>(34)</sup>, <sup>(35)</sup>. Le désaccord avec les mesures de Freed <sup>(36)</sup> est dû au fait qu'à de basses températures nous ne pouvons plus considérer l'atome comme libre. Dans le paragraphe 13, nous verrons que ce désaccord disparaît, quand on tient compte de l'influence de l'effet Stark cristallin.

Il faut bien remarquer que dans la figure 4, on a représenté la susceptibilité et non le nombre effectif de magnétons de Bohr, de sorte que la courbe continuerait à descendre si la loi de Curie était suivie. Dans le cas du samarium et de l'euporium, les largeurs des multiplets nécessaires aux calculs ne sont pas directement accessibles

<sup>(32)</sup> Pour références, voir p. 252 de Van Vleck, *loc. cit.* <sup>(31)</sup>.

<sup>(33)</sup> Si l'on emploie comme nombre d'écran 34 plutôt que 33, les coefficients pour Sm et Eu deviennent  $\frac{1}{2525}$  et  $\frac{1}{525}$ .

<sup>(34)</sup> CABRERA et DUPÉRIER, *C. R. Acad. Sc.*, 188, 1929, p. 1640; W. SUCKSMITH, *Phil. Mag.*, t. 14, 1932, p. 1115 et aussi particulièrement, CABRERA, *C. R. Acad. Sc.*, t. 207, 1939, p. 1077.

<sup>(35)</sup> Plus précisément, selon une publication récente de Cabrera, (*C. R. Acad. Sc.*, t. 209, 1939, p. 1077) le minimum de  $\chi$  se produit à approximativement 330°K, ce qui conduit à  $\sigma = 35,1$  au lieu d'environ 33 ou 34. On ne doit cependant pas s'inquiéter de ce désaccord, puisque les calculs de M<sup>lle</sup> Frank <sup>(30)</sup> sur la position du minimum ne concernent que l'ion libre. La courbe théorique est très aplatie dans le voisinage du minimum, et ainsi ce dernier est très sensible aux corrections dues aux forces inter-atomiques dans l'état solide, lesquelles, on peut le démontrer, tendent à le déplacer vers des températures plus basses.

<sup>(36)</sup> S. FREED, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 52, 1930, p. 2702.

jusqu'à présent, puisque les données spectroscopiques manquent. Aussi, a-t-on supposé valable la *règle des intervalles* de Landé<sup>(37)</sup>. Selon Landé, les composantes du multiplet sont donnés par la formule

$$(9.5) \quad W_J = C + \frac{1}{2} A J(J+1),$$

où  $C$  ne dépend pas du nombre quantique interne  $J$ . Pour déterminer la constante spin-orbite  $A$ , il était nécessaire d'utiliser la théorie de

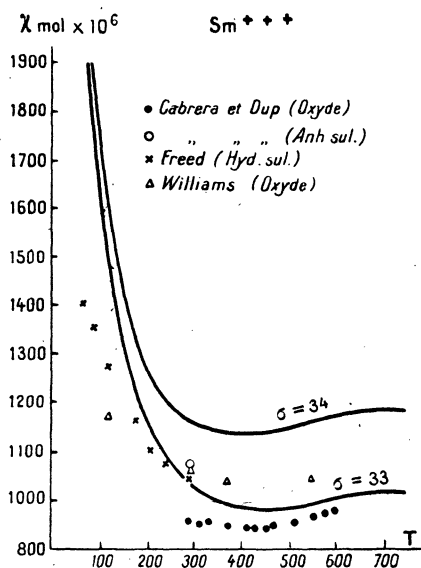


Fig. 4.

Goudsmit<sup>(38)</sup> qui, pour le cas particulier du niveau fondamental (maximum  $S, L$ ), fournit l'expression<sup>(39)</sup>

$$(9.6) \quad A = \pm \frac{16 \pi^4 m e^8 (Z - \sigma)^4}{2 S c^2 h^4 n^3 l(l+1)(2l+1)},$$

où  $S$  est le nombre quantique de spin,  $Z$  est la charge du noyau et  $\sigma$  est une constante d'écran. Pour notre cas, où il s'agit d'électrons  $4f$ , on a

<sup>(37)</sup> A. LANDÉ, *Zeits. f. Physik*, t. 15, 1923, p. 183.

<sup>(38)</sup> S. GOUDSMIT, *Phys. Rev.*, t. 31, 1928, p. 946.

<sup>(39)</sup> J. H. VAN VLECK, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, p. 237.

évidemment  $n = 4$ ,  $l = 3$ . Le signe dans (9.6) est positif ou négatif, selon que le multiplet est normal ou retourné.

L'extrapolation, à partir des données fournies par les rayons X, indique que la constante d'écran  $\sigma$  est comprise entre 30 et 38. Les mesures magnétiques elles-mêmes restreignent considérablement cet intervalle et montrent que  $\sigma$  est voisin de 33 ou 34; en effet, la figure 4 montre que la susceptibilité est très sensible à la valeur du nombre d'écran. A notre avis, ce procédé offre toutes garanties, mais il a été parfois mis en question. Des mesures spectroscopiques directes sur la configuration  $4f^6 6s^2$  du Sm récemment entreprises par Albertson (États-Unis) <sup>(40)</sup> montrent, sans aucun doute possible, que les largeurs supposées des multiplets étaient essentiellement correctes. On constate notamment que, les électrons  $6s$  sont si loin extérieurement des orbites  $4f$ , que le couplage orbite-spin de la configuration  $4f^6$  du  $\text{Sm}^{++}$  ne peut pas offrir de différence appréciable avec le cas du Sm neutre. Dans les mesures magnétiques, on a besoin de la largeur du multiplet de la configuration  $4f^6$  de  $\text{Eu}^{+++}$ , plutôt que de la largeur de la configuration  $4f^6$  du  $\text{Sm}^{++}$ , mais l'extrapolation est petite, ici, et peut être obtenue avec une exactitude suffisante par la loi  $\frac{(Z - \sigma + 1)^4}{(Z - \sigma)^4}$ , où  $Z - \sigma$  est grand et  $\sigma$ , par conséquent, n'a pas du tout besoin d'être connu avec précision. Ainsi nous faisons correspondre aux niveaux trouvés par Albertson à 0,293, 812, 1489  $\text{cm}^{-1}$  pour le  $\text{Sm}^{++}$ , les niveaux 0,335, 930, 1705  $\text{cm}^{-1}$  pour l' $\text{Eu}^{+++}$  (si la règle des intervalles était suivie, les troisième et quatrième niveaux dans l' $\text{Eu}^{+++}$  deviendraient 1005, 2010  $\text{cm}^{-1}$ , en supposant corrects les deux premiers). Avec les nouvelles valeurs, le calcul de M<sup>lle</sup> Frank pour l' $\text{Eu}^{+++}$  est légèrement modifié quant aux derniers chiffres décimaux, mais l'accord avec l'expérience reste satisfaisant, ainsi qu'il est indiqué dans le Tableau I.

Les anciennes valeurs théoriques calculées à l'aide de la règle des intervalles sont indiquées dans les deux dernières lignes afin d'établir une comparaison. Il est satisfaisant de remarquer que la largeur des multiplets que donne la spectroscopie, est précisément de l'ordre de

---

<sup>(40)</sup> W. ALBERTSON, *Phys. Rev.*, t. 47, 1935, p. 370. Une décomposition 335  $\text{cm}^{-1}$  entre les deux niveaux les plus bas de  $\text{Eu SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  a aussi été obtenue par Gobrecht dans ses études spectroscopiques sur l'état solide (*Ann. der Physik*, t. 28, 1937, p. 673).

grandeur nécessaire, pour interpréter convenablement la variation thermique de l'aimantation.

TABLEAU I. — *Nombre de magnétons de Bohr observés et calculés pour  $\text{Eu}^{+++}$  à diverses températures.*

| T (° K).....                                                      | 0. | 83.  | 153. | 223. | 293. | 358. |
|-------------------------------------------------------------------|----|------|------|------|------|------|
| $\mu_{\text{eff.}}$ (obs.) <sup>(41)</sup> .....                  | 0  | 2,06 | 2,73 | 3,14 | 3,41 | 3,58 |
| $\mu_{\text{eff.}}$ [calc. d'après Albertson <sup>(46)</sup> ]... | 0  | 2,03 | 2,72 | 3,09 | 3,34 | 3,49 |
| $\mu_{\text{eff.}}$ (cal. $\sigma = 33$ ).....                    | 0  | 2,18 | 2,82 | 3,19 | 3,40 | 3,54 |
| $\mu_{\text{eff.}}$ (cal. $\sigma = 34$ ).....                    | 0  | 2,32 | 2,94 | 3,29 | 3,51 | 3,64 |

Toute la discussion précédente sur les terres rares concerne les ions trivalents, qui sont le type des liaisons ordinaires. Remarquons toutefois qu'il a été possible de préparer de l'euporium divalent et que Selwood en a mesuré la susceptibilité jusqu'aux températures de l'air liquide. Son aimantation s'accorde à 1 % près avec celle de  $\text{Gd}^{++}$  et obéit également à la loi de Curie (il se peut cependant qu'il ait un delta de Weiss de 4°). Cela se comprend aisément, puisque  $\text{Eu}^{+++}$  a la même configuration que  $\text{Gd}^{+++}$ . Selwood trouve aussi que  $\text{Sm}^{++}$  a des propriétés magnétiques semblables à celles du  $\text{E}^{+++}$ , ce qui n'est pas surprenant.

10. L'effet gyromagnétique. — En dehors des mesures de susceptibilité que nous avons étudiées, la théorie magnétique trouve également une confirmation expérimentale dans les résultats des mesures concernant l'effet gyromagnétique, c'est-à-dire la rotation par aimantation, ou dans l'effet inverse. Pour aimanter une substance, il faut renverser les aimants élémentaires et par conséquent changer la direction du moment angulaire de l'atome. Mais, puisque le moment angulaire est conservé, et puisque le moment angulaire communiqué par le champ électromagnétique est négligeable (de l'ordre du diamagnétisme associé à la précession de Larmor), un tel changement n'est possible que si l'échan-

(41) P. W. SELWOOD, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 55, 1933, p. 4861; t. 56, 1934, p. 2392. Les valeurs absolues de la susceptibilité de l'Eu publiées par Selwood sont peut-être un peu trop basses. Cabrera et Dupérier, par exemple, trouvent à 293°K un nombre de magnétons égal à 3,61 plutôt qu'à 3,41. En tout cas, la détermination des susceptibilités absolues dans les terres rares est très sensible à l'effet des impuretés; voir, en particulier, CABRERA, *loc. cit.* <sup>(35)</sup>, ainsi que *Journ. de Phys.*, 9, 1938, p. 209; *C. R. Acad. Sc.*, t. 205, 1937, p. 400.

tillon entier acquiert un moment angulaire de sens opposé, donc une rotation que l'on peut observer. Comme le montre le tableau II, les mesures faites par Sucksmith <sup>(42)</sup> sur le rapport gyromagnétique, c'est-à-dire le rapport de l'intensité d'aimantation au moment angulaire, s'accordent avec la théorie dans la limite des erreurs d'expérience.

TABLEAU II. — *Rapports gyromagnétiques, mesurés en multiples de la valeur classique  $\frac{e}{2mc}$ .*

|                                      | Théorie. | Expérience. |
|--------------------------------------|----------|-------------|
| Gd <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ..... | 2,00     | 2,11        |
| Nd <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ..... | 0,75     | 0,77        |
| Dy <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ..... | 1,33     | 1,37        |
| Eu <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ..... | 8,0      | > 4,2       |

De telles expériences sur la rotation par aimantation dans les corps paramagnétiques sont très délicates, beaucoup plus difficiles que les expériences sur les substances ferromagnétiques, parce que l'effet est beaucoup plus petit. Il est nécessaire d'employer un galvanomètre très sensible, et de ne l'employer que pendant la nuit, en l'absence de tramways qui donnent de légères perturbations aux bâtiments. Le cas de l'euporium est particulièrement intéressant, parce qu'il faut inclure dans le calcul les termes Zeeman du deuxième ordre. La formule donnant le rapport gyromagnétique G est <sup>(43)</sup> :

$$(10.1) \quad G = \frac{3kT\chi \sum_J (2J+1) e^{-\frac{w_J}{kT}}}{N\beta \left(\frac{h}{2\pi}\right) \sum_J g_J J(J+1) (2J+1) e^{-\frac{w_J}{kT}}},$$

où  $\chi$  est donné par (9.4). Les résultats expérimentaux sur Eu<sup>2</sup>O<sup>3</sup> sont purement qualitatifs parce que le moment est trop petit. Néanmoins, ils s'accordent clairement avec la valeur correcte 8,0 fournie par (9.4) et (10.1), et ne sont pas en accord avec la valeur 1,5 qu'on obtiendrait par des calculs simplistes ne retenant que les termes qui proviennent de l'effet Zeeman du premier ordre, et omettant ceux du deuxième membre  $\alpha_J$  de (9.4).

<sup>(42)</sup> W. SUCKSMITH, *Proc. Roy. Soc.*, t. 135, 1932, p. 276.

<sup>(43)</sup> Voir p. 256, de VAN VLECK, *loc. cit.* <sup>(31)</sup>

## CHAPITRE III.

## LES SELS DES TERRES RARES A BASSE TEMPÉRATURE.

11. **Le comportement gazeux du  $Gd^{+++}$  et  $Eu^{+++}$  à basse température.** — Dans le Chapitre précédent, nous avons vu que la théorie relativement simple des atomes libres s'applique à peu près rigoureusement aux sels des terres rares à la température ambiante, et qu'il reste peu de problèmes à résoudre. Une situation semblable n'est pas admissible cependant à basse température. Les calculs deviennent à la fois plus compliqués et plus intéressants, car il faut tenir compte du champ cristallin qui donne lieu à des dédoublements par effet Stark.

Dans les terres rares, contrairement au groupe du fer, l'effet Stark cristallin est petit, comparé à la largeur ordinaire du multiplet, et incapable de briser le couplage orbite-spin, de façon que le nombre quantique  $J$  conserve sa signification. Bethe a développé au moyen de la théorie générale des groupes, l'étude des propriétés d'une famille de sous-états de même  $J$ , c'est-à-dire des états de différentes orientations<sup>(44)</sup>. Sans aucun doute, on peut ainsi expliquer qualitativement les déviations de la loi de Curie à basse température, quoiqu'il existe encore beaucoup d'incertitude quant à la nature quantitative précise du champ cristallin particulier qui doit être employé pour chaque sel.

*$Gd^2(SO_4) \cdot 8H^2O$ . Saturation paramagnétique.* — De toutes les terres rares, le gadolinium est celui qui se conduit le plus simplement, puisqu'il est dans un état  $^8S$ , et par conséquent ne possède pas de moment orbital ou d'asymétrie sur lesquels agirait le champ cristallin. Par conséquent, les huit sous-niveaux de l'état  $^8S$  sont à peine décomposés par ce champ et les propriétés sont, en effet, semblables à celles des gaz : aussi bien au point de vue théorique qu'au point de vue expérimental, la loi de Curie est satisfaite jusqu'à la température de

---

(44) H. BETHE, *Ann. der Physik*, t. 3, 1929, p. 1929.

l'hélium liquide. A vrai dire, dans la nouvelle région des basses températures accessible par désaimantation adiabatique, apparaissent des écarts de la loi de Curie, ainsi qu'un petit dédoublement Stark de l'ordre de  $1,0 \text{ cm}^{-1}$  que nous étudierons dans le paragraphe 20, mais tout cela ne semble pas avoir d'importance aux températures de l'hélium liquide <sup>(45)</sup>. Non seulement la loi de Curie est suivie, mais la manière dont on s'approche de la saturation correspond exactement à la valeur calculée pour des ions libres. Dans des champs forts, où (3.3) ne se réduit plus à (3.4), l'expression de Langevin (3.3) est remplacée, en mécanique quantique, par l'expression <sup>(46)</sup>

$$(11.1) \quad M = NJg\beta B_J\left(\frac{Jg\beta H}{kT}\right),$$

dans laquelle  $B_J$  est la « fonction de Brillouin »

$$(11.2) \quad B_J(y) = \sum_{x=-J}^{+J} \frac{x e^{-\frac{xy}{J}}}{e^{-\frac{xy}{J}}} = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2Jy+J}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J}.$$

Dans le cas du gadolinium, nous devons employer (11.1) avec  $g = 2$ ,  $J = S = \frac{7}{2}$ . Comme le montre la figure 5, les mesures de Leyde <sup>(47)</sup>, faites à  $T = 1,3^\circ \text{K}$ , indiquent d'une façon définitive que le mode dont on approche la saturation est mieux représenté par la formule de Brillouin (11.1) que par celle de Langevin, bien que la différence entre les deux ne soit pas grande. Il faut souligner que nous avons affaire ici à la saturation paramagnétique qui ne doit pas être confondue avec la saturation ferromagnétique. La première est beaucoup plus difficile à obtenir parce que la seule manière de mettre en évidence les écarts d'avec la proportionnalité de l'aimantation au champ magnétique, pour un corps paramagnétique, est l'emploi simultané de très basses températures et de champs magnétiques très intenses.

<sup>(45)</sup> La décomposition finale du niveau  $^8S$  de  $\text{Gd}^{++}$  est aussi mise en évidence par les nouvelles mesures de Krishnan et Banerjee, sur l'anisotropie de  $\text{Gd}^{++}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  à  $98-303^\circ \text{K}$ , *Phys., Rev.*, t. 59, 1941, p. 770. Les mesures antérieures de Krishnan, Mookherji et Bose donnaient une décomposition beaucoup trop grande (voir Lewis, *Phys., Rev.*, t. 51, 1940, p. 1088.)

<sup>(46)</sup> L. BRILLOUIN, *Journ. de Phys.*, t. 8, 1927, p. 74.

<sup>(47)</sup> WOLTJER et ONNES, *Leiden Comm.*, t. 167b, 167c.

$Eu^2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ . — De même que le  $Gd^{+++}$ , l'ion  $Eu^{+++}$  se comporte comme libre à basse température, mais pour une raison différente. Comme le montre le Tableau I, les mesures faites par Selwood, sur le sulfate octohydraté d'europium, donnent des nombres effectifs de magnétons de Bohr, qui ne sont pas inférieurs à ceux calculés pour les ions libres, même à la température de l'air liquide. Il en résulte que, pour la raison ci-après, le champ cristallin n'intervient presque pas dans

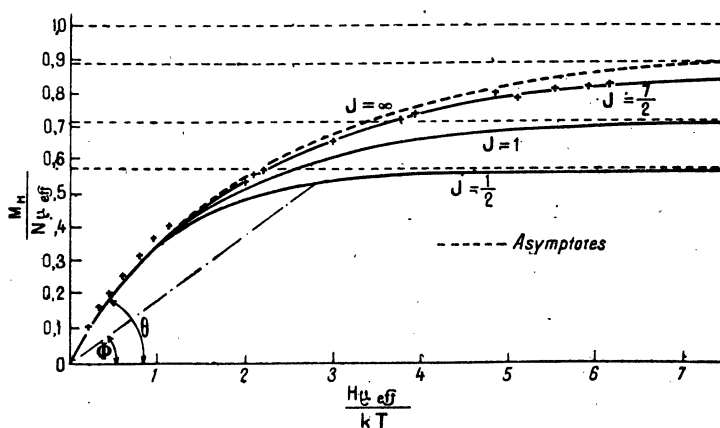


Fig. 5. — L'aimantation en fonction du champ pour diverses fonctions de Brillouin. L'échelle a été choisie de façon que toutes les courbes ont la même inclinaison pour  $H = 0$ . Les ordonnées des asymptotes, indiquées par les lignes en pointillé, sont plus petites que l'unité parce que  $\mu_{\text{EFF}}$  est défini par la relation  $M_H = N \mu_{\text{EFF}}^2 / 3kT$  pour des champs faibles. Par conséquent, on a  $\mu_{\text{EFF}} = g \beta \sqrt{J(J+1)}$ , tandis que la valeur de saturation  $M_H$  est  $Ng J \beta$ .

l'europium. La composante la plus basse  $J = 0$  du multiplet (voir la figure 3, § 8) est un niveau simple et évidemment incapable de se dédoubler, tandis que la composante suivante  $J = 1$ , triplement dégénérée, n'est pas décomposée ni déplacée par un champ cubique, comme le montre la théorie des groupes (<sup>44</sup>). Le niveau  $J = 2$ , n'intervient pas de façon appréciable aux températures pour lesquelles l'influence des champs cristallins est importante. On obtient ainsi une base théorique qui rend compte des propriétés, semblables à celles des gaz, de l'europium à l'état solide, pourvu que le champ soit d'un caractère cubique prédominant. En fait, les propriétés observées prouvent que le potentiel cristallin est voisin de la symétrie cubique, car un champ trigonal ou

tétragonal décomposerait l'état  $J=1$ , et, s'il était assez important, modifierait par conséquent, la susceptibilité.

**12. L'intervention de l'effet Stark cristallin.** — Dans les terres rares autres que le gadolinium et l'euporium, on ne peut plus négliger les complications dues au champ cristallin.

*Système pair et impair. Théorème de Kramers.* — On trouve toujours une différence frappante entre les systèmes ayant un nombre impair et un nombre pair d'électrons. Un important théorème de Kramers <sup>(48)</sup> montre que, chaque fois que le nombre d'électrons est impair, les niveaux d'énergie se groupent par couples et restent au moins deux fois dégénérés. D'autre part, dans un système avec un nombre pair d'électrons, le champ cristallin, lèvera complètement la dégénérescence, s'il est suffisamment asymétrique. Or, on montre en mécanique quantique que l'existence d'une dégénérescence est une condition nécessaire, quoique non suffisante, pour l'existence d'un moment magnétique moyen.

Nous ne donnons pas la démonstration du théorème de Kramers, parce qu'elle est trop compliquée, mais nous pouvons démontrer très facilement qu'un moment magnétique moyen implique une dégénérescence. En effet, le moment moyen, parallèle par exemple à l'axe  $z$ , d'un état  $n$ , est un élément de matrice diagonal et, par conséquent, est donné par l'intégrale

$$(12.1) \quad \bar{m} = \left( \frac{e}{2mc} \right) \frac{h}{2\pi i} \int \cdots \int \Psi_n^* \sum_i \left( x_i \frac{\partial}{\partial y_i} - y_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \Psi_n d\tau.$$

Ici, nous avons supposé que le moment angulaire est représenté par un opérateur différentiel. Donc nous nous limitons au cas d'un moment d'origine orbitale. Grâce cependant au parallélisme entre les matrices de spin et d'orbite, il semble raisonnable d'admettre que le même résultat s'applique quand on englobe aussi la partie due au spin, comme on peut le démontrer par une analyse plus détaillée.

Si la fonction d'onde qui apparaît dans (12.1) est réelle, on peut supprimer l'astérisque qui signifie l'imaginaire conjuguée. Par conséquent, on a, pour un facteur, l'intégrale simple

$$\int \Psi_n \frac{\partial}{\partial y_i} \Psi_n dy_i \quad \text{ou} \quad \int \Psi_n \frac{\partial}{\partial x_i} \Psi_n dx_i,$$

---

<sup>(48)</sup> H. A. KRAMERS, *Proc. Acad. Sc. Amsterdam*, t. 33, 1930, p. 953; cf. aussi E. WIGNER, *Nachr. Ges. Wiss. Gott.*, 1932, p. 546.

qui s'intègre immédiatement et donne  $\frac{1}{2} \Psi_n^2 \Big|_{-\infty}^{+\infty}$ , égal à zéro si la fonction d'onde s'évanouit assez rapidement à  $\pm \infty$ . On voit donc qu'il n'existe de moment moyen que si  $\Psi_n^*$  diffère essentiellement de  $\Psi_n$ , c'est-à-dire non pas seulement par un simple facteur de proportionnalité complexe. Si l'on a une solution complexe de l'équation de Schrödinger, laquelle est linéaire, les parties réelles et imaginaires de cette équation sont séparément des solutions, parce que, même dans le champ électrique cristallin, l'opérateur hamiltonien est réel. Ainsi on a deux solutions différentes de cette équation et le système est dégénéré.

Aux basses températures, seules les valeurs moyennes, c'est-à-dire les éléments diagonaux (12.1) de la matrice du moment entrent en jeu <sup>(49)</sup>, et donnent, dans la susceptibilité, des termes inversement proportionnels à la température. Donc, dans un système ayant un nombre impair d'électrons dans lequel on néglige la saturation, on doit s'attendre à ce que la susceptibilité devienne infinie quand la température se rapproche du zéro absolu, tandis qu'il n'en est pas ainsi lorsque le nombre d'électrons est pair. Ainsi que le montre la figure 6, une confirmation frappante est fournie par les mesures de Leyde <sup>(50)</sup> relatives à  $\text{Pr}^2(\text{SO}_4)^3 8\text{H}_2\text{O}$  et à  $\text{Nd}^2(\text{SO}_4)^3 8\text{H}_2\text{O}$ , qui contiennent respectivement un nombre pair et impair d'électrons. Dans la figure 6 sont portés les inverses de la susceptibilité, de sorte que la courbe passe par l'origine pour un système impair, mais a une ordonnée finie au zéro absolu pour un système pair.

$\text{Pr}^2(\text{SO}_4)^3 8\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Nd}^2(\text{SO}_4)^3 8\text{H}_2\text{O}$ . — Nous venons de voir que la différence d'allure de ces deux sels à basse température est conforme à la théorie. A des températures plus élevées, leurs susceptibilités suivent la formule de Weiss (généralisation de celle de Curie) à savoir

$$(12.2) \quad \chi = \frac{C}{T - \Delta} = \frac{C}{T} + \frac{C\Delta}{T^2} + \frac{C\Delta^2}{T^3} + \dots,$$

autrement dit, elles sont représentées par des lignes droites dans la figure 6. Quand on essaya pour la première fois de retrouver théorique-

<sup>(49)</sup> Si la température n'est pas assez basse, la séparation des niveaux cesse d'être grande par rapport à  $kT$ . Dans ce cas l'expression (12.1) n'est pas la même que la quantité  $\bar{m}$  apparaissant dans la relation  $M = N\bar{m}$  mentionnée dans le paragraphe 1, parce qu'alors il faut considérer l'influence des éléments non-diagonaux, ainsi que les états excités.

<sup>(50)</sup> GORTER et DE HAAS, *Leiden Comm.*, t. 218b.

ment ces résultats, la situation semblait plutôt décourageante, car on démontre, de façon très générale <sup>(51)</sup> que, pour une poudre cristalline, le développement de la susceptibilité suivant les puissances négatives de  $T$  prend la forme :

$$(12.3) \quad \chi = \frac{C}{T} + \frac{a}{T^3} + \frac{b}{T^5} + \dots$$

Le fait le plus important est l'absence du terme en  $T^{-2}$ . D'habitude, ce terme n'est pas nul pour une susceptibilité principale prise isolément,

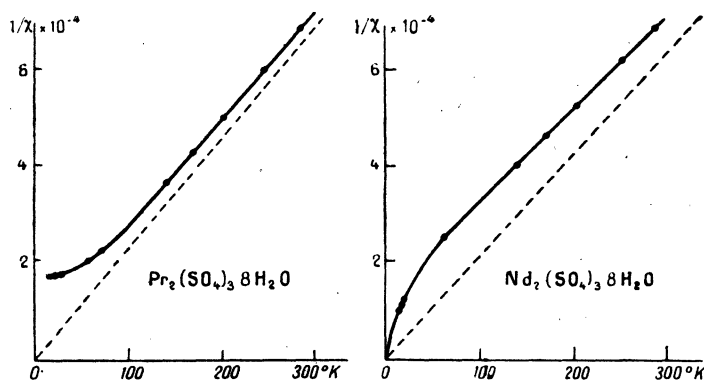


Fig. 6. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité des sulfates octohydratés de praséodyme et de néodyme. La courbe du néodyme passe par l'origine car  $Nd^{+++}$  contient un nombre impair d'électrons; celle du praséodyme n'y passe pas. Les points expérimentaux ont été déterminés par de Haas et Gorter et les courbes en trait pleins ont été calculées par Penney et Schlapp.

mais disparaît quand on prend la moyenne pour les trois axes, comme on doit le faire pour interpréter les mesures habituelles sur des poudres. D'autre part, le développement en série de l'expression (12.2) implique un terme en  $T^{-2}$  n'ayant pas tendance à disparaître. Donc, à première vue, il semble totalement impossible de mettre d'accord une expression théorique donnant le développement (12.3) avec les résultats expérimentaux représentés approximativement par (12.2). Néanmoins, cette contradiction n'est qu'apparente. Les formules théoriques exactes donnant le comportement d'un atome de terre rare, dans un champ cristallin, contiennent des fonctions exponentielles et leur développement

<sup>(51)</sup> PENNEY et SCHLAPP, *Phys. Rev.*, t. 41, 1932, p. 194.

en série dans (12.3) converge si lentement qu'il ne nous est pas permis, même aux températures les plus élevées, de nous contenter de quelques termes seulement dans le développement (12.3). Quand on emploie les expressions exactes, on constate qu'elles ne diffèrent pas appréciablement de (12.2), sauf à basse température, quoique (12.3) donne dans la figure 6 une courbe dont l'asymptote passe par l'origine, tandis que celle correspondant à (12.2) n'y passe pas. Ceci est apparent dans la figure 6 où les courbes en traits pleins sont celles calculées par Penney et Schlapp <sup>(31)</sup> pour un potentiel cubique cristallin de la forme suivante :

$$(12.4) \quad V_{\text{crist.}} = D \sum_i (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2).$$

La somme dans (12.4) se rapporte aux divers électrons  $4f$ .

La figure 7 montre la décomposition Stark qui résulte d'un potentiel cubique (12.4). On ne doit pas confondre les séparations de la figure 7

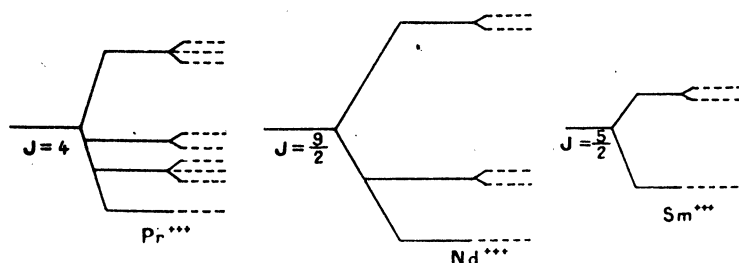


Fig. 7. — Dédoubllement des composantes les plus basses des multiplets du Pr, Nd et Sm dans un champ cubique. Les lignes en pointillé donnent la décomposition additionnelle si le champ n'est pas cubique, et n'a, par exemple, qu'une symétrie rhombique ou trigonale. En tout cas les niveaux de Nd<sup>+++</sup> et Sm<sup>+++</sup> restent doublement dégénérés, c'est-à-dire, chaque ligne pointillée du Nd<sup>+++</sup> ou Sm<sup>+++</sup> représente deux niveaux.

avec les intervalles entre les composantes d'un multiplet, illustrées par la figure 3. Dans la figure 7, il ne s'agit que de la composante la plus basse. Les décompositions totales des niveaux de la figure 7 sont de l'ordre  $10^2$ - $10^3$  cm<sup>-1</sup>, mais nous n'essayerons pas de donner les chiffres exacts, parce que ceux-ci sont très sensibles aux incertitudes sur les valeurs absolues des susceptibilités qu'on doit représenter. Malheureusement les valeurs expérimentales de la susceptibilité de Nd<sup>+++</sup>, en particulier, s'accordent très mal les unes avec les autres, probablement à cause de la présence d'impuretés.

Ces courbes représentent, de façon précise, les résultats expérimentaux. Dans la région au-dessus de  $100^\circ$ , figure 6, les courbes en traits pleins sont presque des lignes droites parallèles à la ligne pointillée, ainsi que l'exigerait (12.2). En réalité, la ligne pleine viendrait coïncider avec la ligne en pointillé si les mesures étaient effectuées à des températures beaucoup plus élevées que celles que l'on peut obtenir en pratique et qui sont représentées dans la figure 6.

Malgré l'accord, excellent en apparence entre la théorie et l'expérience, tout n'est pas aussi parfait que cela peut paraître au premier abord. En premier lieu, le champ agissant sur l'ion paramagnétique n'est pas en réalité cubique, puisque les cristaux des sulfates octohydratés des terres rares appartiennent au système monoclinique. En fait, les mesures récentes de Krishnan <sup>(52)</sup> sur les susceptibilités principales révèlent un haut degré d'anisotropie magnétique qui, évidemment, ne peut être obtenu avec un champ cubique. Une autre difficulté est qu'à très basses températures, le nombre effectif de magnétons de Bohr du néodyme descend expérimentalement à 1,7 environ, considérablement au-dessous de la valeur minimum 2,3 compatible avec un champ cubique <sup>(53)</sup>. Il est évident que l'explication de ces deux difficultés est que le champ n'est pas réellement cubique. Malheureusement, nous ne disposons pas de données de rayons X assez détaillées pour nous renseigner sur la nature exacte de l'asymétrie et de la direction qu'il faudrait donner au champ local. Par conséquent, il est difficile de faire à l'heure actuelle des calculs détaillés sur les sulfates octohydratés. Nous ne poursuivrons pas plus loin l'étude de ce sujet; nous nous bornerons à mentionner qu'en dehors des travaux de Penney et Schlapp sur le  $\text{Pr}^2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et sur le  $\text{Nd}^2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  déjà cités, et de M<sup>lle</sup> Frank sur  $\text{Sm}^2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (à étudier au paragraphe 13), il existe quelques calculs <sup>(54)</sup> sur le  $\text{Yb}^2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Er}^2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Krishnan et ses collaborateurs <sup>(52)</sup> viennent d'obtenir des données expérimentales sur les susceptibilités principales des sulfates octo-

<sup>(52)</sup> KRISHNAN et MOOKHERJI, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, t. 237, 1938, p. 135; KRISHNAN, MOOKHERJI et BOSE, *ibid.*, t. 238, 1939, p. 125.

<sup>(53)</sup> Cf. commentaires de l'auteur dans la note <sup>(18)</sup>, de *J. Chem. Physics*, t. 5, 1937, p. 198.

<sup>(54)</sup> W. G. PENNEY, *Phys. Rev.*, t. 43, 1933, p. 485; F. H. SPEDDING, *J. Chem. Physics*, t. 5, 1937, p. 316; G. J. KYNCH, *Trans. Faraday Soc.*, t. 33, 1937, p. 1402; PENNEY et KYNCH, *Proc. Roy. Soc.*, t. 170, p. 112. Pour une discussion plus complète des sulfates octohy-

hydratés de plusieurs terres rares, mais on n'a pas encore examiné si l'on peut trouver un champ théorique qui puisse représenter l'anisotropie observée. Le problème est très compliqué parce que les sulfates hydratés des terres rares ont huit atomes dans la cellule de base. Sans aucun doute, on obtiendra une preuve plus rigoureuse de la théorie si l'on essaie de rendre compte des trois susceptibilités principales, plutôt que de la simple susceptibilité d'une poudre.

*Éthylsulfates.* — Jusqu'à présent nous n'avons considéré que les sulfates octohydratés des terres rares. Les sulfates anhydres et les oxydes sont utiles pour les mesures à la température ambiante et aux températures plus élevées, dans lesquelles les ions se comportent comme vraiment libres. Ils ne conviennent pas cependant à l'étude des champs cristallins à basse température, puisque, sans eau d'hydratation, la dilution magnétique n'est pas suffisante pour négliger l'effet des forces d'échange. Par contre, les éthylsulfates sont des substances idéales pour l'étude théorique. Ils possèdent une dilution suffisante et l'on sait, par les données de rayons X <sup>(55)</sup>, que la cellule de base ne contient qu'un seul ion paramagnétique et que le champ microscopique environnant a une symétrie trigonale. De plus, dans le cas des éthylsulfates de terres rares, aussi, les données expérimentales sur les susceptibilités principales sont considérablement en avance sur la théorie. Dans le cas des sels de Ce, Pr, Nd et Dy <sup>(56)</sup>, elles ont été mesurées dans un large intervalle de température. A cet égard, les déterminations de la susceptibilité ont été considérablement étendues par les remarquables études de Becquerel <sup>(57)</sup> sur la rotation paramagnétique, car il existe une simple proportionnalité entre la constante de Faraday et la susceptibilité <sup>(58)</sup>. Aux températures de l'hélium liquide, on peut aussi déterminer le

---

dratés des terres rares, et un examen de la consistance des valeurs de la constante D dans (12.4) pour les divers ions, voir le rapport de l'auteur dans les comptes rendus de la réunion d'étude sur le magnétisme, Strasbourg, 1939, et particulièrement Penney et Kynch (*loc. cit.*).

<sup>(55)</sup> J. A. A. KETELAAR, *Physica*, t. 4, 1937, p. 619.

<sup>(56)</sup> FERIDAY et WIERSMA, *Physica*, t. 2, 1935, p. 575; de HAAS, van den HANDEL et GORTER, *Phys. Rev.*, t. 43, 1933, p. 81; KRISHNAN, MOOKHERJI et BOSE, *loc. cit.* <sup>(52)</sup>.

<sup>(57)</sup> J. BECQUEREL, *Physica*, t. 3, 1936, p. 705; J. BECQUEREL, de HAAS et van den HANDEL, *ibid.*, t. 3, 1936, p. 1133; t. 4, 1937, p. 345 et 543; t. 5, 1938 p. 753 et 857.

<sup>(58)</sup> VAN VLECK et HEBB, *Phys. Rev.*, t. 46, 1934, p. 17; BECQUEREL, *Physica*, t. 3, 1936, p. 705.

nombre de magnétons à partir de la loi d'approche de la saturation. Malheureusement, aucun calcul théorique approprié ne semble avoir été essayé pour ces quatre éthylsulfates <sup>(59)</sup>.

Une chose ressort de toutes les mesures faites sur les monocristaux : la susceptibilité de la poudre obéit à la loi de Curie beaucoup plus étroitement que la susceptibilité suivant un axe isolé. Dans un ou deux cas, la susceptibilité le long d'un axe, passe même par un maximum lorsque la température augmente, quoique la susceptibilité de la poudre diminue uniformément. En théorie, les déviations pour une poudre devraient en réalité être inférieures à celles pour un axe isolé. Cela est vrai, d'abord parce que, en mécanique quantique, le terme en  $T^{-2}$  dans le développement (12.3) ne disparaît que pour la poudre. En étroite dépendance avec les faits précédents, un calcul simple quoique souvent négligé <sup>(60)</sup>, montre que dans la théorie classique la susceptibilité de la poudre devrait obéir exactement à la loi de Curie. En effet, d'après la théorie classique, l'expression de la susceptibilité suivant l'axe  $z$ , est

$$(12.5) \quad \chi_z = \frac{N\mu^2}{kT} \overline{\cos^2(z, \mu)},$$

comme nous avons déjà vu dans (3.5), où nous avons utilisé la notation  $\cos \theta$  pour  $\cos(z, \mu)$ . Avec un champ cristallin l'énergie dépend de l'orientation de l'aimant élémentaire, même en l'absence de  $H$ , et l'on a  $W_0 = W_0(\theta, \varphi)$ . Par conséquent, le carré moyen de  $\cos(z, \mu)$ , devient

$$(12.6) \quad \overline{\cos^2(z, \mu)} = \frac{\int \dots \int \cos^2(z, \mu) e^{-\frac{W_0(\theta, \varphi)}{kT}} d\omega}{\int \dots \int e^{-\frac{W_0(\theta, \varphi)}{kT}} d\omega},$$

au lieu de la définition donnée dans (3.5). L'expression (12.6) est en générale une fonction de la température. Mais si l'on prend la somme  $\chi_x + \chi_y + \chi_z$  où  $\chi_x$  et  $\chi_y$  sont données par des expressions analogues à (12.5), et si l'on utilise la relation

$$\cos^2(x, \mu) + \cos^2(y, \mu) + \cos^2(z, \mu) = 1$$

<sup>(59)</sup> Un potentiel cristallin qui peut expliquer les résultats spectroscopiques sur quelques éthylsulfates vient d'être proposé par ELLIS et HALL, *Phys. Rev.*, t. 54, 1938, p. 478.

<sup>(60)</sup> G. FOEX, *Annales de Physique*, t. 16, 1921, p. 174, voir aussi H. MUELLER, *Phys. Rev.*, t. 50, 1936, p. 547.

on a évidemment

$$(12.7) \quad \chi_{\text{poudre}} = \frac{\chi_x + \chi_y + \chi_z}{3} = \frac{N\mu^2}{3kT}.$$

Donc, dans la théorie classique, la susceptibilité moyenne suit la loi de Curie <sup>(61)</sup>. Les écarts de la susceptibilité des poudres par rapport à cette loi sont un effet purement quantique, et par conséquent devraient être plus petits que les écarts relatifs à un axe isolé.

**13. Relation avec la chaleur spécifique et la spectroscopie.** — Le but principal de l'étude des susceptibilités magnétiques des terres rares à basse température est la détermination des niveaux d'énergie cristallins de Stark. En principe on devrait pouvoir les déterminer aussi par deux autres moyens, à savoir la chaleur spécifique et les observations spectroscopiques dans les solides. La méthode de la chaleur spécifique est extrêmement difficile à appliquer parce que la plus grande partie de la chaleur spécifique provient des vibrations cristallines, et la contribution des niveaux de Stark ne peut être obtenue que comme un effet différentiel. Par exemple, étant donné que le gadolinium n'a pas de dédoublement appréciable par effet Stark, la différence entre les chaleurs spécifiques du  $\text{Sm}^2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et du  $\text{Gd}^2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  devrait donner la portion résultant de la redistribution entre les composantes Stark de  $J = \frac{5}{2}$  du  $\text{Sm}^{+++}$  (voir fig. 7). Néanmoins, la différence n'atteint que 3 pour 100 du total et, par conséquent, il ne faut pas s'inquiéter si la valeur calculée par M<sup>lle</sup> Frank <sup>(62)</sup> n'est que les deux tiers de la valeur expérimentale d'Ahlberg et Freed <sup>(63)</sup>. Si l'effet de vibration dépend sensiblement de la masse du cation, les mesures différentielles n'ont plus de signification.

Les mesures spectroscopiques ont, en principe, le mérite d'une grande précision. Étant donné qu'elles font intervenir la différence entre deux

<sup>(61)</sup> Dans la théorie bien connue de Fowler et Debye concernant l'influence de la « rotation gênée » sur la constante diélectrique, le champ inter-atomique réduit la susceptibilité et la loi de Curie cesse d'être valable (R. H. FOWLER, *Proc. Roy. Soc.*, t. 149, 1935, p. 1, P. DEBYE, *Phys. Zeits.*, t. 36, 1935, p. 100). Dans cette théorie, cependant, le potentiel cristallin n'a pas un centre de symétrie, contrairement à ce qui se passe pour le magnétisme; donc (9.2) et par conséquent (12.5) (12.7) ne sont plus valables.

<sup>(62)</sup> A. FRANK, *Phys. Rev.*, t. 48, 1935, p. 765.

<sup>(63)</sup> AHLBERG et FREED, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 57, 1935, p. 431.

niveaux énergétiques, il peut y avoir quelque difficulté à séparer l'effet des niveaux électroniques supérieurs, de l'effet des niveaux inférieurs qui seuls nous intéressent dans les études de susceptibilité. Évidemment, une fréquence spectroscopique implique toujours, plutôt qu'un seul niveau fondamental, la différence entre deux niveaux énergétiques, mais l'examen de la variation thermique est souvent très utile. Une difficulté plus sérieuse est que les fréquences spectroscopiques sont liées inextricablement à des modulations causées par les vibrations <sup>(64)</sup> comme il ressort, par exemple, du fait que, dans le samarium, Spedding <sup>(65)</sup> a trouvé plus de niveaux d'énergie que l'état fondamental  $J = \frac{5}{2}$  ne peut en fournir. On trouve, en effet, des niveaux à 0, 160, 188, 225 et peut-être 245  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que le théorème de Kramers <sup>(48)</sup> montre que  $J = \frac{5}{2}$  ne peut être dédoublé qu'en trois composantes comme le montre la figure 7. Les niveaux supplémentaires sont probablement dus aux vibrations. Les modulations produites par les vibrations sont sans effet dans les calculs de susceptibilité, mais sont très importantes pour la spectroscopie.

Les calculs sur le sulfate octohydraté du samarium réalisés par M<sup>lle</sup> Frank <sup>(62)</sup> sont probablement ceux qui ont remporté le plus grand succès, en ce qui concerne la comparaison entre les calculs de susceptibilité et les données de la spectroscopie cristalline. Le cas du samarium est particulièrement intéressant parce qu'on doit considérer la superposition de la structure naturelle du multiplet, due au couplage spin-orbite, et de la décomposition due à l'effet Stark. Dans ce dernier, les susceptibilités observées par Freed sont notablement plus petites que les valeurs calculées à basse température. Cependant, comme le montre le Tableau III, l'accord devient satisfaisant, si l'on prend pour composantes en lesquelles se décompose le niveau  $J = \frac{5}{2}$  sous l'action du champ cubique soit les valeurs 0, 160, 188, soit 0, 188, 225. Ces chiffres sont extraits de la série complète de Spedding, 0, 160, 188, 225, 245, laquelle doit contenir en outre des termes supplémentaires sans intérêt pour nous.

<sup>(64)</sup> Voir J. H. VAN VLECK, *J. Phys. Chem.*, t. 41, 1937, p. 67; BETHE et SPEDDING, *Phys. Rev.*, t. 52, 1937, p. 454; H. EWALD, *Ann. der Physik*, t. 34, 1939, p. 209.

<sup>(65)</sup> F. H. SPEDDING, *Phys. Rev.*, t. 46, 1935, p. 975.

TABLEAU III.

*Nombre effectif de magnétons de Bohr pour  $\text{Sm}^{++}$ .*

| T (°K).....                                   | 74.  | 85.  | 112. | 170. | 205. | 240. | 293. |
|-----------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\mu_{\text{eff. (obs.)}}^{(36)} \dots\dots$  | 0,91 | 0,96 | 1,08 | 1,26 | 1,35 | 1,44 | 1,57 |
| $\mu_{\text{eff. (calc.)}}^{(62)} \dots\dots$ | 0,91 | 0,97 | 1,09 | 1,27 | 1,36 | 1,44 | 1,56 |
| $\mu_{\text{eff. (ion libre)}} \dots\dots$    | 1,06 | 1,09 | 1,16 | 1,29 | 1,37 | 1,44 | 1,55 |

Dans le Tableau III, nous avons admis un niveau quadruplement dégénéré à  $207 \text{ cm}^{-1}$  (voir *fig. 7*), mais les calculs ne sont que légèrement affectés si celui-ci se dédouble en des niveaux doublement dégénérés à  $188$  et  $225 \text{ cm}^{-1}$ , par suite du caractère non cubique du champ.<sup>(66)</sup> indiqué par les lignes en pointillé dans la figure 7.

Évidemment, les mesures spectroscopiques de l'effet Zeeman dans les cristaux ont un rapport particulièrement intime avec le magnétisme. Cependant, jusqu'à présent, les données sur l'effet Zeeman<sup>(67)</sup> sont rares et d'interprétation difficile, et l'on n'a fait que peu de progrès en essayant de les relier aux susceptibilités.

Nous n'irons pas plus loin dans ce domaine plutôt spéculatif de l'interprétation des spectres des solides. Néanmoins, nous devons remarquer que, par leur connexion intime avec le magnétisme, ce domaine constitue un champ fécond pour les recherches futures.

---

(66) Un accord presque aussi bon avec les données expérimentales peut être également obtenu si l'on suppose que les trois composantes de  $J = \frac{5}{2}$  sont les niveaux de Spedding à  $0,166, 188 \text{ cm}^{-1}$ , plutôt que ceux à  $0,188, 225 \text{ cm}^{-1}$ . Voir A. FRANK, *loc. cit.* (62).

(67) J. BECQUEREL, *Le Radium*, t. 4, 1907, p. 328; t. 5, 1908, p. 227; *Zeits. f. Physik*, t. 58, 1929, p. 265; H. BETHE, *ibid.*, t. 60, 1930 p. 218; F. H. SPEDDING, *J. Chem. Physics*, t. 1, 1933, p. 144 et 287.

## CHAPITRE IV.

## LES SELS DU GROUPE DU FER.

14. La formule de spin seul. — Dans le groupe du fer, l'influence du champ cristallin est importante à toute température et, aussi étrange que cela puisse paraître, la théorie s'est développée plus heureusement que pour les terres rares.

Le fait principal est qu'en première approximation les susceptibilités des sels du groupe du fer sont en accord avec la formule correspondant au spin seul (3.6), c'est-à-dire avec

$$(14.1) \quad \chi = \frac{4N}{3kT} S(S+1).$$

La situation se lit sur la figure 8. Les résultats expérimentaux ne sont pas conformes aux formules pour les atomes libres, si utiles dans les terres rares.

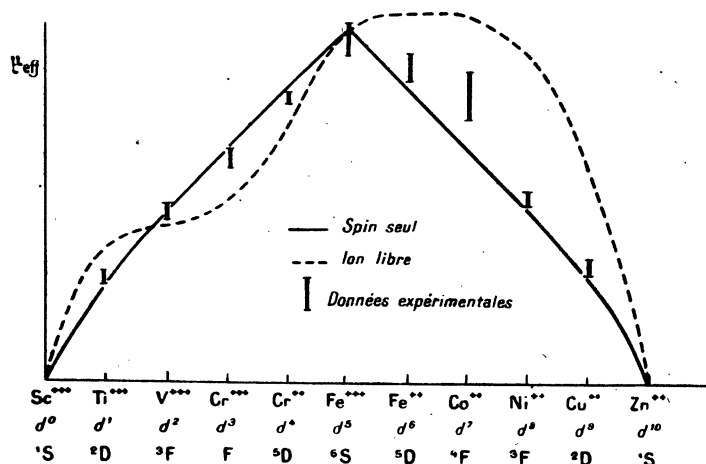


Fig. 8.

La validité approximative de (14.1) ne peut signifier que, contrairement à ce qui arrive dans les terres rares, le couplage orbite-spin est

détruit, et que le moment orbital est bloqué. On démontre <sup>(68)</sup> qu'un champ cristallin suffisamment grand et asymétrique lève la dégénérescence orbitale, et, selon le théorème du paragraphe 12, sans dégénérescence le moment moyen disparaît. Les niveaux de spin, cependant, sont découplés de l'orbite et restent dégénérés en première approximation, de sorte que le spin donne sa pleine contribution (14.1) à la susceptibilité. Évidemment, dans les systèmes impairs, il existe toujours la dégénérescence de Kramers <sup>(48)</sup>, mais celle-ci se rapporte maintenant au spin, et n'empêche pas le blocage du moment orbital.

Plus exactement, la condition de validité de la formule (14.1) s'exprime en disant que la dissymétrie du champ cristallin doit suffire pour lever complètement la dégénérescence de l'état orbital. On essaie, d'abord, d'examiner si un potentiel cubique est suffisamment asymétrique; nous avons vu en effet dans le chapitre précédent que dans les terres rares la partie principale du champ cristallin est cubique. La théorie des groupes nous enseigne qu'ordinairement un potentiel cubique ne lève pas tout à fait la dégénérescence, et que par conséquent le niveau fondamental est quelquefois dégénéré. La figure 9 montre

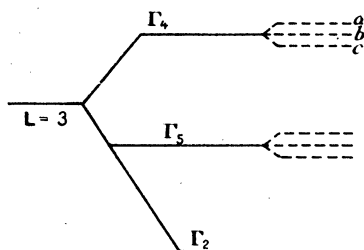


Fig. 9. — Dédoublément d'un état F dans un champ cubique. Les lignes en pointillé représentent la décomposition additionnelle dans le cas d'une symétrie moindre (par exemple rhombique ou trigonale).

comment un état F, par exemple, se décompose dans un champ cubique. La démonstration de ce résultat est fournie par la théorie des groupes ou par des calculs détaillés, que nous ne reproduirons pas ici. Si la figure 9 s'applique dans le sens normal, le niveau fondamental est simple et le champ cubique suffit à lever la dégénérescence, mais si la figure 9 est retournée il n'en est plus ainsi.

<sup>(68)</sup> Voir, par exemple, p. 287 de l'*Electric and Magnetic Susceptibilities* de l'auteur.

Étant donné qu'un champ cubique ne lève pas toujours la dégénérescence, on devrait conclure à première vue que la contribution orbitale à la susceptibilité n'est pas toujours négligeable dans les cristaux cubiques. La réponse est double : premièrement, le champ microscopique peut avoir une symétrie moindre que la symétrie macroscopique du cristal. Par exemple, dans les aluns, qui appartiennent au système cubique, le voisinage d'un cation paramagnétique n'offre qu'une symétrie trigonale. L'analyse par rayons X montre que la symétrie cubique du composé est due au fait que la cellule de base contient quatre de ces cations, dont les axes trigonaux correspondent respectivement aux quatre diagonales d'un cube <sup>(69)</sup>.

En second lieu, un théorème remarquable dû à Jahn et Teller <sup>(70)</sup>, nous montre que, dans une molécule polyatomique, un état dégénéré ne peut jamais être stable, et que la molécule se déforme automatiquement de façon à donner une dissymétrie suffisante pour lever la dégénérescence.

Pour le but que nous poursuivons, nous pouvons considérer l'ion paramagnétique et ses six molécules d'eau de coordination comme formant une molécule, même lorsqu'elle est logée dans un cristal. Un champ trigonal, tel qu'on le trouve dans les aluns, ne supprime pas toujours la dégénérescence. Cependant, lorsqu'il ne la lève pas, les molécules d'eau ne se groupent plus d'une façon trigonale, malgré que la symétrie moyenne dans le temps, reste trigonale, à cause des résonances entre une grande variété de configurations. L'effet de Jahn-Teller conserve ainsi la validité de la formule (14.1) avec le spin seul. Il nous dit que cette dernière doit toujours convenir aux molécules polyatomiques dans les gaz, car les configurations moléculaires stables sont celles qui enlèvent le moment orbital. Les seules exceptions sont fournies par les molécules diatomiques, auxquelles s'appliquent d'autres formules (5.4) et (5.5).

**15. Les variations de l'anisotropie et du comportement thermique pour les diversions.** — Il faut remarquer que la formule (14.1) avec le

---

<sup>(69)</sup> H. LIPSON et BEEVERS, *Proc. Roy. Soc.*, t. 148, 1935, p. 664; H. LIPSON, *ibid.*, t. 151, 1935, p. 347.

<sup>(70)</sup> H. A. JAHN et TELLER, *Proc. Roy. Soc.*, t. 161, 1937, p. 220; H. A. JAHN, *ibid.*, t. 164, 1937, p. 117.

spin seul n'est valable qu'en première approximation. Dans certains cas, notamment pour les sels de cobalt, les désaccords avec (14.1) peuvent être grands. En deuxième approximation, des écarts à la loi de Curie peuvent avoir lieu, ainsi que des différences avec la constante de Curie correspondant à (14.1). Ce sont naturellement ces corrections à (14.1) qui sont extrêmement instructives en ce qui concerne les détails du champ cristallin. Un phénomène frappant est la variation de l'anisotropie d'un ion à l'autre, indiquée dans le Tableau IV. Les données expérimentales sont celles de Rabi ou de Krishnan <sup>(71)</sup>. La grande différence entre  $\text{Ni}^{++}$  et  $\text{Co}^{++}$  est particulièrement étonnante, parce que les ions  $\text{Ni}^{++}$  et  $\text{Co}^{++}$  se trouvent tous les deux dans des états F, et sont voisins dans le tableau de Mendéléeff. La théorie peut-elle expliquer ces variations anormales?

TABLEAU IV.  
*Anisotropie magnétique.*

| Ion.                    | État.              | Sel étudié.                                                                  | Anisotropie.<br>(%). |
|-------------------------|--------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| $\text{Mn}^{++}$ .....  | $d^5 \ ^6\text{S}$ | $\text{Mn}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$            | 0,10                 |
| $\text{Fe}^{+++}$ ..... | $d^5 \ ^6\text{S}$ | $\text{FeK}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$             | 0,20                 |
| $\text{Fe}^{++}$ .....  | $d^6 \ ^5\text{D}$ | $\text{FeK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                      | 16                   |
| $\text{Co}^{++}$ .....  | $d^7 \ ^4\text{F}$ | $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$          | 30                   |
| $\text{Ni}^{++}$ .....  | $d^8 \ ^3\text{F}$ | $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$          | 1,50                 |
| $\text{Cu}^{++}$ .....  | $d^9 \ ^2\text{D}$ | $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$          | 20                   |
| $\text{Cr}^{+++}$ ..... | $d^3 \ ^4\text{F}$ | $\text{Cr}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 0,25                 |

Nous devons distinguer trois cas dans lesquels les écarts de (14.1) doivent être de plus en plus grands : *a.* atomes ou ions dans un état S; *b.* atomes qui ne sont pas dans un état S, mais dans lesquels un champ cubique suffit à lever la dégénérescence du niveau orbital le plus profond (*fig. 9* dans le sens normal); et *c.* atomes dans lesquels la dégénérescence du niveau orbital fondamental n'est levée qu'en vertu des parties non cubiques du potentiel cristallin (*fig. 9* retournée). Une chose ressort de façon très claire : c'est que, tout au moins pour les sels hydratés usuels (aluns, sulfate, etc), les termes les plus importants du potentiel cristallin sont compatibles avec la symétrie cubique, même quand le champ n'est pas tout à fait cubique, et que les autres termes,

<sup>(71)</sup> I. I. RABI, *Phys. Rev.*, t. 29, 1927, p. 174; KRISHNAN, MOOKHERJI et BOSE, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, t. 238, 1939, p. 155.

quoique souvent importants, sont petits comparés avec la partie cubique. Autrement, les données de susceptibilité seraient totalement incompréhensibles.

$Mn^{++}$ ,  $Fe^{+++}$  ( $d^5$   $^6S$ ). — L'explication de l'isotropie à peu près parfaite des ions  $Mn^{++}$  et  $Fe^{+++}$  est simple. En effet, les ions manganoux et ferriques se trouvent dans un état S et, par conséquent, n'ont pas de moment angulaire orbital qui réagisse avec le champ cristallin. Donc ils doivent obéir à (14.1) même en deuxième approximation. A des approximations encore plus élevées, un niveau  $^6S$  sera décomposé dans un tel champ, car l'interaction orbite-spin fait que la distribution orbitale de la charge cesse d'avoir rigoureusement une symétrie centrale. La décomposition résultante (<sup>72</sup>) ne s'élève toutefois qu'à 0,13  $cm^{-1}$ . Ce dédoublement est surtout important dans les expériences de désaimantation adiabatique, dans lesquelles on emploie couramment des sels ferriques. Il est néanmoins perceptible dans les expériences extrêmement délicates réalisées par Krishnan et ses collaborateurs (<sup>73</sup>) sur les susceptibilités des monocristaux des sels manganoux et ferriques, à la température ambiante et aux températures plus basses. Les répercussions d'un champ cristallin sur la susceptibilité moyenne ou de poudre sont négligeables à ces températures et cela d'autant plus que les déviations de la loi de Curie sont en  $T^{-3}$ , et qu'avec un état S, le coefficient de  $T^{-3}$  est trop petit pour être mis en évidence, à moins qu'on n'utilise des températures très basses. Le terme en  $T^{-2}$  qui est omis dans (12.3) ne disparaît pas si l'on mesure la susceptibilité le long d'un axe principal (<sup>74</sup>). Quant aux différences entre les susceptibilités le long des divers axes principaux, le terme principal devrait être celui en  $T^{-2}$ , puisque le premier membre  $\frac{C}{T}$  de (12.3) a une valeur commune à tous les axes et, par conséquent, il s'annule quand on prend les différences. Krishnan, Mookherji et Bose ont en effet vérifié que, dans les limites des erreurs d'expérience et dans l'intervalle étudié par eux (90-293° K), l'aniso-

(<sup>72</sup>) HEBB et PURCELL, *J. Chem. Phys.*, t. 5, 1938, p. 338. Le travail expérimental correspondant est fait par KURTI et SIMON, *Proc. Roy. Soc.*, t. 149, 1932, p. 152 et t. 152, 1935, p. 21; voir aussi P. DEBYE, *Ann. der Physik*, t. 32, 1938, p. 85; CASIMIR, DE HAAS et KLERK *Physica*, t. 6, 1939, p. 241.

(<sup>73</sup>) KRISHNAN et BANERJEE, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, t. 235, 1936, p. 343; KRISHNAN, MOOKHERJI et BOSE, *loc. cit.*, (<sup>72</sup>).

(<sup>74</sup>) VAN VLECK et PENNEY, *Phil Mag.*, t. 17, 1934, p. 961.

tropie, pour les sels manganoux, est en proportion inverse du carré de la température, en bon accord avec la théorie. La valeur de l'anisotropie à la température ambiante est très petite, de l'ordre d'un millième. Krishnan et Banerjee peuvent déduire de cette valeur que la grandeur de la décomposition des niveaux S dans le champ cristallin est de l'ordre d'environ  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ , en accord avec les expériences de désaimantation adiabatique. Cette concordance représente une extrapolation inaccoutumée d'un domaine de température à un autre.

*Le contraste entre  $Ni^{++}(d^8 \text{ } ^3F)$  et  $Co^{++}(d^7 \text{ } ^4F)$ .* — Dans les composés courants à six molécules d'eau de coordination, les sels de nickel et de chrome possèdent, dans un champ cubique, un état non dégénéré pour les niveaux les plus profonds, ainsi qu'il est indiqué dans la figure 9. En réalité, les sels de Tutton, etc. appartiennent au groupe monoclinique et non au groupe cubique, mais à moins que les déviations de la symétrie cubique ne soient très grandes, le niveau fondamental  $\Gamma_2$  restera très près de l'isotropie. Notamment, dans un champ parfaitement cubique, la fonction d'onde correspondant à  $\Gamma_2$  est invariante, ou bien change seulement de signe, dans les opérations de recouvrement de la symétrie cubique, de sorte qu'en négligeant la saturation il y aurait une isotropie complète. Les termes non cubiques du champ cristallin détruisent cette invariance, mais seulement aux stades élevés du calcul de perturbation.

Ainsi, on peut expliquer la petitesse de l'anisotropie du  $Ni^{++}$ . Cependant les ions  $Ni^{++}$  et  $Co^{++}$  se trouvent tous deux dans des états F; comment peut-on alors comprendre la très grande anisotropie du  $Co^{++}$ ? La réponse à cette question est que la figure 9 est retournée pour le  $Co^{++}$ , au lieu d'être dans le sens normal comme pour le  $Ni^{++}$ . Le lecteur ne doit pas avoir l'impression que ce renversement est fait d'une façon *ad hoc*; il est en réalité basé sur des considérations purement théoriques. Naturellement, le potentiel cristallin doit être à peu près le même pour les sels correspondants de Ni et de Co et il faut souligner que l'inversion a lieu en gardant le même potentiel pour les deux ions, c'est-à-dire avec le même signe de la constante D, par exemple, dans un potentiel du quatrième ordre

$$(15.1) \quad V = D \sum_i (x_i^4 + y_i^4 + z_i^4).$$

tout à fait analogue à celui (12.4) que nous avons introduit dans les

terres rares. Nous n'en donnerons pas ici la preuve, qui est basée sur un calcul relativement simple <sup>(75)</sup>, semblable à plusieurs égards à celui employé par Goudsmit <sup>(38)</sup> pour montrer que les multiplets s'inversent lorsque l'on passe de la moitié gauche à la moitié droite d'un groupe incomplet.

Quand la figure 9 est retournée, comme dans le cas du  $\text{Co}^{++}$ , on doit s'attendre à une grande anisotropie, parce que l'isotropie de  $\Gamma_4$  dans la figure 9 ne se produit que lorsque toutes les trois composantes orbitales de  $\Gamma_4$  sont également occupées. Quand les trois composantes sont séparées, sous l'influence des termes non cubiques, seul  $a$  est appréciablement occupé, et ce sous-état peut être, par lui-même, extrêmement anisotrope.

On doit s'attendre à ce que la formule de spin seul et la loi de Curie s'appliquent beaucoup plus mal au  $\text{Co}^{++}$  qu'au  $\text{Ni}^{++}$ . L'ion  $\text{Co}^{++}$  est retourné dans la figure 9 et possède comme niveau le plus bas, un niveau cubique dégénéré  $\Gamma_4$ . Donc la formule (14.1) avec le spin seul, ne peut être rétablie qu'avec une contribution importante d'un potentiel cristallin non cubique. En réalité, étant donné que cette contribution n'est pas grande, (14.1) serait une approximation beaucoup moins exacte dans les sels cobalteux que dans ceux de chrome ou de nickel. Cette conclusion est traduite expérimentalement par le fait que dans  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , le nombre effectif de magnétons est de 30 % plus élevé que celui donné par la formule du spin seul. Une preuve additionnelle du blocage incomplet de l'orbite est fournie par l'effet gyromagnétique <sup>(76)</sup> qui donne un facteur  $g$  de 1,54 pour  $\text{CoSO}_4$ , à côté de 1,95 pour  $\text{CrCl}_3$  où la figure 9 se trouve dans le sens normal (il n'existe pas de mesures gyromagnétiques sur les sels de nickel).

Étant donné que dans le cobalt (14.1) n'est qu'une première approximation très grossière, les déviations de la loi de Curie seraient plus grandes que dans les sels du nickel. En réalité, des écarts marqués de la loi de Curie sont révélés à basse température par les données de Leyde <sup>(77)</sup>, même pour la susceptibilité moyenne. Des calculs sur la variation thermique et sur l'anisotropie du sulfate double d'ammonium et de cobalt

<sup>(75)</sup> J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, t. 41, 1932, p. 208.

<sup>(76)</sup> W. SUCKSMITH, *Proc. Roy. Soc.*, t. 133, 1932, p. 179.

<sup>(77)</sup> L. C. JACKSON, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, t. 224, 1922, p. 1; *Leiden Comm.*, t. 163.

ont été faits par Schlapp et Penney (<sup>78</sup>) et sont en accord qualitatif avec l'expérience. Toutefois l'accord est difficilement atteint au point de vue quantitatif, parce que le nombre effectif de magnétons de Bohr calculé est d'habitude trop grand. Le désaccord peut être dû à beaucoup de raisons (<sup>79</sup>) et, par conséquent, il n'y a pas lieu de s'en inquiéter.

La figure 9 s'applique au  $\text{Ni}^{++}$  dans le sens normal, et par conséquent, par contraste avec le cas du  $\text{Co}^{++}$ , on ne doit s'attendre à aucune déviation appréciable de la susceptibilité moyenne de la loi de Curie, sauf à des températures extrêmement basses. (Il est toujours sous-entendu que la dilution magnétique est très grande; autrement, par exemple dans les sulfates anhydres du nickel, les forces d'échange donnent lieu à des déviations de la loi de Curie.) Cette prévision s'accorde avec l'expérience. Des écarts plus grands de cette loi, quoique encore petits, doivent se produire pour les susceptibilités individuelles principales. La théorie de la variation thermique de ces dernières a été développée par Schlapp et Penney (<sup>78</sup>), en supposant qu'un petit potentiel de symétrie rhombique soit superposé à un autre plus grand de symétrie cubique. Ils trouvent qu'une susceptibilité principale individuelle quelconque varie avec la température de la façon suivante

$$(15.2) \quad \chi = \frac{C_1}{T} + \frac{C_2}{T^2} + \frac{C_3}{T^3} + \dots,$$

où, comme d'habitude,  $C_2$  moyen est nul pour une poudre et où, contrairement à ce qui se passe pour les états S ou pour les terres rares, la constante  $C_1$  n'est pas tout à fait la même pour les divers axes principaux. Schlapp et Penney (<sup>78</sup>) ont démontré que les données de Leyde (<sup>80</sup>) sur la susceptibilité des monocristaux du sulfate hydraté de nickel, s'interprétaient au moyen de leur modèle. Très récemment, Krishnan et ses collaborateurs (<sup>52</sup>) ont montré que la variation thermique de l'anisotropie entre 145° et 295° K est d'accord avec (15.2). Les coefficients  $C_1$  et  $C_2$  dans (15.2) sont des fonctions des constantes du champ cristallin et de la constante A du couplage orbite-spin **AL. S.** A partir des valeurs expérimentales  $C_1$ ,  $C_2$ , il est donc possible de déduire les valeurs numé-

(<sup>78</sup>) SCHLAPP et PENNEY, *Phys. Rev.* t. 42, 1932, p. 666.

(<sup>79</sup>) Pour des détails sur ce sujet, voir le rapport de l'auteur dans les comptes rendus de la réunion d'études sur le magnétisme, Strasbourg, 1939.

(<sup>80</sup>) GORTER, de HAAS et van den HANDEL, *Leiden Comm.*, t. 218 d.

riques des divers paramètres. La constante cubique  $D$  dans (15.1) ainsi obtenue sera discutée plus loin. Krishnan, Mookherje et Bose (<sup>32</sup>) ont, entre temps, trouvé une valeur de  $A$  qui concorde, à moins de 2 %, près, avec la détermination spectroscopique ordinaire.

$Cr^{+++} (d^3 F^4)$ . — Jusqu'ici nous avons considéré les ions de  $Mn^{++}$ ,  $Fe^{++}$ ,  $Ni^{++}$  et  $Co^{++}$ . Il nous manque des calculs détaillés concernant l'influence du champ cristallin sur les ions  $Cr^{++} (d^4 {}^5D)$  ou  $Fe^{++} (d^6 {}^5D)$ , ainsi que des données expérimentales sur les anisotropies des sels du  $V^{+++} (d^2 {}^3F)$  ou du  $Ti^{+++} (d^2 D)$ . Donc, nous ne traiterons pas ces ions (<sup>79</sup>). Il faut mentionner cependant que Siegert (<sup>81</sup>) a fait des calculs intéressants sur le comportement thermique de la susceptibilité du  $V^{+++}$ , et que le cas du  $Ti^{+++}$  présente quelques difficultés, auxquelles nous ferons allusion dans le paragraphe 27.

Il reste deux ions, à savoir  $Cr^{+++}$  et  $Cu^{++}$ , qui méritent d'être discutés.

La figure 9 s'applique au  $Cr^{+++}$  dans le sens normal, comme pour le  $Ni^{++}$ , mais on doit s'attendre à ce que l'anisotropie et les écarts de la loi de Curie soient beaucoup plus petits pour le  $Cr^{+++}$  que pour le  $Ni^{++}$ , parce que la constante  $A$  de l'interaction **AL.S** spin-orbite est quatre fois plus grande pour le  $Ni^{++}$  que pour le  $Cr^{+++}$ . En effet, l'anisotropie de l'unique sel de chrome mesuré jusqu'à présent,  $(NH_4)_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$  n'est que  $\frac{1}{4}$  %, si petite, en effet, qu'elle est comparable aux corrections diamagnétiques qui deviennent, par conséquent, gênantes. Les mesures faites à Leyde (<sup>82</sup>) montrent que la susceptibilité de l'alun de chrome  $Cr(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  suit la loi de Curie même aux températures de l'hélium liquide. Ce qui est particulièrement intéressant, c'est qu'elle révèle que l'approche à la saturation est bien représentée par la fonction de Brillouin (11.2) avec  $g = 2$ ,  $J = S = \frac{3}{2}$ . Ce résultat est une indication frappante du découplage à peu près parfait du spin (<sup>83</sup>), de façon

(<sup>81</sup>) A. SIEGERT, *Physica*, t. 3, 1936, p. 85; t. 4, 1937, p. 138; VAN DEN HANDEL et SIEGERT, *ibid.*, t. 4, 1937, p. 871; voir aussi J. H. VAN VLECK, *J. Chem. Physics*, t. 7, 1939, p. 61.

(<sup>82</sup>) GORTER, de HAAS et VAN DEN HANDEL, *Leiden Comm.*, t. 222 a.

(<sup>83</sup>) Ce découplage n'est cependant pas tout à fait complet, et donne lieu à une décomposition des niveaux du multiplet de spin de l'ordre de 0,17  $cm^{-1}$ , comme nous le verrons dans le paragraphe 23. Cette séparation est très importante pour les expériences sur la désaimantation adiabatique ou sur la relaxation paramagnétique, mais ne semble pas affecter la susceptibilité aux températures de l'hélium liquide.

que la formule (14.1) de spin seul s'applique plus parfaitement que d'ordinaire.

$\text{Cu}^{++}(d^2D)$ . — Avec l'ion cuprique il s'agit d'un état D, et il faut utiliser la figure 10 qui, comme on peut le montrer, est à retourner si la constante D dans (15.1) garde le même signe que dans les cas du  $\text{Ni}^{++}$  et du  $\text{Co}^{++}$ . Ainsi  $\Gamma_3$  est le niveau le plus profond. Quoique  $\Gamma_3$  soit dégénéré, il ne porte, par exception, dans un champ cubique aucun moment orbital. La formule de spin seul devrait constituer une approximation meilleure pour les ions de cuivre que pour ceux de cobalt,

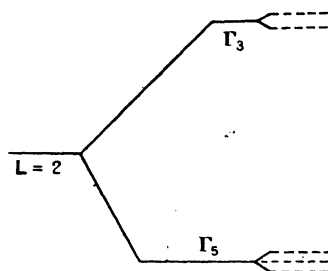


Fig. 10. — Dédoublé d'un état D dans un champ cubique. Les lignes en pointillé représentent la décomposition additionnelle dans le cas d'une symétrie moindre. La figure 10 s'applique à un électron individuel, au lieu d'un atome dans un état collectif D, si le champ cristallin est suffisamment fort pour que le nombre quantique L perde sa signification.

quoique moins bonne que pour le nickel; il en est bien ainsi. Il doit y avoir une anisotropie considérable et, expérimentalement, cette dernière s'élève à 20 % environ dans le  $\text{CuK}^2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Des calculs théoriques détaillés, pour les sels cupriques, ont été faits par Jordahl<sup>(84)</sup>, qui trouve un accord assez bon avec l'expérience pour le  $\text{CuK}^2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

On ne disposait pas malheureusement, au moment de la publication du travail de Jordahl<sup>(84)</sup>, des observations de Beevers et Lipson<sup>(85)</sup> sur la structure cristalline détaillée du  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Des calculs théoriques minutieux basés sur le modèle tout à fait défini du potentiel cristallin, fourni par les données de rayons X, sont sans doute souhaitables<sup>(85 bis)</sup>. La cellule de base contient deux atomes et, par conséquent,

<sup>(84)</sup> O. JORDAHL, *Phys. Rev.*, t. 45, p. 87; t. 46, 1934, p. 79.

<sup>(85)</sup> BEEVERS et LIPSON, *Proc. Roy. Soc.*, t. 146, 1934, p. 570.

<sup>(85 bis)</sup> Note ajoutée à la correction. — Depuis la rédaction de ces conférences, les calculs en question ont été effectués, voir D. POLTER, *Physica*, t. 9, 1942, p. 709.

l'anisotropie caractéristique d'un seul atome est plus élevée (40 %) que celle mesurée expérimentalement (20 %), étant donné que les observations impliquent nécessairement une moyenne sur les différentes positions dans la cellule de base. Krishnan et Mookherji <sup>(86)</sup> ont montré que, même sans une analyse compliquée de mécanique quantique, il est possible de prédire, à partir des mesures de rayons X, les directions des axes des susceptibilités magnétiques principales. Le Tableau V montre que l'ensemble des angles exprimant la position des axes magnétiques donné par le calcul est conforme à l'expérience. Autant que nous sachions, c'est le premier exemple d'un calcul purement théorique tiré des données des rayons X, en ce qui concerne les axes magnétiques dans un cristal paramagnétique extrêmement asymétrique.

TABLEAU V.

*Valeurs calculées des angles reliant les axes magnétiques principaux  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , aux axes cristallographiques principaux  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Les valeurs expérimentales correspondantes sont indiquées entre parenthèses*

|                | <i>a.</i>  | <i>b.</i> | <i>c.</i> |
|----------------|------------|-----------|-----------|
| $\alpha$ ..... | 155° (154) | 68° (64)  | 50° (51)  |
| $\beta$ .....  | 66 (66)    | 86 (85)   | 42 (42)   |
| $\gamma$ ..... | 85 (80)    | 22 (27)   | 100 (103) |

16. La valeur du potentiel cristallin. — Les considérations esquissées dans le paragraphe 15 montrent que la constante  $D$  a toujours le même signe. De plus, les valeurs numériques de  $D$  sont remarquablement stables d'un ion à l'autre. Schlapp et Penney <sup>(78)</sup> ont déduit au début qu'une constante déterminée, proportionnelle à  $D$  qu'ils appellent  $Dq$  (en réalité, elle est égale à  $\frac{2Dr^4}{105}$ ) possédait la valeur  $1485\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Le dédoublement total correspondant dans la décomposition de Stark indiquée dans la figure 9 s'élève à  $18Dq = 27000\text{cm}^{-1}$  ou 3 volts environ, valeur raisonnable, de l'ordre de grandeur des énergies de liaison du sel. Krishnan et Mookherji <sup>(52)</sup> donnent des valeurs de  $Dq$  s'étalant de  $1096$  à  $1356\text{cm}^{-1}$  pour une variété de sulfates et de sélénates hydratés de nickel simples ou doubles (par exemple  $\text{NiSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NiK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;

<sup>(86)</sup> KRISHNAN et MOOKHERJI, *Phys. Rev.*, t. 50, 1936, p. 860; t. 54, 1938, p. 533, 841.

$\text{NiCs}^2(\text{SO}_4)^2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Il est remarquable que la variation de  $Dq$  soit si petite, et cela peut seulement signifier que les environs immédiats du cation paramagnétique sont tout à fait semblables dans les divers cas, malgré les différences considérables dans la structure cristalline. Les analyses faites par Jordahl sur le  $\text{Cu}(\text{NH}_4)^2(\text{SO}_4)^2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  donnent  $Dq = 1890$ . Les mesures expérimentales de Janes <sup>(87)</sup> de la constante de Curie sur le  $\text{K}^3\text{Cr}(\text{SCN})^6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , donnent des valeurs de  $Dq$  s'étalant de 1480 à 1720  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que Krishnan <sup>(82)</sup> trouve  $Dq = 900 \text{ cm}^{-1}$  pour le  $(\text{NH}_4)^3\text{Cr}(\text{C}^2\text{O}_4)^3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Toutes ces valeurs pour les sels chromiques sont, cependant, douteuses, car la détermination de  $Dq$  dans le  $\text{Cr}^{+++}$  est extrêmement difficile. Elle dépend de la mesure d'un très petit écart de la constante de Curie, à partir de la valeur correspondant au spin seul; cet écart est très sensible aux erreurs d'étalonnage.

En somme, la stabilité des valeurs de  $D$  pour le groupe du fer contraste avec les déterminations discordantes de  $D$  que divers auteurs ont trouvées dans les terres rares. Une raison de la meilleure stabilité dans le groupe du fer provient peut-être de ce que, pour nous, (15.1) est essentiellement le potentiel cubique le plus général pour des électrons  $d$ ; en effet, on peut démontrer théoriquement <sup>(88)</sup> que les termes d'ordres plus élevés, tels que ceux du sixième ordre  $E(x^6 + y^6 + z^6)$ , ne contribuent pas sensiblement au dédoublement des niveaux d'énergie tant que  $l = 2$ . Dans les terres rares, au contraire, on a  $l = 3$  et les termes du sixième ordre, sinon ceux du huitième, peuvent intervenir, de sorte que le modèle (15.1) devient trop simple <sup>(88)</sup>.

**17. Sels de coordination 4.** — Toute notre discussion concernant la position normale ou retournée des figures 9 et 10 est basée sur un nombre de coordination égal à 6. Lorsque le nombre de coordination est 4 ou 8, c'est-à-dire lorsque le cation est entouré par des charges

<sup>(87)</sup> R. B. JANES, *Phys. Rev.*, t. 48, 1935, p. 78.

<sup>(88)</sup> Voir KYNCH, *loc. cit.*, 54. La fonction d'onde est à peu près la somme des produits des fonctions des électrons individuels, donc l'un des facteurs, dans l'intégrale qui donne le potentiel effectif, est une expression de la forme  $\int \psi_i \psi_i^* V_{\text{crist}} dV_i$ . La théorie des groupes montre que  $\psi_i \psi_i^*$  se transforme comme le produit direct  $D_2 \times D_2$ , puisque les électrons  $d$  ont  $l = 2$ . Ce produit ne contient pas de représentations irréductibles plus élevées que  $l = 4$ ; il est donc orthogonal à tous les harmoniques supérieurs au quatrième.

disposées aux sommets d'un tétraèdre ou aux sommets du cube plutôt qu'aux centres des faces, toutes les prévisions sont inversées (<sup>89</sup>). Donc, lorsqu'il existe un nombre de coordination égal à 4 (ou 8), la figure 9 doit se trouver dans le sens normal pour le  $\text{Co}^{++}$  et le  $\text{V}^{+++}$ , et retournée pour le  $\text{Cr}^{+++}$  et le  $\text{Ni}^{++}$ . Il serait donc particulièrement intéressant d'étudier les composés possédant un nombre de coordination égal à 4. Les composés du cobalt de cette nature sont d'habitude bleus, tandis que ceux avec un nombre de coordination égal à 6 sont roses. Les composés bleus de cobalt devraient être, par conséquent, semblables aux sels de nickel courants qui ont un nombre de coordination égal à 6 et devraient avoir une anisotropie basse, une constante de Curie proche de la valeur avec le spin seul et obéir à la loi de Curie. Krishnan et Mookherji (<sup>90</sup>) ont réussi à mesurer les susceptibilités principales du  $\text{Cs}^3\text{CoCl}^2$  et du  $\text{Cs}^2\text{CoCl}^4$ , ces derniers possédant des nombres de coordination égaux à 4. Leur anisotropie ne s'élève qu'à 6,5 et 5 % respectivement, à comparer avec une valeur de 30 % pour les sels hydratés de cobalt ordinaires. Cela constitue une belle confirmation de la théorie et du phénomène particulier du retournement. D'autre part, Krishnan et Mookherji (<sup>90</sup>) ont trouvé que ces deux composés de cobalt tétracoordonnés fournissent des nombres effectifs de magnétons de Bohr beaucoup plus en accord avec la valeur du spin seul que les sels ordinaires de cobalt.

Pendant longtemps on a cru que dans le  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , l'ion  $\text{Cu}^{++}$  avait un nombre de coordination égal à 4. Ainsi que Jordahl (<sup>91</sup>) l'a fait remarquer, on ne comprend pas alors pourquoi le  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  possède des propriétés magnétiques et une couleur si étroitement semblables à celles des sels de Tutton, tels que le  $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , dont le nombre de coordination est 6. Évidemment si le nombre de coordination était différent dans les deux cas, le diagramme Stark serait retourné et la ressemblance disparaîtrait. Heureusement, Beevers et Lipson (<sup>85</sup>) ont donné une analyse détaillée de rayons X du  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et ont trouvé qu'il y a, en réalité, un groupe de six oxygènes autour de  $\text{Cu}^{++}$ , dont quatre sont fournis par des molécules d'eau

(<sup>89</sup>) C. J. GORTER, *Phys. Rev.* t. 42, 1932, p. 437.

(<sup>90</sup>) KRISHNAN et MOOKHERJI, *Phys. Rev.*, t. 51, 1937, p. 528 et 774.

(<sup>91</sup>) O. JORDAHL, *Phys. Rev.*, t. 46, 1934, p. 79.

et les deux restants par des radicaux  $\text{SO}^\cdot$ . Voici donc un cas où la théorie magnétique pouvait prévoir la disposition cristalline avant même l'analyse par rayons X.

**18. Résumé; cas exceptionnel des cyanures.** — Nous avons vu que, dans les terres rares et dans les sels ordinaires du groupe du fer, nous avons deux cas différents, respectivement I et II. Dans I, le potentiel cristallin est de l'ordre de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ , ne devient important qu'à basse température et est petit comparé avec la structure du multiplet; par conséquent, le nombre quantique  $J$  garde son importance. Dans II, le potentiel cristallin est de l'ordre de 2 ou 3 volts, — est important à toutes les températures, — et arrive à briser le couplage orbite-spin, de sorte que le nombre quantique  $J$  perd sa signification. Les forces cristallines ne sont pas capables de détruire le couplage ( $U$ ) ou couplage de Russell-Saunders, de sorte que les nombres quantiques  $L$  et  $S$  conservent leur signification. Dans les cyanures, néanmoins, nous avons un cas exceptionnel III, où le potentiel cristallin est encore plus grand et capable de briser l'interaction de Russell-Saunders. Par exemple, le  $\text{K}^4\text{Fe}(\text{CN})^6$  est diamagnétique, montrant que  $S = 0$ , tandis que l'ion  $\text{Fe}^{++}$  a d'habitude une susceptibilité donnée par (14,1) avec  $S = 2$ . Le paramagnétisme <sup>(92)</sup> du  $\text{K}^3\text{Fe}(\text{CN})^6$  correspond beaucoup plus étroitement à  $S = \frac{1}{2}$  qu'à la valeur  $S = \frac{5}{2}$ , prédite pour  $\text{Fe}^{+++}$  par la règle de Hund, dans laquelle la multiplicité est égale au maximum permis pour la configuration en question. N'importe lequel de ces trois points de vue : liaison par paires d'électrons de Pauling, méthode des orbitales moléculaires, ou enfin notre mécanisme du champ cristallin montre <sup>(93)</sup> que si le champ est suffisamment grand, le spin peut, dans certains cas, être inférieur à celui donné par la règle de Hund. Tout se passe comme si l'énergie interne du couplage Russell-Saunders était subordonnée à l'énergie d'effet Stark. Donc, dans la configuration  $d^6$  de l'ion  $\text{Fe}^{++}$ , l'énergie cristalline est la plus basse s'il y a une paire d'électrons dans chacun des sous-états de  $\Gamma_5$  (en considérant maintenant la figure 10 comme un modèle de Stark pour chaque électron  $d$  isolé,

<sup>(92)</sup> E. COTTON-FEYTS, *Ann. Chim.* t. 4, 1925, p. 9.

<sup>(93)</sup> L. PAULING, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 53, 1931, 1367; J. H. VAN VLECK, *J. Chem. Physics*, t. 3, 1935, p. 807.

plutôt que comme un modèle collectif, ainsi qu'on le faisait auparavant). Les six spins se compensent alors par paires, de sorte que  $S = 0$ , et la susceptibilité est diamagnétique. L'énergie d'un ion libre  $\text{Fe}^{++}$  serait inférieure dans un état de quintet, mais alors, à cause du principe de Pauli, deux des électrons devraient se trouver dans  $\Gamma_3$ , et l'énergie Stark s'élèverait. L'allure anormale des cyanures et de quelques autres composés est théoriquement compréhensible au moins qualitativement <sup>(94)</sup> et montre que les forces qui lient un ion donné à ses voisins sont plus fortes que dans les sels hydratés ordinaires.

## CHAPITRE V.

### LA DÉSAIMENTATION ADIABATIQUE.

19. Les températures magnétique et thermodynamique. — Jusqu'à tout récemment, les plus basses températures qu'il avait été possible de produire étaient de l'ordre de grandeur  $0,7^\circ \text{K}$ , obtenues par un processus d'évaporation, et autres méthodes du même genre. Au cours de ces dernières années, cependant, on a réussi à obtenir des températures plus basses que  $0,01^\circ \text{K}$ , par la méthode de la désaimantation adiabatique, proposée par Debye <sup>(95)</sup> et par Giauque <sup>(96)</sup>. L'idée fondamentale en est très simple. On aimante isothermiquement un échantillon et on le désaimante adiabatiquement. Quand on supprime un champ magnétique, il y a absorption de chaleur, et si le corps est isolé il ne peut que se refroidir. Le comportement est tout à fait analogue à celui qu'on observe dans le refroidissement par détente adiabatique, dans la thermodynamique des gaz. Ici, selon la première loi de la thermodynamique,

<sup>(94)</sup> Les calculs détaillés de Howard (*J. Chem. Phys.*, t. 3, 1935, p. 813) ne sont pas en accord quantitatif avec les mesures ultérieures de Jackson (*Proc. Phys. Soc.*, t. 50, 1938, p. 707), mais l'analyse par rayons X n'est pas encore capable d'indiquer le type exact de modèle qui devrait être employé pour le potentiel cristallin.

<sup>(95)</sup> P. DEBYE, *Ann. der Physik*, t. 81, 1926, p. 1154.

<sup>(96)</sup> W. F. GIAUQUE, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 49, 1927, p. 1864.

la variation différentielle de chaleur absorbée par le corps est

$$(19.1) \quad dQ = dU + p dV,$$

où  $p$  est la pression et  $V$  le volume. Pour la variation différentielle d'énergie intrinsèque, on peut écrire approximativement

$$dU = C_V dT,$$

où  $C_V$  est la chaleur spécifique à volume constant. Pendant la compression isotherme, la température reste naturellement constante. Pendant la détente adiabatique, au contraire,  $dQ$  s'évanouit, et, par suite, on a  $C_V dT + p dV = 0$ . Parce que  $dV > 0$ , il faut que  $dT < 0$ , et que le gaz se refroidisse. La seule différence dans la théorie de la désaimantation adiabatique est que l'expression du travail mécanique est égale à  $H dM$ , au lieu de  $-p dV$ . Donc, pendant la désaimantation adiabatique, on a  $C_V dT - H dM = 0$ , où  $dM$  étant plus petit que zéro, on a encore le cas de refroidissement. A ce point, il convient de dire quelques mots sur le choix des substances les plus avantageuses pour la production de très basses températures. Évidemment, il est essentiel d'utiliser un échantillon qui ait une très grande susceptibilité aux températures de l'hélium liquide. Car si  $dM$  n'est pas grand, on ne peut obtenir un refroidissement appréciable. Les systèmes impairs, ainsi que nous l'avons vu au Chapitre III, ont une susceptibilité qui atteint une très grande valeur quand on abaisse la température, tandis que dans les systèmes pairs la susceptibilité est limitée à une grandeur très modérée. Donc, dans les expériences sur la désaimantation adiabatique, on utilise toujours des substances ayant un nombre impair d'électrons. Dans les premières expériences, faites presque simultanément en Californie <sup>(97)</sup> et à Leyde <sup>(98)</sup>, on a employé des terres rares impaires, ordinairement le gadolinium; mais dans les expériences les plus récentes, faites à Leyde par de Haas et ses collaborateurs <sup>(98)</sup>, ainsi qu'à Bellevue et à Oxford <sup>(99)</sup> par Simon, on a trouvé qu'il est possible d'obtenir les plus basses températures avec l'alun de chrome ou de fer dilué avec l'alun d'aluminium.

<sup>(97)</sup> W. F. GIAUQUE et MAC DOUGALL, *Phys. Rev.*, t. 43, 1933, p. 768; *J. Am. Chem. Soc.*, t. 57, 1935, p. 1175; t. 58, 1936, p. 1032; t. 60, 1938, p. 376.

<sup>(98)</sup> DE HAAS, WIERSMA et KRAMERS, *Physica*, t. 1, 1934, p. 1; de HAAS et WIERSMA, *ibid.*, t. 2, 1935, p. 325 et 438. Un résumé excellent du sujet se trouve dans *Magnetism and Very Low Temperatures*, (Cambridge University Press, 1939) par H. B. G. CASIMIR.

<sup>(99)</sup> KURTI et SIMON, *Proc. Roy. Soc.*, t. 149, 1930, p. 152, et t. 152, 1935, p. 21.

La dilution magnétique aide la désaimantation parce qu'elle réduit le couplage entre les aimants élémentaires. Avec l'alun dilué, on a obtenu une température d'environ  $0,004^\circ \text{K}$ .

Comment sait-on qu'on a vraiment produit une telle température ? La méthode la plus simple, pour déterminer la température, est de mesurer la susceptibilité, et ensuite de considérer la loi de Curie comme valable. On peut déterminer la constante de Curie par des mesures prises aux températures de l'hélium liquide dont on connaît les vraies valeurs thermodynamiques. Avec l'étalonnage, ainsi obtenu, les mesures de la susceptibilité, dans le nouveau domaine, nous donnent évidemment la température, si la loi de Curie est valable, l'aimantation étant alors proportionnelle à l'inverse de la température.

A ce propos, les « champs mesurants » que l'on emploie pour déterminer la susceptibilité aux basses températures ne doivent être que de l'ordre de 100 gauss ou au-dessous, et en tout cas beaucoup plus petits que le champ démagnétisant, car autrement l'application du champ chaufferait le corps. Les températures ainsi obtenues (c'est-à-dire basées sur l'hypothèse de la validité de la loi de Curie) sont souvent appelées *températures magnétiques*, et représentées par  $T^*$ . Mais à vrai dire, il est impossible qu'aux températures très basses, les températures magnétiques soient les mêmes que les températures thermodynamiques réelles. En effet, la validité de la loi de Curie présuppose que le comportement magnétique est effectivement gazeux et qu'il n'y a pas de décomposition des niveaux, due soit à l'effet Stark cristallin soit au couplage entre les aimants élémentaires. Mais, dans ce cas, il n'y a pas de chaleur spécifique, la décomposition des niveaux atomiques ne se produisant pas et la chaleur spécifique due aux vibrations interatomiques étant proportionnelle à  $T^3$  et par conséquent presque nulle aux très basses températures. Il n'y aurait, en ce cas, aucun processus qui empêcherait l'échantillon de se refroidir jusqu'au zéro absolu, ce qui est une absurdité. Donc, la température magnétique n'est qu'une approximation de la température thermodynamique, et plus la température est basse plus l'approximation est mauvaise.

Pour déterminer la température exacte, il y a deux méthodes possibles : 1° la méthode calorimétrique expérimentale <sup>(100)</sup>, 2° la méthode

---

<sup>(100)</sup> Cette méthode a été proposée par Debye (*Physik, Zeits.*, t. 35, 1934, p. 923), et

théorique, par laquelle on calcule mathématiquement les écarts de la loi de Curie et l'on obtient les corrections nécessaires aux passages de la température magnétique à la température thermodynamique. La première méthode est très intéressante quoique assez difficile, parce qu'il s'agit de mesurer la température de façon fondamentale, comme l'inverse du facteur intégrant entre  $dQ$ , et la différentielle totale  $dS$  de l'entropie. On chauffe l'échantillon en lui fournissant une quantité connue d'énergie calorifique. L'énergie peut être développée dans une bobine de résistance connue par un courant électrique mesuré en dehors de l'appareil; dans certaines expériences de Giaque le courant était induit par un champ magnétique alternatif. On peut également utiliser une très belle méthode employée par Simon et ses collaborateurs pour déterminer la chaleur absorbée. Simon place dans le sel magnétique une petite quantité d'une substance radioactive qui émet des rayons gamma. L'absorption de l'énergie des rayons  $\gamma$  étant indépendante de la température, on peut déterminer la vitesse de ce processus par des expériences d'étalonnage, faites à la température ambiante, où l'on connaît la chaleur spécifique. Donc, on peut déterminer  $dQ$ . Comment trouver la valeur correspondante de  $dS$ ? Évidemment, on ne rencontre aucune difficulté pour déterminer, au moyen du champ mesurant, la variation de la susceptibilité, et par suite de la température magnétique  $T^*$ , qui accompagne le chauffage par la quantité connue de chaleur  $dQ$ . Donc, on peut évaluer  $\frac{dQ}{dT^*}$ . De plus, on connaît très bien le rapport entre  $T^*$  et l'entropie. En effet, il suffit d'observer que dans les expériences sur la désaimantation adiabatique, l'entropie reste constante, et a par conséquent la même valeur qu'avant la suppression du champ magnétique à la température de l'hélium liquide. Chaque valeur de  $T$  obtenue par des expériences de désaimantation correspond à une valeur donnée de  $S$ . Donc, on peut déterminer l'entropie aux très basses températures par des mesures faites dans le domaine de l'hélium liquide. Mais dans ce domaine, on peut utiliser la formule théorique correspondant à un gaz idéal, parce que les champs magnétisants sont si forts qu'on peut

---

par Keesom (*J. de Physique et de Radium*, t. 5, 1934). Elle a été utilisée pour les premières fois par Giaque et MacDougall (*Phys. Rev.*, t. 47, 1935, p. 885), et par Simon (*Nature*, 1935, p. 763), et Kurti, Lainé et Simon (*C. R. Acad. Sc.*, t. 204, 1931). Voir aussi Casimir, de Haas et de Klerk (*Physica*, t. 6, 1939, p. 255).

négliger les autres décompositions par comparaison avec l'effet Zeeman. Cette formule de l'entropie est

$$(19.2) \quad S = k \log \sum_M e^{\frac{g \beta H M}{k T_0}} - \frac{g \beta H \sum_M M e^{\frac{g \beta H M}{k T_0}}}{T_0 \sum_M e^{\frac{g \beta H M}{k T_0}}}.$$

On ne doit pas confondre la température initiale  $T_0$ , qui se rapporte au domaine de l'hélium liquide, avec la température finale.

*Déduction de (19.2).* — On peut obtenir (19.2) de façon très simple, en observant qu'en thermodynamique, l'entropie  $S$  est égale à  $-\frac{\partial F}{\partial T}$ , où  $F$  est l'énergie libre de Helmholtz, donnée d'après la mécanique statistique <sup>(101)</sup> par

$$(19.3) \quad F = -kT \log Z \quad \text{avec} \quad Z = \sum_{\lambda} e^{-\frac{W_{\lambda}}{kT}}.$$

On appelle  $Z$  la fonction de répartition. On peut identifier l'énergie  $W_{\lambda}$  avec  $-Mg\beta H$  ( $M$  étant le nombre quantique magnétique, et  $\beta$  le magnéton de Bohr) parce que, dans le domaine de l'hélium liquide, seule la contribution Zeeman est importante.

Les expériences de désaimantation nous donnent la relation fonctionnelle entre le champ démagnétisant  $H$  appliqué à la température  $T_0$ , et la température magnétique finale  $T^*$ . A l'aide de l'équation (19.2) on a ainsi la relation entre  $T^*$  et  $S$ , et, par conséquent, on arrive à connaître  $\frac{dS}{dT^*}$ . La température thermodynamique est

$$T = \frac{dQ}{dS} = \frac{\frac{dQ}{dT^*}}{\frac{dS}{dT^*}}.$$

Nous avons vu que nous pouvons déterminer  $\frac{dQ}{dT^*}$  et la valeur correspondante de  $\frac{dS}{dT^*}$ . Par conséquent, nous avons trouvé  $T$ .

Si l'on peut ainsi déterminer expérimentalement la température thermodynamique, peut-être se demandera-t-on si un intérêt quelconque s'attache encore à son calcul théorique. La réponse est double. En premier lieu, les expériences sont très difficiles, et par suite

---

<sup>(101)</sup> Voir par exemple, R. H. Fowler, *Statistical Mechanics*, deuxième édition, p. 147.

peu nombreuses (du moins jusqu'à présent). En deuxième lieu, il est intéressant d'examiner si l'on peut trouver une théorie de l'état solide qui donne des températures en accord avec la méthode expérimentale. Le but de la production de très basses températures n'est pas aujourd'hui de voir quel est le degré de froid que l'on peut obtenir, mais d'étudier le comportement des niveaux et des forces inter-atomiques dans l'état solide.

Il y a deux raisons pour lesquelles la loi de Curie ne peut être applicable aux basses températures :

1° L'effet Stark cristallin. Jusqu'ici nous avons rencontré des décompositions ayant ordinairement un ordre de grandeur  $10^2 \text{ cm}^{-1}$  dans les terres rares (Chap. III) et  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  dans le groupe du fer (Chap. IV). Mais dans la désaimantation adiabatique interviennent des séparations de l'ordre de  $10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , lesquelles se produisent parce que le spin n'est pas complètement découplé de ce qui reste du moment de quantité de mouvement orbital dans l'état solide. Par exemple dans les sels de gadolinium, les huit composantes de l'état  $^8S$  ne coïncident pas entièrement dans un champ cristallin, comme le montre la figure 11. De plus,

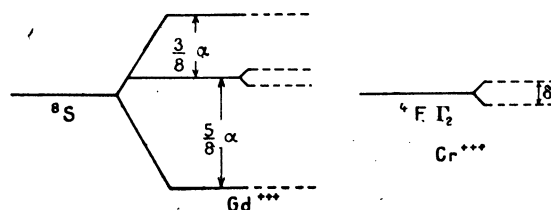


Fig. 11. — Dédoublé des multiplets de spin du niveau le plus bas de Gd et Cr dans un champ cubique. Les lignes en pointillé donnent la décomposition si le champ n'a qu'une symétrie trigonale. En tous cas, les niveaux restent doublement dégénérés.

il existe un dédoublement du quartet ( $^{102}$ ) fondamental  $^4F\Gamma_2$  de l'alun de chrome, en deux doublets si le champ n'est pas exactement cubique. Cette décomposition est illustrée dans la figure 11. Elle est beaucoup

( $^{102}$ ) En spécifiant l'état normal, il faut maintenant donner, en plus de la désignation spectroscopique conventionnelle, par exemple  $^3F$ , la représentation  $\Gamma_2$  du niveau Stark orbital le plus bas. Notre notation est celle de Bethe ( $^{44}$ ) et a été illustrée dans les figures 9 et 10.

trop petite pour être comprise dans la figure 9, Chapitre IV, qui ne renferme que les niveaux orbitaux.

2° La deuxième cause des écarts de la loi de Curie réside dans l'interaction dipolaire entre les aimants élémentaires, dont le potentiel est

$$(19.4) \quad V = \frac{1}{r_{ij}^3} \left[ (\mu_i \mu_j) - 3 \frac{(\mu_i \mathbf{r}_{ij})(\mu_j \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right],$$

où  $\mu_i$  est le vecteur du moment de l'atome  $i$ , et  $\mathbf{r}_{ij}$  la distance entre atomes  $i$  et  $j$ . Comme nous l'avons expliqué dans le premier Chapitre, on peut négliger ordinairement le couplage d'échange entre les différents spins, parce que l'intégrale d'échange dépend de façon exponentielle de la distance, et par conséquent est très petite dans les sels hydratés employés pour les expériences de désaimantation, lesquelles ont des séparations très grandes entre les ions paramagnétiques. Néanmoins, il n'est pas tout à fait certain <sup>(103)</sup> que, même dans ces sels, l'influence de l'effet d'échange soit complètement négligeable par rapport au potentiel (19.4).

**20. Substances pour lesquelles on peut négliger l'interaction dipolaire; sels dilués du Gd.** — Évidemment, il serait plus simple de pouvoir trouver des corps dans lesquels les deux effets n'interviendraient pas simultanément. L'effet 2° disparaît si la dilution magnétique est assez grande. Les cas typiques, par excellence, sont  $\text{Gd}(\text{C}^6\text{H}^4\text{NO}^2\text{SO}^3)^3 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$  et  $\text{Gd}(\text{PMo}^{12}\text{O}^{40}) \cdot 30\text{H}^2\text{O}$ . Hebb et Purcell <sup>(104)</sup> ont effectué le calcul pour le premier de ces composés. Ils trouvent qu'on peut représenter les résultats expérimentaux en adoptant un champ cubique

$$(20.1) \quad V = D \Sigma_i (x_i^4 + y_i^4 + z_i^4),$$

qui produit une décomposition totale ( $\alpha$  dans la figure 11) de  $0,98 \text{ cm}^{-1}$  ou  $1,4^\circ$ . (Dans l'étude de la désaimantation adiabatique, on exprime souvent les séparations des niveaux en degrés. Si l'on dit qu'on a une décomposition de  $1,4^\circ$  par exemple, cela veut dire que l'intervalle d'énergie est de  $1,4k$ , où  $k$  est la constante de Boltzmann.) Avec un champ cubique, un état n'est pas complètement résolu; au contraire, l'octet est décom-

<sup>(103)</sup> Voir H. A. KRAMERS, *Physica* t. 1, 1932, p. 182.

<sup>(104)</sup> HEBB et PURCELL, *J. Chem. Physics*, t. 5, 1937, p. 338.

posé en deux doublets et un quartet. Si le champ cristallin n'est pas cubique, le quartet peut se diviser en deux doublets, mais c'est là toute la séparation possible d'après Kramers (<sup>18</sup>). Avec la structure explicite (20.1) le quartet est le composé central, et les deux intervalles sont dans le rapport  $\frac{5}{3}$  (avec des termes du sixième ordre, ce rapport ne doit pas être  $\frac{5}{3}$ ). Selon Hebb et Purcell, l'intervalle entre les deux niveaux les plus bas correspond au plus grand des deux espacements. La figure 12 montre la courbe que Hebb et Purcell (<sup>104</sup>) obtiennent pour la relation fonctionnelle entre la température finale et l'entropie pour  $\text{Gd}(\text{C}^6\text{H}_5\text{NO}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Chaque valeur de l'entropie correspond à une valeur différente du champ démagnétisant; plus l'entropie est petite, plus le champ est grand et plus la température finale est basse. Les points expérimentaux (points ou cercles) ont été tirés des mesures de Giaque et Mc Dougall avec l'aide de l'équation (19.2). Les courbes théoriques se basent sur l'expression

$$(20.2) \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad F = -kT \log \left( 2 + 4e^{-\frac{2\alpha}{8kT}} + 2e^{-\frac{\alpha}{kT}} \right)^N,$$

qui donne l'entropie des atomes soumis, en l'absence de tout champ magnétique, à un champ cristallin cubique qui donne une décomposition totale  $\alpha$ , comme dans la figure 11. Les équations (19.2) et (20.2) s'appliquent respectivement avant et après la désaimantation; naturellement, avec un processus adiabatique, les deux entropies doivent être les mêmes.

Le champ cristallin qu'on emploie pour  $\text{Gd}(\text{C}^6\text{H}_5\text{NO}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  s'applique aussi pour  $\text{Gd}^{2+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , si dans ce dernier on tient compte des corrections concernant l'interaction entre les aimants élémentaires. Comme le montre la figure 13, Hebb et Purcell trouvent qu'ils peuvent assez bien représenter les données expérimentales pour  $\text{GdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  avec le même potentiel cristallin que dans le cas de  $\text{Gd}(\text{C}^6\text{H}_5\text{NO}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Les mesures expérimentales sont représentées par des cercles ou par des points selon que l'on porte en abscisses la température empirique  $T^*$ , ou qu'on essaie de tenir compte de la différence entre celle-ci et la véritable température thermodynamique. Dans le  $\text{Gd}(\text{C}^6\text{H}_5\text{NO}_2\text{SO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , il suffit d'utiliser la formule de Lorentz pour l'influence du couplage dipolaire sur la susceptibilité, puisque dans un sel si dilué l'effet de

l'interaction dipolaire est à peu près négligeable et la différence entre  $T$  et  $T^*$  est due pour la plupart à l'effet Stark. Dans le cas de  $\text{Gd}(\text{SO}^4)^3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Hebb et Purcell ont utilisé le modèle d'Onsager pour le couplage dipolaire, que nous expliquerons dans le paragraphe 21.

Il n'est pas étonnant qu'on puisse utiliser le même champ cristallin pour  $\text{Gd}^2(\text{SO}^4)^3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  que pour  $\text{Gd}(\text{C}^6\text{H}^4\text{NO}_2\text{SO}_3)^3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  parce que l'ion du gadolinium est probablement entouré par des molécules d'eau,

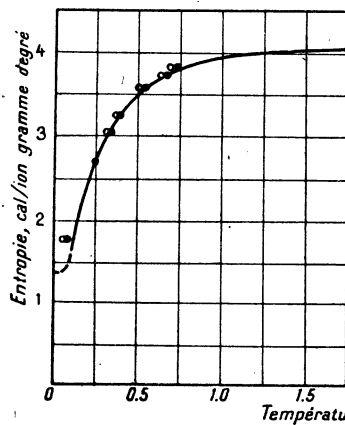


Fig. 12.

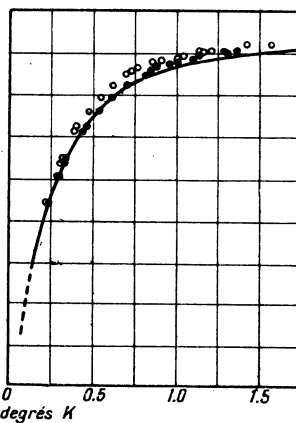


Fig. 13.

Fig. 12. — L'entropie de  $\text{Gd}(\text{C}^6\text{H}^4\text{NO}_2\text{SO}_3)^3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . La courbe est calculée avec une séparation  $\alpha = 0,98 \text{ cm}^{-1}$  (voir fig. 11) en négligeant le couplage dipolaire. Les valeurs de l'entropie déduites des mesures magnétiques de Mac Dougall et Giauque sont indiquées par des cercles, pour l'échelle de température empirique  $T^*$ , et par des points après correction, pour l'échelle thermodynamique  $T$  suivant l'hypothèse de Lorentz.

Fig. 13. — Entropie de  $\text{Gd}^2(\text{SO}_4)^3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . La courbe est calculée avec une séparation  $\alpha = 0,98 \text{ cm}^{-1}$  en tenant compte de l'entropie due au couplage dipolaire. Les valeurs de l'entropie déduites des mesures magnétiques de Giauque et Mac Dougall sont indiquées par des cercles pour l'échelle des températures empiriques  $T^*$ , et par des points après correction pour l'échelle thermodynamique  $T$  suivant l'hypothèse d'Onsager.

et ce sont ces molécules qui déterminent le champ électrique. D'autre part, on ne peut s'attendre à ce que les séparations soient tout à fait identiques dans des substances de composition si différente.

Casimir <sup>(105)</sup> a analysé les mesures faites à Leyde et à Berkeley sur

(105) H. B. G. CASIMIR, rapport dans les Comptes rendus de la réunion d'étude sur le magnétisme à Strasbourg, 1939.

la chaleur spécifique des composés du gadolinium dans le domaine des températures de l'hélium liquide, où la chaleur spécifique peut être représentée par une formule du type

$$(20.3) \quad C_V = BT^3 + AT^{-2}.$$

Le premier terme du second membre représente la contribution bien connue des vibrations du réseau cristallin, et le deuxième, le terme principal d'un développement de la chaleur spécifique due à l'effet Stark cristallin, ainsi qu'à l'interaction dipolaire, suivant les puissances inverses de la température. Les autres termes ( $T^{-3}$ ,  $T^{-4}$ , etc.) sont négligeables dans l'étude de Casimir, mais non dans celle de Hebb et Purcell, qui se rapporte aux températures beaucoup plus basses. La valeur théorique du coefficient A est calculée dans (25.13) du Chapitre suivant.

Casimir trouve, dans la figure 11, que la distance  $\alpha$  entre les niveaux extrêmes a la valeur  $0,96^\circ$  pour  $\text{Gd}(\text{PMo}^{12}\text{O}^{40}) 30\text{H}_2\text{O}$ , et  $1,17^\circ$  pour  $\text{Gd}^2(\text{SO}_4)_3 8\text{H}_2\text{O}$ . La valeur  $1,17^\circ$  diffère quelque peu de celle  $1,4^\circ$  que Hebb et Purcell <sup>(104)</sup> ont obtenue pour  $\text{Gd}^2(\text{SO}_4)_3 8\text{H}_2\text{O}$ , mais l'écart n'est pas excessif parce que les méthodes sont différentes, et il y a des éléments d'incertitude quant aux expériences et aux calculs théoriques. En particulier, il est douteux que le champ soit cubique, parce que les sels de gadolinium que nous avons étudiés ont une symétrie plus réduite, par exemple monoclinique.

**21. Le problème de l'interaction dipolaire; modèles de Lorentz et de Onsager.** — On ne peut négliger l'interaction dipolaire dans les sels qui ne sont pas excessivement dilués, même dans les aluns. Arrivé à ce point, on est porté à dire que l'influence du couplage entre les dipôles sur la susceptibilité est un problème bien connu, parce que dans tous les livres sur l'électromagnétisme <sup>(106)</sup>, on montre que ce couplage est équivalent à l'introduction d'un champ local  $\mathbf{H} + \left(\frac{4\pi}{3}\right)\mathbf{M}$  au lieu du champ macroscopique  $\mathbf{H}$ . On a toujours été tenté de considérer ce résultat comme sacro-saint, parce que le grand maître Lorentz l'a obtenu. Sa formule pour le champ électrique local est  $\mathbf{E} + \left(\frac{4\pi}{3}\right)\mathbf{P}$  et l'expression

---

<sup>(106)</sup> Voir, par exemple, H. A. LORENTZ, *The Theory of Electrons*, note (54).

correspondante dans le cas magnétique est évidemment  $H + \left(\frac{4\pi}{3}\right) M$ . Naturellement, Lorentz avait parfaitement raison pour le cas examiné. Ses calculs concernent la polarisation électrique d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques, dans lesquels la polarisation est induite, au lieu d'être causée par l'orientation de dipôles permanents. Donc, il n'a étudié que les corps diélectriques non polaires. Mais, à vrai dire, le champ local de Lorentz ne s'applique pas rigoureusement aux milieux polaires du type que l'on rencontre dans la théorie du magnétisme, et les physiciens ont commis une erreur en essayant d'appliquer la formule de Lorentz aux cas que celui-ci n'envisagea pas. Onsager<sup>(107)</sup> a proposé une autre expression pour le champ local dans les substances polaires. La différence entre les modèles de Lorentz et de Onsager est indiquée dans la figure 14. On regarde toujours l'atome comme le centre d'une sphère

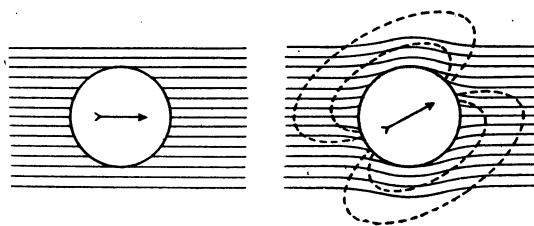


Fig. 14.

vide, mais dans le modèle de Lorentz, les lignes de force ne sont pas déviées par la présence de la cavité. Cela revient à dire que l'on fait d'abord congeler les lignes de force et que l'on construit ensuite la cavité. Au contraire, dans le modèle de Onsager, les lignes ont conscience de l'existence de la cavité. Mais, superposé au champ dévié par la cavité, il y a aussi un champ de réaction, représenté par les lignes en pointillé dans la figure 14. Ce champ signifie que le dipôle lui-même a une influence polarisante sur le milieu environnant. Le champ total est évidemment la somme du champ dévié et du champ de réaction. Si le dipôle élémentaire est parallèle au champ appliqué, la somme doit donner des lignes de force tout à fait droites, parce qu'ici on est dans le cas envisagé par Lorentz. (Évidemment, la polarisation induite est toujours parallèle au champ appliqué.) Le modèle de Onsager donne ce

(107) L. ONSAGER, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 58, 1936, p. 1486.

résultat, ce qui veut dire qu'il est d'accord avec Lorentz pour le cas parallèle, à la condition que le volume de la cavité soit égal au volume atomique. Nous sommes contraints de faire cette supposition, qui sera désormais sous-entendue. Au contraire, dans le modèle de Lorentz, les résultats sont indépendants de la grandeur de la cavité, et ordinairement on y considère la sphère comme contenant un grand nombre d'atomes. On doit regarder comme un point faible de la théorie de Onsager le fait d'être obligé de faire une supposition arbitraire sur le rayon de la cavité.

Évidemment, le champ de réaction est toujours parallèle au dipôle élémentaire, et n'a pas d'influence orientante sur celui-ci. Donc, avec le modèle d'Onsager, on ne prend pour champ effectif, déterminant la distribution spatiale des dipôles permanents dans la formule de Boltzmann, que la partie représentée par les lignes en traits pleins dans la figure, et l'on omet entièrement le champ de réaction. Dans le modèle de Lorentz, on comprend dans le champ effectif la moyenne du champ de réaction, qui est parallèle au champ appliqué. C'est ici qu'on commet une erreur en appliquant le modèle de Lorentz aux substances composées de dipôles permanents, parce que, évidemment, le champ de réaction, étant toujours parallèle au dipôle élémentaire, est sans influence orientante. Par conséquent, la formule de Lorentz donne un champ local excessivement grand pour les substances polaires, et une tendance trop rapide vers la saturation.

Le comportement d'un corps polaire est assez différent selon que l'on applique la formule de Lorentz ou celle de Onsager. Avec la première, on a

$$(21.1) \quad \chi = \frac{M}{H} = \frac{N\mu^2}{3k(T-\theta)} \quad \left( \theta = \frac{4\pi N\mu^2}{9k} \right),$$

comme on le voit, en substituant l'expression de Lorentz  $H + \left(\frac{4\pi}{3}\right)M$  pour le champ local dans la formule de Langevin  $M = \left(\frac{N\mu^2}{3kT}\right)H_{\text{loc}}$  et en résolvant  $M$  en fonction de  $H$ . Selon (21.1), il y a un point de Curie  $\theta$ , c'est-à-dire une température critique où la susceptibilité devient infinie. Cela n'implique pas qu'au-dessous de cette température le moment soit vraiment infini, mais que le moment cesse d'être linéaire en fonction de  $H$ , comme on l'a supposé pour obtenir (21.1). Au-dessous de  $\theta$ , on attendrait un comportement ferromagnétique, hystérésis, rémanence, etc.

Avec le modèle de Onsager, il n'y a pas de point de Curie. A la place de (21.1), on a, suivant Onsager, l'expression

$$(21.2) \quad \chi = \frac{3}{16\pi} \left[ -1 + \psi + \sqrt{1 + \frac{2}{3}\psi + \psi^2} \right] \cdot \left( \psi = \frac{4\pi N \mu^2}{3kT} \right).$$

Pour démontrer (21.2) on observe que selon la théorie électromagnétique, la force au centre d'une cavité sphérique dans un milieu infini est  $\frac{3\varepsilon H}{(1+2\varepsilon)}$ , où  $\varepsilon$  est la perméabilité du milieu, et  $H$  le champ en un point éloigné de la cavité. (Ordinairement, les livres traitent le cas où la cavité a une perméabilité  $\varepsilon$  et le milieu une perméabilité égale à l'unité, l'inverse de notre problème; mais on passe d'un cas à un autre par la substitution  $\varepsilon \rightarrow \frac{1}{\varepsilon}$ .) On obtient le résultat (21.2) si l'on calcule

$$\chi = \left( \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \right) = \frac{M}{H},$$

en supposant que le facteur de proportionnalité entre  $M$  et le champ au centre de la cavité est donné par la formule de Langevin. Selon (21.2), la susceptibilité ne devient jamais infinie à une température finie.

Quelle est l'expression la plus proche de la vérité, (21.1) ou (21.2)? Existe-t-il vraiment un point de Curie ou non? On a cherché à répondre à ces questions, et théoriquement et expérimentalement. Les déductions de (21.1) et de (21.2) ont été obtenues en partant de modèles légèrement phénomologiques, et par conséquent ne sont pas concluantes. On se demande d'abord si l'on peut faire un calcul exact. En principe, on peut le faire. Il s'agit de calculer la fonction de répartition

$$(21.3) \quad Z = \sum_{\lambda} e^{-\frac{W_{\lambda}}{kT}},$$

où les  $W_{\lambda}$  sont les valeurs caractéristiques de la fonction hamiltonienne

$$(21.4) \quad \mathcal{H} = - \sum_i (\mu_i \cdot H) + \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}^3} \left[ (\mu_i \mu_j) - 3 \frac{(\mu_i r_{ij})(\mu_j r_{ij})}{r_{ij}^2} \right],$$

la somme  $j > i$  s'étendant sur toutes les paires d'atomes dans le solide. Si l'on sait comment  $H$  et  $T$  apparaissent dans la fonction (21.3), on peut trouver l'énergie libre, le moment (ou la susceptibilité), l'entropie, la

chaleur spécifique, en somme tout ce que l'on désire, par des dérivés élémentaires, à savoir

$$(21.5) \quad F = -kT \log Z, \quad M = -\frac{\partial F}{\partial H}, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad C_V = T \frac{\partial S}{\partial T}.$$

Mais, malheureusement, il est impossible de calculer rigoureusement l'expression (21.3) parce qu'il faudrait connaître toutes les valeurs caractéristiques du cristal, dont le nombre est  $(2J+1)^N$ , où  $J$  est le nombre quantique interne, et où  $N$  est le nombre total d'atomes de l'ordre  $10^{23}$ . Tout ce qu'on peut faire, c'est de développer l'expression (21.3) suivant les puissances négatives de la température. Ainsi, l'on a

$$(21.6) \quad Z = (2J+1)^N \left[ 1 - \frac{\overline{\mathcal{H}}}{kT} + \frac{\overline{\mathcal{H}^2}}{2k^2T^2} - \dots \right],$$

où les barres représentent les moyennes quantiques. On peut évaluer les moyennes sans obtenir les valeurs caractéristiques individuelles, grâce à l'invariance de la somme diagonale (le *spur* ou la *trace*) dans la mécanique ondulatoire. Mais les difficultés augmentent de façon excessive avec le nombre des termes que l'on garde dans le développement. Nous n'avons pas réussi à calculer au delà de  $\mathcal{H}^4$ . [Pour la susceptibilité, cela correspond au deuxième ordre dans l'interaction dipolaire (21.4), parce que deux puissances sont épuisées par le fait qu'il faut avoir  $Z$  jusqu'au carré du champ  $H$  pour obtenir la partie du moment qui est linéaire en  $H$ .] Après des calculs assez pénibles <sup>(108)</sup>, on trouve

$$(21.7) \quad M = \frac{I}{4\pi} \left[ \psi + \frac{1}{3} \psi^2 - \frac{xQ\psi^3}{32\pi^2} + \dots \right],$$

où  $\psi = \frac{4\pi N\mu^2}{3kT}$  et où  $x$  est un facteur  $1 + \left[ \frac{3}{(8J^2+J)} \right]$  qui a la valeur unité à la limite  $J = \infty$ , correspondant à la théorie classique. Le fait que la valeur quantique de  $x$  diffère de l'unité est sans conséquence pour décider entre les méthodes de Onsager ou de Lorentz. Le facteur  $Q$  est donné par

$$(21.8) \quad Q = 2N^{-2} \sum_j \frac{1}{r_{ij}^6},$$

et dépend de la structure du cristal (réseau simplement cubique, à

---

<sup>(108)</sup> J. H. VAN VLECK, *J. Chem. Physics.*, t. 5, 1937, p. 320.

face centrée, ou à cube centré, etc.). Si l'on remplace la somme par une intégrale, dont la limite inférieure est égale au rayon  $r_0$  de la cavité de Onsager, on a

$$(21.9) \quad Q = 8\pi N^{-1} \int_{r_0}^{\infty} r^{-4} dr = \frac{8\pi}{3Nr_0^3} = \frac{32\pi^2}{9}.$$

Les développements de (21.1) et de (21.2) suivant les puissances négatives de la température sont respectivement

$$(21.10) \quad (\text{Lorentz}) \quad \chi = \frac{1}{4\pi} \left[ \psi + \frac{1}{3}\psi^2 + \frac{1}{9}\psi^3 + \dots \right],$$

$$(21.11) \quad (\text{Onsager}) \quad \chi = \frac{1}{4\pi} \left[ \psi + \frac{1}{3}\psi^2 - \frac{1}{9}\psi^3 + \dots \right].$$

Si l'on emploie la valeur (21.9) de  $Q$  et qu'on pose  $x = 1$ , l'expression rigoureuse (21.7) s'accorde avec (21.11) jusqu'au troisième terme, mais avec (21.10) seulement jusqu'au deuxième. Il paraît donc que la formule d'Onsager est plus correcte que celle de Lorentz. Malheureusement, l'accord jusqu'au troisième membre de (21.11) s'achève seulement avec la valeur approximative (21.9) de  $Q$ . Si l'on évalue  $Q$  rigoureusement, pour un réseau cristallin cubique à face centrée, structure caractéristique des aluns, on a  $Q = 14,4$ , et le troisième coefficient dans (21.7) devient  $-\frac{1}{22}$ , à mi-chemin à peu près entre la valeur  $+\frac{1}{9}$  de Lorentz et celle  $-\frac{1}{9}$  d'Onsager.

Il paraît donc que la vérité se trouve quelque part entre les deux modèles, et théoriquement on ne peut dire si un milieu doit devenir ferromagnétique en vertu du couplage dipolaire. On cherche alors à répondre à la question expérimentalement. Tout d'abord, on sait qu'on a des corps ferromagnétiques, par exemple le fer; mais ici il s'agit du couplage ferromagnétique, dont le potentiel est effectivement

$$V = -2 \left( \frac{J}{4\beta^2} \right) (\mu_i \mu_j)$$

( $J$  l'intégrale d'échange, voir Chapitre VII) au lieu du potentiel dipolaire (19.4). Ce dernier est moins isotropique que le potentiel caractéristique d'échange, et ainsi l'existence du ferromagnétisme ordinaire ne nous dit pas si l'interaction dipolaire conduit au ferromagnétisme. Les points de Curie donnés par l'expression  $\theta = \frac{4\pi N\mu^2}{9k}$  de Lorentz (21.1)

sont si petits qu'ils ne doivent paraître que dans le domaine obtenu par la désaimantation adiabatique. En effet, dans certaines expériences, Simon et ses collaborateurs <sup>(109)</sup> ont trouvé une faible hystérèse. Il semble d'abord que le modèle de Lorentz, avec un point de Curie, soit mieux applicable que celui d'Onsager. Mais l'hystérèse doit apparaître seulement pour un échantillon très allongé, parallèle au champ. Pour un échantillon sphérique, il y a des corrections démagnétisantes qui tiennent compte du fait que le champ en présence du corps magnétique n'est naturellement pas tout à fait le même que celui qui est mesuré en l'absence de l'échantillon <sup>(110)</sup>. Pour une sphère, ces corrections annulent exactement le terme de Lorentz, de sorte que le champ local est le même que le champ mesuré  $H$ . Donc le ferromagnétisme dû à l'interaction dipolaire doit disparaître pour un échantillon sphérique. Mais, même avec une sphère, Simon <sup>(111)</sup> trouve de l'hystérèse, sans doute encore moins qu'avec un échantillon allongé, mais apparaissant presque à la même température. Donc il semble que le ferromagnétisme découvert par Simon ne soit pas un vrai ferromagnétisme dû à l'interaction dipolaire, mais une espèce pathologique qui ne précise pas si l'interaction dipolaire conduit à un point de Curie. Finalement, on peut se demander si des expériences diélectriques, au lieu d'expériences magnétiques, ne nous donneraient pas des renseignements sur ce sujet. On rencontre cette même question (l'interaction dipolaire conduit-elle à la saturation ?) aussi bien dans la théorie de la constante diélectrique que dans la théorie des susceptibilités magnétiques. Mais maintenant les points de Curie sont de l'ordre de  $10^3$  degrés (par exemple  $1700^\circ\text{K}$  pour l'eau). En fait, on ne trouve pas l'analogue électrique du ferromagnétisme (sauf pour le sel de Seignette, corps très anisotrope et donc sans intérêt pour nous); on obtient donc des indications en faveur de l'hypothèse d'Onsager. Cependant, Fowler et Debye <sup>(61)</sup> suggèrent que dans les corps solides diélectriques les dipôles ne tournent pas librement. Si l'on accepte la théorie de Fowler et de Debye, on peut réconcilier les données expérimentales sur les constantes diélectriques

---

<sup>(109)</sup> KURTI, LAINÉ, ROLLIN et SIMON, *C. R. Acad. Sc.*, t. 202, 1936, p. 1576; t. 204, 1937, p. 675 et 754.

<sup>(110)</sup> Pour un exposant excellent des corrections désaimantantes, voir STONER, *Magnetism and Matter*, p. 38-40.

<sup>(111)</sup> SIMON et KURTI, résultats non encore publiés.

avec l'expression de Lorentz pour le champ local. A notre avis <sup>(112)</sup>, cette théorie a rencontré de graves difficultés. En somme les études diélectriques ne fournissent pas une réponse définitive à notre question fondamentale.

**22. Substances dans lesquelles on peut négliger l'effet Stark; l'alun de titane.** — Dans le paragraphe 21, nous avons considéré des atomes soumis uniquement à une interaction dipolaire. Nous avons vu que, même avec cette simplification, le problème est très compliqué. Malheureusement, pour la plupart des substances, on doit considérer simultanément l'effet Stark cristallin. Pour l'alun de titane, cependant, ce dernier n'intervient pas aux très basses températures. L'état fondamental est un doublet et grâce au théorème de Kramers (§ 12), il ne peut être décomposé par un champ cristallin. (Il est toujours sous-entendu que la dégénérescence orbitale est levée par l'effet Stark et nous ne nous occupons que de la décomposition des niveaux de spin.) Donc, aux basses températures, la chaleur spécifique doit résulter seulement de l'interaction spin-spin, parce que celle qui est due aux vibrations interatomiques suit la loi  $T^3$  de Debye et par conséquent est négligeable aux températures obtenues par la désaimantation adiabatique. Malheureusement, comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe 21, on ne peut obtenir l'expression théorique de la chaleur spécifique due à l'interaction spin-spin, que comme une série de puissances en  $\frac{1}{T}$ , dont on connaît seulement les premiers termes, à savoir <sup>(113)</sup>

$$(22.1) \quad C_V = Nk \left[ 2,40 \left( \frac{\tau}{T} \right)^2 - 4,35 \left( \frac{\tau}{T} \right)^3 + 13,5 \left( \frac{\tau}{T} \right)^4 - \dots \right],$$

où

$$\tau = \frac{3N\beta^2}{k}.$$

La vérification de cette expression se heurte toujours à la difficulté qu'on mesure expérimentalement la température magnétique  $T^*$ , au lieu

<sup>(112)</sup> J. H. VAN VLECK, *J. Chem. Physics*, t. 5, 1937, p. 320.

<sup>(113)</sup> I. WALLER, *Zeits. f. Physik*, t. 104, 1936, p. 132; VAN VLECK, HEBB et PURCELL, *loc. cit.* Le premier terme de (22.1) est dérivé dans (25.13) de notre Chapitre VI; pour le cas de l'alun de titane on a dans (25.13)  $\delta = 0$ ,  $S = \frac{1}{2}$ ,  $Q = 14,4$ .

de la température thermodynamique qui entre dans (22.1). En effet, l'interaction dipolaire détruit la loi de Curie, de sorte que les deux températures ne peuvent pas être les mêmes. Évidemment on peut passer de la température magnétique définie par  $\chi = \frac{N\mu^2}{3kT^*}$  à la température thermodynamique  $T$  de deux façons différentes, suivant qu'on considère correcte la formule (21.1) de Lorentz ou celle (21.2) d'Onsager. (Pour le cas du  $Ti^{++}$ , où  $S = \frac{1}{2}$ ,  $g = 2$ , la valeur de  $\mu^2$  est  $3\beta^2$ .) Une autre possibilité est fournie par une formule donnant la susceptibilité

$$(22.2) \quad \chi = \frac{N\mu^2}{T - \theta + 1,23 \left( \frac{\theta^2}{T} \right)}, \quad \left( \theta = \frac{4\pi N\mu^2}{9k} \right),$$

que nous avons déjà publiée par ailleurs (<sup>108</sup>), et qui est fondée sur des hypothèses analogues à celles introduites dans la théorie du ferromagnétisme de Heisenberg, lequel supposait que les valeurs caractéristiques de l'énergie pour un spin donné du cristal entier avaient une distribution gaussienne. Les résultats obtenus avec les divers procédés sont illustrés dans les figures 15 et 16. Dans la courbe C-exp. on suppose que la température magnétique est la même que la température vraie, tandis que D-exp., E-exp. et B-exp. se basent respectivement sur (21.1), (22.2), et (21.2). Les courbes théoriques de la figure 15 sont fournies par (22.1). Les résultats obtenus avec la formule gaussienne (22.2) sont particulièrement mauvais. L'hypothèse de Lorentz correspond à la première approximation de la théorie de Heisenberg, selon laquelle tous les états d'un spin cristallin donné ont la même énergie. Il est bien connu que, même dans la théorie du ferromagnétisme, les résultats obtenus avec la première approximation sont plus satisfaisants que ceux obtenus avec la distribution gaussienne (<sup>115</sup>). En dehors de l'incertitude, qui concerne le rapport de  $T$  à  $T^*$ , il y a aussi la difficulté due à la convergence du développement (22.1) qui est très mauvaise aux basses températures. Comme le montre la figure 15, les résultats sont moins satisfaisants avec trois termes qu'avec un seul. Avec trois termes,

(<sup>114</sup>) Les données expérimentales sur les aluns de titane et de chrome illustrées dans les figures 15, 16, 17, et utilisées par Hebb et Purcell (<sup>104</sup>), viennent des mesures non publiées de Kurti et Simon.

(<sup>115</sup>) Voir paragraphe 29, pour des détails et des références.

on obtiendrait une chaleur spécifique négative, absurdité évidente, si la température était assez basse. Avec le modèle d'Onsager on peut obtenir une expression de la chaleur spécifique sous forme de développement fini, à savoir  $(^{104})$ ,  $(^{108})$ .

$$(22.3) \quad C_V = Nk \left( \frac{4\pi}{3} \right)^2 \frac{d}{dT} \left[ \frac{\chi}{1 + \left( \frac{8\pi\chi}{3} \right)} \right].$$

La courbe correspondante est donnée dans la figure 16. On voit qu'en

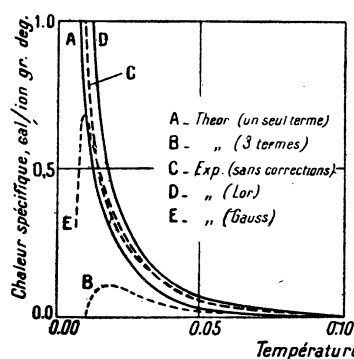


Fig. 15.

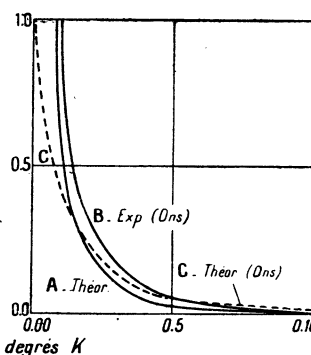


Fig. 16.

Fig. 15 et 16. — Chaleur spécifique de l'alun de titane. Aux mesures calorimétriques de Kurti et Simon, représentées par la courbe Exp. (sans corrections), Hebb et Purcell ont appliqué des corrections qui ont pour but de tenir compte de la différence entre la température empirique  $T^*$  et la température thermodynamique. Ces corrections ne peuvent être faites avec précision, et ont des valeurs différentes suivant les formules (21.1), (21.2) et (22.2) pour la susceptibilité.

utilisant partout le modèle d'Onsager, c'est-à-dire dans la chaleur spécifique et dans la susceptibilité, l'accord est assez satisfaisant.

**23. L'intervention simultanée de l'effet Stark cristallin et du couplage dipolaire; l'alun de chrome.** — Passons maintenant aux substances où l'on doit à la fois considérer l'effet Stark cristallin et l'interaction dipolaire. Les exemplaires rencontrés le plus souvent sont les aluns de fer et de chrome. Le cas du chrome est plus simple, donc plus favorable que celui du fer, parce que le comportement des niveaux du multiplet  $^4F_{T_2}$  est beaucoup plus simple que celui de  $^6S$ . Les quatre composantes de  $^4F_{T_2}$  ne se séparent pas dans un champ cubique, mais sont

résolues en deux doublets dans un champ de moindre symétrie, comme le montre la figure 11. (Les aluns sont des cristaux microscopiquement cubiques, mais la symétrie du champ local n'est que trigonale.) Évidemment, la théorie est beaucoup plus compliquée que pour l'alun du titane, où il ne s'agit pas d'un dédoublement Stark, et nous n'entrerons pas dans les détails. Nous pouvons signaler cependant que les courbes de la chaleur spécifique pour le chrome sont très différentes de celles du titane. Il y a un maximum, dans les courbes de la figure 17, qui est dû à

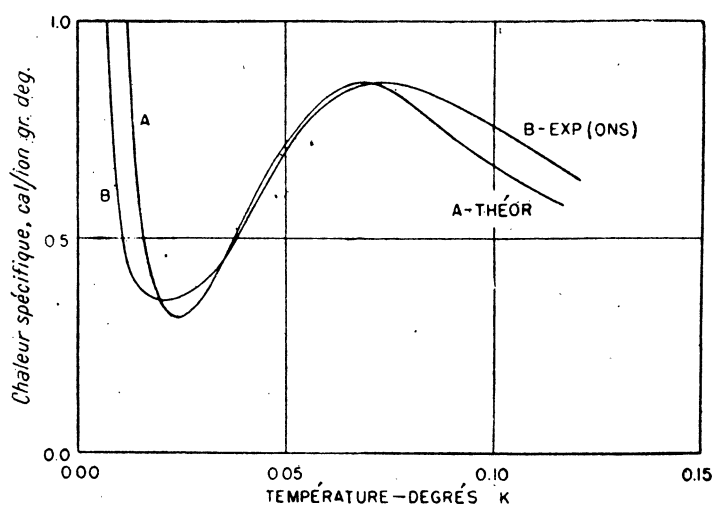


Fig. 17. — Chaleur spécifique de l'alun de chrome. La courbe théorique est calculée en supposant que la décomposition des niveaux Stark est  $0^{\circ},17 = 0,12 \text{ cm}^{-1}$ , et que l'interaction dipolaire peut être représentée par le modèle d'Onsager.

la redistribution des électrons entre les deux doublets, dans laquelle le quartet est résolu par effet Stark. Comme le montre la figure 17, Hebb et Purcell trouvent un accord modérément satisfaisant entre la théorie et l'expérience, en utilisant partout le modèle d'Onsager, superposé à la théorie des niveaux Stark pour  $S = \frac{1}{2}$  et en supposant que la décomposition  $\delta$  soit égale à  $0,12 \text{ cm}^{-1}$  ou  $0,17^{\circ}$ .

Évidemment, la difficulté la plus sérieuse dans l'application de la théorie est que les températures obtenues par les expériences sur la désaimantation adiabatique sont si basses que les expressions rigoureuses, sous forme de série, comme par exemple (22.1), ne convergent pas.

Pour l'étude théorique initiale, il serait préférable de ne pas essayer d'obtenir expérimentalement les températures les plus basses possibles, mais, au contraire, d'employer des champs démagnétisants pas trop grands. Ainsi les températures finales ne seraient pas assez basses pour qu'il soit nécessaire de prendre plus que le premier terme du développement. Heureusement, Casimir, de Haas et Clerk (<sup>116</sup>), à Leyde, ainsi que Bleaney (<sup>117</sup>), un élève de Simon à Oxford, viennent de faire des expériences de cette nature sur l'alun de chrome, et ont étudié le comportement dans le domaine où la température finale est de l'ordre de 0,1 °K au lieu de 0,01 °K. Dans ce domaine, on peut représenter, au moins approximativement, l'influence du couplage par la méthode de Lorentz; en effet le désaccord entre les formules fournies par cette méthode et les expressions rigoureuses n'apparaît que si les températures sont si basses qu'il est indispensable de prendre un grand nombre de termes du développement en  $\frac{1}{T}$ , et non pas seulement les premiers. L'effet Stark cristallin n'est pas négligeable par rapport à  $kT$ , mais la théorie du quartet de chrome  $^4F_{7/2}$  est assez simple et a été développée par Hebb et Purcell. (Les études de Casimir sur les sels du gadolinium aux températures encore plus élevées, où le couplage dipolaire et l'effet Stark sont tous deux petits par rapport à  $kT$ , ont déjà été mentionnées à la fin du paragraphe 20.)

TABLEAU VI. — *Expériences de Casimir, de Haas et de Clerk.*

| $T^*$ . | $T_{Lor.}$ | $\frac{S}{Nk}$ (expér.). | $\frac{S}{Nk}$ (théor.). |
|---------|------------|--------------------------|--------------------------|
| 0,877   | 0,875      | 1,374                    | 1,374                    |
| 0,701   | 0,699      | 1,367                    | 1,367                    |
| 0,508   | 0,502      | 1,349                    | 1,349                    |
| 0,365   | 0,359      | 1,317                    | 1,317                    |
| 0,251   | 0,242      | 1,248                    | 1,247                    |
| 0,178   | 0,166      | 1,138                    | 1,132                    |
| 0,124   | 0,108      | 0,968                    | 0,956                    |
| 0,095   | 0,077      | 0,815                    | 0,820                    |
| 0,078   | 0,060      | 0,703                    | 0,749                    |
| 0,048   | 0,033      | 0,506                    | 0,664                    |

(<sup>116</sup>) CASIMIR de HAAS et de KLERK, *Physica*, t. 6, 1939, p. 365.(<sup>117</sup>) B. BLEANEY, résultats non publiés.

TABLEAU VII. — *Expériences de Bleaney.*

| $T^*$ . | $T_{\text{Lor.}}$ | $T_{\text{Ohs.}}$ | $T$ . | $\frac{S}{Nk}$ (expér.). | $\frac{S}{Nk}$ (théor.). |
|---------|-------------------|-------------------|-------|--------------------------|--------------------------|
| 1,00    | 1,00              | 1,00              | 1,00  | 1,378                    | 1,378                    |
| 0,406   | 0,40              | 0,40              | 0,400 | 1,338                    | 1,338                    |
| 0,292   | 0,28              | 0,28              | 0,28  | 1,297                    | 1,296                    |
| 0,215   | 0,205             | 0,200             | 0,20  | 1,228                    | 1,228                    |
| 0,177   | 0,166             | 0,160             | 0,16  | 1,167                    | 1,162                    |
| 0,140   | 0,125             | 0,119             | 0,12  | 1,063                    | 1,052                    |
| 0,122   | 0,107             | 0,097             | 0,10  | 0,989                    | 0,973                    |
| 0,103   | 0,087             | 0,075             | 0,08  | 0,887                    | 0,878                    |
| 0,086   | 0,068             | 0,055             | 0,06  | 0,768                    | 0,776                    |

Les résultats de Casimir, de Haas et de Clerk sont donnés dans le Tableau VI et ceux de Bleaney dans le Tableau VII. Les valeurs « expérimentales » de l'entropie  $S$  sont obtenues avec l'expression (19.2) pour l'entropie magnétique à la température de l'hélium liquide, tandis que les valeurs « théoriques » sont calculées avec l'expression

$$S = \int \frac{C_v}{T} dT,$$

où  $C_v$  est la chaleur spécifique théorique et où la constante d'intégration est déterminée en tenant compte du fait que l'entropie doit être nécessairement égale à  $Nk \log_e 4$ , si la température est suffisamment élevée pour que les décompositions Stark et dipolaire puissent être considérées comme négligeables.

Casimir et ses collaborateurs n'ont pas mesuré les températures par la méthode thermodynamique, mais ils les ont obtenues à partir des températures magnétiques en supposant que l'interaction dipolaire peut être représentée par la méthode de Lorentz. Cette dernière, cependant, n'est qu'une approximation, qui n'est pas valable si la température est trop basse. Ce fait explique sans doute les différences entre les entropies expérimentales et théoriques dans le Tableau VI au-dessous de 0,1°K environ. Les différences correspondantes dans le Tableau VII sont beaucoup plus petites parce que, dans les expériences de Bleaney, il n'y a pas d'incertitude sur la température vraie. En effet, celui-ci a utilisé la méthode expérimentale pour déterminer la température thermodynamique, que nous avons discutée au paragraphe 19. Dans le

Tableau VII, nous incluons aussi les températures tirées des  $T^*$ , à l'aide des formules d'Onsager et de Lorentz. On constate que la formule d'Onsager constitue une meilleure approximation que celle de Lorentz.

Les tableaux montrent que la température vraie est plus petite que la température magnétique. Ce fait est le résultat de l'effet Stark cristallin. Sans ce dernier, on aurait eu l'inverse, parce que le couplage dipolaire tend à rendre  $T$  plus grand que  $T^*$ . Il faut signaler que le passage de  $T^*$  à  $T_{\text{Lor.}}$  et à  $T_{\text{Ons.}}$  tient compte non seulement du couplage dipolaire, mais aussi de l'effet Stark, et se base sur des formules de Hebb et Purcell, qui sont les extensions de (21.1) et (21.2) et qui tiennent compte de l'influence du champ cristallin.

Casimir, de Haas et de Klerk trouvent que la décomposition  $\delta$  du quartet du chrome (*fig.* 11, § 19) est de  $0,27^\circ$ , tandis que Bleaney trouve  $\delta = 0,24^\circ$ . L'accord est satisfaisant, vu les diverses difficultés. Ces résultats sont tous deux nettement plus grands que le résultat  $0,17^\circ$  obtenu dans les calculs primitifs de Hebb et Purcell, mais ces derniers étaient obligés d'utiliser des données expérimentales plus anciennes et obtenues, en outre, à des températures trop basses pour permettre une représentation rigoureuse de l'interaction dipolaire.

## CHAPITRE VI.

### LA RELAXATION PARAMAGNÉTIQUE.

**24. Dispersion et absorption paramagnétiques.** — Ordinairement, on pense que les phénomènes de dispersion et d'absorption sont dus à l'interaction entre le vecteur électrique du champ électromagnétique et le moment électrique d'un atome. Jusqu'à tout récemment on ne s'était pas rendu compte que, dans un milieu paramagnétique ou ferromagnétique, il y avait aussi une dispersion et une absorption magnétiques qui se produisent parce que tout champ périodique agit aussi sur le moment magnétique de l'atome. Évidemment, les équations de Maxwell sont symétriques en  $E$  et  $H$ , de sorte qu'il doit y avoir un parallélisme entre les phénomènes électriques et magnétiques. La différence principale

consiste en ce que les domaines de résonance sont loin l'un de l'autre, à savoir, dans la région des longueurs d'ondes radioélectriques pour le cas magnétique et dans la région optique pour le cas électrique (par exemple, 5890 Å pour le sodium). Donc, les expériences sur la dispersion magnétique exige l'emploi de la technique de la radio. Une série d'expériences très intéressantes sur ce sujet ont été faites par Gorter <sup>(118)</sup> et autres physiciens hollandais. On trouve plus d'une vingtaine de publications traitant ce sujet dans les volumes récents de *Physica*. On appelle souvent ces phénomènes de dispersion et d'absorption magnétiques la « relaxation paramagnétique », parce qu'elle nous donne des renseignements sur les temps de relaxation concernant l'orientation des aimants élémentaires de l'état solide.

On peut soumettre la relaxation paramagnétique à l'expérience de deux façons différentes. Pour mesurer la dispersion, on utilise une méthode d'induction et on détermine l'effet de l'introduction d'un corps paramagnétique sur l'induction mutuelle de deux bobines ou sur la self-induction d'une seule. Pour mesurer l'absorption, on détermine la chaleur dégagée. La chaleur spécifique pouvant être considérée comme connue, grâce à d'autres expériences, il suffit d'observer la rapidité avec laquelle la température s'élève. Souvent il est nécessaire de faire des expériences à basse température et, dans ce but, Gorter a utilisé la méthode de thermométrie suivante. Il entoure l'échantillon magnétique d'hélium à l'état gazeux qui sert en même temps de thermomètre, sa pression indiquant automatiquement la température.

Au premier abord, on pourrait croire que la dispersion magnétique n'existe pas, parce que, pour avoir une période de résonance, il faut que le système ait un moment oscillant. Avec un moment constant, la dispersion est impossible, parce qu'il n'y a pas de période caractéristique. En général, la partie principale du moment magnétique est proportionnelle au moment de quantité de mouvement, et l'on sait très bien que, pour un atome isolé, le moment angulaire est une constante du mouvement du système dynamique et ne subit aucune oscillation. Mais

---

<sup>(118)</sup> C. J. GORTER, *Physica*, t. 3, 1936, p. 503; voir aussi les autres références de ce chapitre, les thèses de Brons et de Teunissen (Groningue, 1938 et 1939), et le rapport de Gorter et Kronig dans les comptes rendus de la réunion d'études sur le magnétisme, Strasbourg, 1939. Gorter vient d'écrire une monographie *Paramagnetic Relaxation* (Elsevier, Amsterdam et New-York, 1947).

à l'état solide, on rencontre des perturbations qui détruisent la constance du moment angulaire ou magnétique. Il y a deux effets de ce genre :

(I). L'interaction entre les aimants élémentaires, due au potentiel dipolaire.

(II). Le couplage des aimants avec les vibrations du réseau cristallin qui permet aux dipôles de changer leurs orientations en échangeant leur énergie avec les ondes de Debye.

A cause de ces deux effets, la direction d'un dipôle et donc le moment magnétique cessent de rester constants.

Waller<sup>(119)</sup> a calculé que par suite de l'effet (I), il existe un temps de relaxation  $\tau_m^0$  de l'ordre  $10^{-10}$  sec.; c'est-à-dire qu'un aimant doit se renverser à peu près  $10^{10}$  fois par seconde. Donc, l'effet (I) est la cause principale des oscillations des moments atomiques, parce que les changements d'orientation dus à (II) sont moins fréquents. On doit s'attendre, par conséquent, à ce que la région caractéristique de la dispersion et de l'absorption magnétiques soit d'environ  $10^{10}$  sec<sup>-1</sup>, parce que la résonance est grande quand la fréquence du champ électromagnétique appliqué se rapproche de la fréquence moyenne de relaxation d'un dipôle élémentaire. Malheureusement, il n'est pas facile de faire des mesures quand la longueur d'onde est de l'ordre de 10 cm. Le plus qu'on puisse dire expérimentalement jusqu'à présent est que l'extrapolation des mesures faites aux longueurs d'ondes plus longues, dans le domaine radio-électrique, indique qu'il n'est pas invraisemblable que la région caractéristique de l'effet (I) se trouve aux environs de la valeur approximative prévue de  $10^{-10}$  sec.

Puisque l'effet (I) donne lieu à des échanges d'énergie beaucoup plus fréquents que ceux dus à l'effet (II), on doit s'attendre à ce que (I) soit complètement masqué par (II). Cependant, il existe une méthode très élégante, trouvée par Gorter<sup>(120)</sup>, d'isoler (II) de (I). L'idée consiste à appliquer un champ constant  $H_c$  parallèle au champ oscillant  $h \cos \omega t$ , avec  $H_c \gg h$ . On ne doit pas confondre le champ oscillant qui est utilisé pour mesurer la dispersion avec le champ constant  $H_c$  qui lui est super-

<sup>(119)</sup> I. WALLER, *Zeits. f. Physik*, t. 79, 1932, p. 370.

<sup>(120)</sup> C. J. GORTER, *Phys. Rev.*, t. 51, 1937, p. 778; GORTER et BRONS, *Physica*, t. 4, 1937, p. 579; t. 5, 1938, p. 60 et 999; TEUNISSEN et GORTER, *Physica*, t. 5, 1938, p. 486 et 855.

posé. L'application du champ  $H_c$  a pour effet de rendre plus difficile le renversement d'un aimant élémentaire par l'interaction dipolaire. Évidemment, le travail  $\Delta W$  nécessaire pour un tel renversement est de l'ordre de grandeur  $2\beta H_c$ , où  $\beta$  est le magnéton de Bohr. Mais puisque la loi de conservation de l'énergie est valable, il faut qu'il y ait un changement dans l'énergie dipolaire qui compense cette altération  $\Delta W$  dans l'énergie associée au champ appliqué  $H_c$ . Le potentiel dipolaire entre deux atomes voisins est de l'ordre de  $\frac{\beta^2}{r_{ij}^3}$ , où  $r_{ij}$  est la distance entre eux. Donc, si  $H_c\beta \gg \frac{\beta^2}{r_{ij}^3}$ , les changements d'orientation dus à (I) sont effectivement bloqués. On peut dire que les potentiels dipolaires sont si pauvres que le pouvoir d'achat de leur monnaie est trop petit pour permettre des échanges fréquents d'énergie avec l'effet Zeeman dont les quanta sont très grands. Par conséquent, le moment atomique est congelé et ne peut pas donner lieu aux tremblements ou aux oscillations qui sont nécessaires pour l'existence des phénomènes de résonance ou de dispersion. La figure 18 montre comment le champ constant réduit la susceptibilité

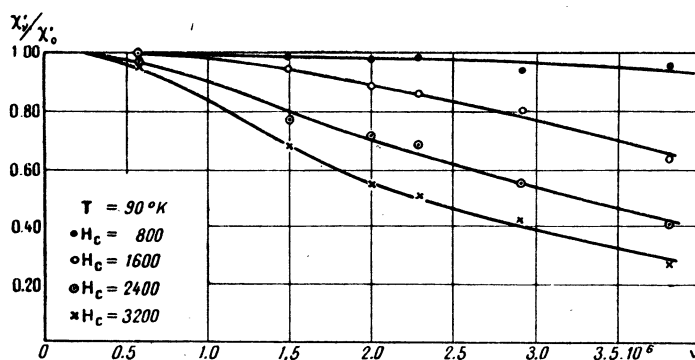


Fig. 18. — Dispersion magnétique de l'alun de fer à 90° K. L'ordonnée est le rapport entre la susceptibilité  $\chi'_\nu$  à une fréquence  $\nu$  et la susceptibilité statique  $\chi'_0$ .

pour des champs périodiques et conduit à une dispersion marquée pour des fréquences de l'ordre de  $10^{+7}$  sec<sup>-1</sup>.

Donc, l'introduction d'un champ constant parallèle au champ oscillant met le mécanisme (I) hors d'usage, et nous permet d'examiner le mécanisme (II). En effet, on trouve que le temps de relaxation  $\tau_r$  caractéristique de l'effet (II) (couplage avec le réseau cristallin) est, par exemple, de l'ordre de  $10^{-7}$  sec., pour l'alun de fer à 77° K, et de  $10^{-2}$  à  $1,3^\circ$  K.

L'introduction d'un champ constant perpendiculaire au champ oscillant est très différente du cas de parallélisme. Les renversements des aimants élémentaires dans la direction du champ constant sont toujours bloqués, mais cela n'empêche pas qu'il y ait un moment oscillant si celui-ci est perpendiculaire à  $H_c$ , parce qu'alors l'énergie est la même si le moment  $\mu$  est parallèle ou anti-parallèle à  $h$ . Ainsi, l'on doit s'attendre à ce qu'un champ perpendiculaire ne détruise pas les oscillations et n'ait pas d'influence sur la dispersion. Il en est ainsi expérimentalement. On n'a jamais constaté que l'introduction d'un champ perpendiculaire change la dispersion. Gorter a cependant trouvé <sup>(121)</sup> que l'absorption de la chaleur est réduite dans le cas perpendiculaire. Nous n'essaierons pas d'étudier en détail ce phénomène d'absorption, mais Gorter et Kronig <sup>(122)</sup> en ont donné une interprétation vraisemblable, fondée sur l'idée que la superposition de la fréquence de Larmor dans un champ constant aux « fréquences de tremblement » dues à l'interaction dipolaire, a pour effet de déplacer le maximum d'absorption vers les longueurs d'onde plus courtes. Par conséquent, avec les longueurs d'onde employées expérimentalement, on est plus loin de la résonance et l'absorption est diminuée. Naturellement, la précession de Larmor autour du champ  $H_c$  est perceptible seulement dans les directions perpendiculaires à  $H_c$  et ces considérations ne s'appliquent qu'au cas perpendiculaire. Quand les deux champs sont parallèles, les régions caractéristiques sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde, parce que les mouvements des dipôles élémentaires sont arrêtés; par conséquent, l'introduction du champ constant parallèle au champ oscillant peut augmenter ou diminuer l'absorption, suivant que l'on se trouve d'un côté ou de l'autre du centre de résonance. Il en est ainsi expérimentalement.

La description précédente des méthodes de détermination des temps de relaxation peut paraître au lecteur assez qualitative et trop vague. Kronig et Gorter ont développé une méthode d'analyse d'un caractère quantitatif plus accusé, dans laquelle ils cherchent à représenter les données expérimentales par des courbes analogues à celles que Debye a utilisées dans l'étude de la dispersion aux radio-fréquences pour le cas un peu analogue de la polarisation diélectrique des liquides. Cependant, certains aspects de cette méthode sont quelque peu phénoménologiques.

Une méthode assez différente a été proposée par Casimir et du Pré <sup>(123)</sup> qui donnent une analyse thermodynamique très élégante, dont nous allons présenter les détails ci-après.

---

<sup>(121)</sup> C. J. GORTER, *Physica*, t. 3, 1936, p. 1006.

<sup>(122)</sup> GORTER et KRONIG, *Physica*, t. 3, 1936, p. 1009; R. de L. KRONIG, *ibid.*, t. 5, 1938, p. 65.

25. **La théorie thermodynamique de Casimir et du Pré.** — L'idée centrale de la méthode de Casimir et du Pré <sup>(123)</sup> est que les spins ont une température  $T_s$ , qui ne doit pas être la même que la température  $T_r$  du réseau cristallin. Supposons d'abord que ce dernier ait une capacité thermique infinie et puisse donc être regardé comme un thermostat. Si la période  $\frac{2\pi}{\omega}$  du champ magnétique est grande par rapport au temps  $2\pi\tau_r$  caractéristique de l'échange d'énergie entre le système du spin et le réseau cristallin, les spins seront toujours à la même température que le réseau cristallin, et la susceptibilité sera isotherme. Mais, si  $\frac{1}{\omega}$  est petit par rapport à  $\tau_r$ , les oscillations seront trop rapides pour permettre un échange d'énergie entre les deux. Par conséquent, le système du spin est isolé et l'on a la susceptibilité adiabatique. La région de passage de la susceptibilité isotherme à la susceptibilité adiabatique, où la période du champ imprimé est comparable au temps de relaxation  $\tau_r$ , est celle de la dispersion magnétique due à l'effet (II).

Peut-être comprendra-t-on mieux le comportement du modèle thermodynamique de Casimir et du Pré si l'on considère une analogie superficielle avec un système thermique très simple. Supposez, comme dans la figure 19, qu'on ait un piston dans un cylindre rempli d'un gaz bien

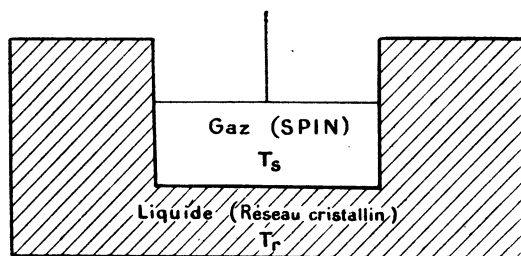


Fig. 19.

brassé et par conséquent ayant partout la même température. Supposez aussi que le cylindre soit entouré d'un réservoir contenant un liquide d'une capacité thermique très grande, qui conserve partout la même

<sup>(123)</sup> CASIMIR et DU PRÉ, *Physica*, t. 5, 1938, p. 507; H. B. G. CASIMIR, *Physica*, t. 6, 1939, p. 156. Notre présentation suit particulièrement la deuxième de ces publications. Voir aussi P. DEBYE, *Phys. Zs.*, t. 39, 1938, p. 616.

température. Les parois qui séparent le gaz du liquide doivent avoir une conductibilité finie. Le piston est comprimé périodiquement. Quand le piston est comprimé, le gaz a une tendance à s'échauffer. Mais si la période de compression est lente, par rapport à la vitesse avec laquelle les parois conduisent la chaleur, le gaz est toujours en équilibre avec le thermostat, et par conséquent reste à une température constante. Dans ce cas, le comportement de la compression sera isotherme. Si, au contraire, le période de compression est très courte, le cylindre n'aura pas le temps de transmettre de la chaleur au thermostat, et la compression deviendra adiabatique. Le passage du cas isotherme au cas adiabatique a lieu quand la période de compression est comparable au temps de relaxation associé au passage d'énergie du gaz au liquide.

Évidemment, le gaz correspond au système de spin, et le liquide au réseau cristallin, et les compressions isothermes et adiabatiques aux susceptibilités de même nature. On peut poursuivre la comparaison encore plus loin, et montrer que, dans le système thermique, il y a absorption de chaleur quand la période de compression est comparable au temps de relaxation pour la transmission de la chaleur à travers les parois. En effet, pendant que le piston comprime le gaz, celui-ci s'échauffe et atteint une température plus haute que celle du thermostat. Le contact avec le thermostat a par conséquent une tendance à refroidir le cylindre. La température et, par suite, la pression en un point de la course du piston sont plus réduites au retour qu'à l'aller. Par conséquent, la détente ne permet pas de récupérer tout le travail qui a été consommé dans la compression. En vertu de la première loi de la thermodynamique, il y a transformation de travail mécanique en chaleur. Dans les cas limites isotherme ou adiabatique, une telle transformation n'a pas lieu parce que, en un point donné, la pression est la même à l'aller qu'au retour. Donc l'absorption n'est appréciable que dans la région où la période du piston est comparable au temps de relaxation.

*Détails mathématiques.* — Considérons maintenant les détails mathématiques du calcul de Casimir. Soit  $T_s$  et  $T_r$  les températures du système de spin et du réseau cristallin, et soit  $C_r$  la chaleur spécifique de ce dernier. Il n'est pas nécessaire d'imposer la restriction  $C_r = \infty$ , et de faire donc l'hypothèse que le réseau est un réservoir de capacité infinie. Le réseau ne sert évidemment de thermostat que dans le cas

spécial  $C_r = \infty$ . On suppose que le transport  $dQ$  de chaleur entre le système de spin et le réseau est proportionnel à la différence de température entre les deux. On a donc :

$$(23.1) \quad dQ = \tau(T_r - T_s) dt, \quad \text{et aussi} \quad dQ = -C_r dT_r.$$

La première loi de la thermodynamique nous donne

$$(23.2) \quad dQ = dU_s - H dM = dE_s + M dH,$$

où  $U_s$  est l'énergie interne du système de spin,  $M$  le moment magnétique et  $E_s$  la fonction  $E_s = U_s - HM$ .

La différentielle  $dS = \frac{dQ}{T_s}$  de l'entropie est une différentielle totale exacte. On a donc

$$-\frac{1}{T_s^2} \left( \frac{\partial E_s}{\partial H} + M \right) + \frac{1}{T_s} \frac{\partial M}{\partial T_s} = 0,$$

et la relation (23.2) devient

$$(23.3) \quad dQ = C_H dT_s + T_s \frac{\partial M}{\partial T_s} dH \quad \text{avec} \quad C_H = \left( \frac{\partial E_s}{\partial T_s} \right)_H.$$

Considérons maintenant le comportement de la substance dans un champ oscillant de la forme

$$H = H_c + h = H_c + h_0 e^{i\omega t}.$$

Posons

$$(23.4) \quad T_r = T_0 + \theta = T_0 + \theta_0 e^{i\omega t}, \quad T_s - T_r = \theta_0 e^{i\omega t}, \quad M = M_0 + m_0 e^{i\omega t},$$

où  $T_0$  est la valeur moyenne de la température. Nous supposons que  $h$ ,  $\theta$  et  $\theta$  sont petits, de sorte que nous pouvons écrire

$$(23.4) \quad m = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H (\theta + \Theta) + \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T h,$$

où les dérivées se rapportent au point  $H_c, T_0$ . En nous servant de (23.1), nous trouvons

$$(23.5) \quad \frac{d\theta}{dt} = \frac{\tau_0}{C_r}, \quad \text{ou} \quad \theta = \frac{1}{i\omega} \frac{\tau_0}{C_r}.$$

A l'aide de (23.1) et (23.5), nous trouvons que la relation (23.2) devient

$$(23.6) \quad -\frac{\tau_0}{i\omega} = \left( C_H + \frac{\tau_0 C_H}{i C_r \omega} \right) \theta + T \frac{\partial M}{\partial T} h.$$

Si nous substituons dans (25.4) la valeur de  $\theta$  fournie par (25.6), nous obtenons

$$(25.7) \quad m = \left( \alpha + \frac{\beta - \alpha}{1 + i\omega\tau_r} \right) h,$$

avec

$$(25.8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \tau_r = \frac{C_H C_r}{\eta(C_H + C_r)}, \\ \alpha = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T - \frac{T}{C_H} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H, \quad \beta = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T - \frac{T}{C_H + C_r} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H. \end{array} \right.$$

Quand  $\omega$  est très grand, le système de spin est isolé et le comportement magnétique doit être adiabatique. Dans ce cas limite, on a  $m = \alpha h$ ; on peut donc soupçonner que  $\alpha = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_S$ . Pour établir cette relation, utilisons l'identité mathématique

$$(25.9) \quad \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_S = \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S.$$

L'expression  $dE_s = T dS - M dH$  étant une différentielle totale exacte, nous avons  $-\left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_S = \left( \frac{\partial M}{\partial S} \right)_H$ . En outre

$$\left( \frac{\partial M}{\partial S} \right)_H = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_H = T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H \left( \frac{\partial T}{\partial Q} \right)_H = \frac{T}{C_H} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H.$$

Donc l'expression (25.9) est égale à la quantité  $\alpha$  définie par (25.8). Lorsque  $\omega = 0$ , la formule (25.7) devient  $m = \beta h$ . Pour ce cas limite, le spin et le réseau sont évidemment à la même température, et la combinaison des deux peut être regardée comme un système simple. Le comportement peut être déduit de celui qui caractérise le système de spin isolé en remplaçant  $C_H$  par  $C_H + C_r$ . En effet (25.8) montre que  $\beta$  diffère de  $\alpha$  par cette seule modification.

Les parties réelles et imaginaires du rapport  $\chi_v = \left( \frac{m}{h} \right) = \chi'_v - i\chi''_v$  sont importantes respectivement pour la dispersion et l'absorption. On a

$$(25.10) \quad \chi'_v = \alpha + \frac{\beta - \alpha}{1 + \omega^2 \tau_r^2}, \quad \chi''_v = \frac{(\beta - \alpha) \omega \tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2}.$$

La vitesse moyenne de production de chaleur est donnée <sup>(124)</sup> par  $-\frac{dQ}{dt} = h \frac{dm}{dt} = \frac{1}{2} \chi'' \omega h_0^2$ . Évidemment,  $\tau_r$  joue le rôle d'un temps de relaxation, et l'absorption n'est importante que lorsque  $\omega$  est comparable à  $\frac{1}{\tau_r}$ .

Quand  $C_r = \infty$ , le réseau cristallin sert de thermostat, et la susceptibilité  $\chi'$ , dans le cas statique  $\omega = 0$  se réduit à la susceptibilité isotherme  $\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T$ . La condition  $C_r = \infty$  caractéristique d'un thermostat isotherme est remplie aux températures de l'hélium liquide, seulement si l'on entoure l'échantillon magnétique d'un bain d'hélium liquide comme on le fait d'ordinaire, parce que la chaleur spécifique du réseau cristallin obéit à la loi en  $T^3$  de Debye et est très petite aux basses températures, tandis que la chaleur spécifique du système de spin est proportionnelle à  $\frac{1}{T^2}$ . Heureusement, l'échantillon est ordinairement assez petit par rapport à la quantité d'hélium liquide. On observe qu'on a effectivement un bain à l'intérieur d'un autre bain, parce qu'on considère le réseau cristallin comme un thermostat isotherme pour l'échange d'énergie avec le spin; cette propriété n'est cependant réalisée que grâce au contact avec l'hélium. Naturellement, avec le bain de l'hélium liquide, notre quantité  $C_r$  représente la chaleur spécifique combinée de l'hélium et du réseau de l'échantillon.

Nous pouvons ajouter, entre parenthèses, que, dans le domaine des températures obtenues par la désaimantation adiabatique, la disproportionnalité entre la chaleur spécifique du réseau cristallin et du système de spin est encore plus accentuée qu'à la température de l'hélium liquide. Par exemple à 0,06° K, 1 g de  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  a la même chaleur spécifique <sup>(29)</sup>, due à peu près entièrement au spin, que 10<sup>7</sup> g de plomb! Ce fait est heureux, parce que dans la désaimantation adiabatique, on ne peut utiliser que des échantillons très petits, de l'ordre de  $\frac{1}{10}$  g, même avec le grand aimant de Bellevue. La désaimantation semblerait donc un processus inefficace; il ne faut cependant pas oublier que, comme

(124) On obtient le résultat  $\frac{1}{2} \chi'' \omega h_0^2$  d'une façon bien connue en posant

$$e^{i\omega t} = (\cos \omega t + i \sin \omega t)$$

et en observant qu'on ne doit prendre que les parties réelles de  $h$  et de  $\frac{dm}{dt}$  dans l'expression  $h \left(\frac{dm}{dt}\right)$ . Le facteur  $\frac{1}{2}$  apparaît puisque la valeur moyenne de  $\cos^2 \omega t$  est  $\frac{1}{2}$ .

compensation, l'échantillon a une chaleur spécifique suffisamment élevée pour qu'on puisse le mettre en équilibre avec une grande quantité d'une autre matière, sans qu'il en résulte une grande élévation de température.

Dans les expériences sur la désaimantation adiabatique on n'a évidemment pas de bain d'hélium liquide. La chaleur spécifique du réseau cristallin est très petite, ce qui n'est pas le cas dans les mesures sur la dispersion. Par conséquent le temps de relaxation  $\tau_r$  est très court, même à basse température. On peut donc être sûr que le réseau prend la même température que le système de spin après la désaimantation.

*Confirmation expérimentale.* — Revenons maintenant à la relaxation paramagnétique où, grâce au bain d'hélium ou d'air liquide, la chaleur spécifique du réseau est effectivement infinie. Selon (25. 10), si  $C_r = \infty$ , on a

$$(25. 11) \quad \frac{1}{\chi'_0 - \chi'_\omega} = \frac{1}{[\chi'_0 - \chi'_\infty]} \left[ 1 + \frac{1}{(\omega^2 \tau_r^2)} \right],$$

où  $\chi'_0 = \beta$  et  $\chi'_\infty = \alpha$  sont respectivement les susceptibilités isothermes et adiabatiques du système de spin, tandis que  $\chi'_\omega$  est la susceptibilité pour une fréquence donnée. L'équation (25. 11) prévoit que l'inverse de la différence  $\chi'_0 - \chi'_\omega$  est une fonction linéaire du carré de la période  $t = \frac{2\pi}{\omega}$  du champ oscillant. Comme le montre la figure 20, ce résultat est en accord avec les expériences faites à Leyde, dans les limites des erreurs de mesures indiquées par les segments verticaux sur la figure.

Particulièrement important est le fait que les pentes des courbes, complétées par les valeurs de  $\chi'_0 - \chi'_\infty$ , nous donnent le temps de relaxation. De cette façon, on trouve les résultats indiqués dans le Tableau VIII pour le cas, par exemple, de l'alun de fer dans divers champs constants  $H_c$ .

TABLEAU VIII.

*Temps de relaxation pour  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .*

| $T = 1,22^\circ \text{K.}$  |           | $T = 1,65^\circ \text{K.}$ |
|-----------------------------|-----------|----------------------------|
| $\overline{\tau_r}$         | $H_c$     | $\overline{\tau_r}$        |
| (sec.).                     | (gauss.). | (sec.).                    |
| 0,54.10 <sup>-2</sup> ..... | 430       |                            |
| 0,72.10 <sup>-2</sup> ..... | 645       | 0,47.10 <sup>-2</sup>      |
| 0,89.10 <sup>-2</sup> ..... | 860       | 0,60.10 <sup>-2</sup>      |
| 1,48.10 <sup>-2</sup> ..... | 1505      | 0,95.10 <sup>-2</sup>      |
| 1,96.10 <sup>-2</sup> ..... | 2150      | 1,33.10 <sup>-2</sup>      |

On peut aussi appliquer la même méthode à la température de l'air liquide. On trouve ainsi que  $\tau_r$  est de l'ordre de  $10^{-7}$  sec. pour l'alun de chrome ou de fer à  $77^\circ \text{K}$ .

Pour déduire, par exemple, des pentes des droites de la figure 20, les valeurs de  $\tau_r$  qui figurent dans le Tableau VIII, il faut d'abord évaluer le facteur  $\chi'_0 - \chi'_\infty$  dans (25.11). On peut obtenir ce dernier empiriquement par l'extrapolation en prolongeant les droites dans la figure 20

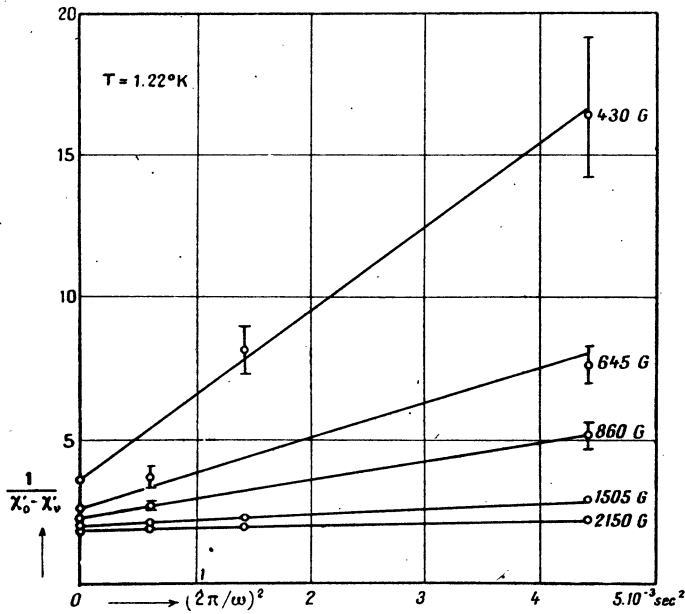


Fig. 20.

jusqu'à l'axe  $t = 0$ , ou encore théoriquement au moyen de l'équation (25.15). Casimir et du Pré ont trouvé un accord excellent entre les deux espèces de valeurs. Ce fait est une belle confirmation de la théorie thermodynamique.

*Expression théorique de  $\chi'_0 - \chi'_\infty$ .* La formule du spin seul (14.1) est une approximation suffisante et par conséquent

$$(25.12) \quad \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = - \frac{4 N \beta^2 S(S+1) H_C}{3 k T^2}, \quad \left( \frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{4 N \beta^2 S(S+1)}{3 k T}.$$

Le contenant ayant par hypothèse une chaleur spécifique infinie  $C_r = \infty$ , on a  $\chi'_0 = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$  et  $\chi'_\infty = \alpha$ , où  $\alpha$  se détermine à l'aide de (25.8), de (25.12) et de la

formule théorique de la chaleur spécifique, déduite plus loin, à savoir

$$C_H = \frac{A + BH_c^2}{T^2},$$

avec

$$(25.13) \quad A = \frac{N}{k} \left\{ \frac{Q}{6} [4N\beta^2 S(S+1)]^2 + \frac{\sum \lambda \delta_\lambda^2}{2S+1} \right\}, \quad B = \frac{4N\beta^2 S(S+1)}{3k}.$$

Ici les  $\delta_\lambda$  sont les valeurs caractéristiques des niveaux de Stark, en l'absence de l'interaction dipolaire. Le centroïde de la figure Stark est choisi comme l'origine de l'énergie, de sorte que

$$(25.14) \quad \sum \lambda \delta_\lambda = 0.$$

Par exemple, dans la figure 11 du paragraphe 19, on a  $\delta_{1,5} = -\frac{9\alpha}{16}$ ,  $\delta_{3,4,5,6} = \frac{\alpha}{16}$ ,  $\delta_{7,8} = \frac{7\alpha}{16}$  pour le Gd, et  $-\delta_{1,2} = \delta_{3,4} = \frac{1}{2}\delta$  pour le chrome. L'expression  $Q$  est définie par (21.8). Pour le réseau à face centrée des ions paramagnétiques, on a  $Q = 14,4$ .

Avec (25.8) on a le résultat final

$$(25.15) \quad \chi'_0 - \chi'_\infty = \frac{16N^2\beta^4 S^2(S+1)^2 H_c^2}{(A + BH_c^2) 9k^2 T}.$$

*Démonstration de (25.13).* — Pour établir (25.13), observons qu'à des températures égales ou supérieures à celles de l'hélium liquide l'interaction dipolaire et la décomposition Stark des niveaux de spin sont petites par rapport à  $kT$ . Il suffit donc de pousser le développement (21.6) de la fonction de répartition jusqu'à  $\mathcal{H}^2$ . La fonction hamiltonienne est

$$(25.16) \quad \mathcal{H} = -2\beta H_c \sum_i S_{z_i} + \sum_{i>j} \left[ \frac{4\beta^2}{r_{ij}^3} \right] [S'_{x_i} S'_{x_j} + S'_{y_i} S'_{y_j} - 2S'_{z_i} S'_{z_j}] + \sum_i V_{\text{crist},i}$$

où l'axe  $z$  coïncide avec la direction du champ appliqué, tandis que  $z'$  est dirigé le long de  $r_{ij}$ . Ainsi chaque terme  $ij$  implique un choix différent de  $z'$ . La somme par rapport à  $i$  porte sur les divers atomes paramagnétiques du cristal. Le premier, le deuxième et le troisième termes de (25.16) représentent respectivement les contributions de l'énergie Zeeman, de l'interaction dipolaire et de l'effet Stark cristallin. Grâce à l'invariance de la trace dans la mécanique quantique, on peut prendre indépendamment les moyennes sur les divers atomes. On a

$$(25.17) \quad \overline{S_{z_i}} = 0, \quad \overline{S_{z_i} S_{x_i}} = 0, \quad \overline{S_{x_i}^2} = \frac{1}{3} S(S+1), \quad \dots$$

Les relations (25.14) et (25.17) montrent que  $\overline{\mathcal{H}} = 0$ , et que

$$\overline{\mathcal{H}^2} = \frac{4NS(S+1)\beta^2 H_c^2}{3} + \frac{NQ[NS(S+1)4\beta^2]^2}{6} + \frac{N}{2S+1} \sum_\lambda \delta_\lambda^2.$$

(La moyenne de  $S_{z_i} S'_{z_i}$  s'évanouit parce que les axes  $z'$  ont une orientation arbitraire par rapport à  $z$ .) On obtient le résultat (23.13) en utilisant (21.6) et en observant que

$$C_{11} = \frac{\partial E_{11}}{\partial T} \quad \text{et} \quad E_{11} = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T},$$

où l'énergie libre est

$$F = -kT \log Z - \frac{1}{2kT} \overline{\mathcal{C}^2} + \text{const.}$$

Il faut ajouter que dans (23.13) les contributions du couplage dipolaire et de l'effet Stark à la chaleur spécifique sont additives. Cette simplification n'aurait pas lieu si l'on poussait le développement (21.6) plus loin que  $\mathcal{C}^2$ , comme on doit le faire, à très basse température, dans le domaine  $T \sim 0,01^\circ$  obtenu par la désaimantation adiabatique.

**26. Le problème de l'existence d'une température de spin.** — Il faut souligner que les considérations précédentes supposent qu'il y a une température de spin  $T_s$ . L'existence de cette température implique que les spins sont en équilibre thermodynamique les uns avec les autres. Cette supposition est bien justifiée pour la plupart des expériences faites à la température de l'hélium liquide, mais a été mise en question par Kronig et Bouwkamp <sup>(126)</sup>, <sup>(127)</sup> et par Gorter <sup>(128)</sup> pour les mesures prises à la température de l'air liquide. Dans ce dernier domaine, le temps de relaxation  $\tau_r$  est beaucoup plus court que dans celui de l'hélium; en conséquence, il faut employer des fréquences si élevées qu'on ne peut plus être sûr que les aimants aient assez de temps pour se mettre en équilibre thermique si l'on applique un champ constant  $H_c$ . Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 24, ce champ a une tendance à mettre hors d'usage le mécanisme équilibrant, c'est-à-dire le couplage dipolaire. Les dernières expériences les plus précises <sup>(129)</sup> semblent montrer que les courbes représentant la dépendance entre la susceptibilité et la fréquence est conforme à (25.11), même à la température de l'air liquide, avec  $H_c = 1000$  gauss. Il s'ensuit que la généralité de la méthode thermodynamique est plus grande qu'on ne le croyait au premier abord.

<sup>(125)</sup> DE HAAS et DU PRÉ, *Physica*, t. 5, 1938, p. 969.

<sup>(126)</sup> KRONIG et BOUWKAMP, *Physica*, t. 5, 1938, p. 521.

<sup>(127)</sup> KRONIG et BOUWKAMP, *Physica*, t. 6, 1939, p. 290.

<sup>(128)</sup> GORTER, TEUNISSEN et BRONS, *Physica*, t. 5, 1938, p. 657.

<sup>(129)</sup> P. TEUNISSEN et C. J. GORTER, *Physica*, t. 6, 1939, p. 1113; et C. J. GORTER, L. J. DIJKSTRA et H. GROENDIJK, *Physica*, t. 7, 1940, p. 625.

Pour qu'il existe une température  $T_s$ , il semble que la période  $\frac{2\pi}{\omega}$  du champ oscillant doive être plus grande que  $2\pi\tau_m$ . Ainsi que nous l'avons expliqué au paragraphe 24,  $\tau_m$  est le temps de relaxation pour l'interaction dipolaire, qu'on ne doit pas confondre avec le temps  $\tau_r$  pour le couplage entre le système de spin et le réseau cristallin, que nous venons d'étudier. Kronig et Bouwkamp ont essayé d'évaluer théoriquement  $\tau_m$ . Ces auteurs ont développé une théorie quantitative, quoique un peu phénoménologique, sur le freinage de la relaxation due au couplage dipolaire par l'application d'un champ magnétique constant. Ils considèrent la force que les autres dipôles exercent sur un dipôle donné, comme l'équivalent d'un champ interne  $H_{in}$ , dont la valeur varie avec le temps. Ils donnent des arguments qui rendent raisonnable l'hypothèse d'une distribution gaussienne des valeurs de  $H_{in}$ , d'après laquelle la probabilité d'un  $H_{in}$  donné dans une certaine direction est proportionnelle à  $e^{-\frac{H_{in}^2}{2K^2}}$ . Ils calculent théoriquement la grandeur de la quantité  $K$ , qui est le carré moyen du champ interne. Pour l'alun de titane, ils trouvent  $K = 43$  gauss, et pour celui de chrome  $K = 130$  gauss. D'après la loi de conservation de l'énergie, un renversement d'un aimant élémentaire n'est possible que s'il ne conduit à aucun changement dans l'énergie totale du système tout entier. Par conséquent, les renversements n'ont lieu qu'aux instants où le champ  $H_{in}$  est égal et de sens contraire au champ appliqué  $H_c$ , de sorte que la somme vectorielle des deux champs soit nulle. Donc, il est vraisemblable que le temps de relaxation  $\tau_m$  due au mécanisme dipolaire en présence du champ externe  $H_c$  diffère par un facteur  $e^{+\frac{H_c^2}{2K^2}}$  de la valeur en l'absence de  $H_c$  (l'exposant a ici le signe + au lieu de — parce que le temps de relaxation est l'inverse de la probabilité de transition). Ainsi Kronig et Bouwkamp obtiennent la formule  $\tau_m = \tau_m^0 e^{+\frac{H_c^2}{2K^2}}$  pour  $\tau_m$ . Évidemment, la constante de proportionnalité  $\tau_m^0$  est égale au temps de relaxation sans champ extérieur  $H_c$ , et doit être égale à environ  $10^{-10}$  selon les études de Waller et Kronig que nous avons déjà citées. Par conséquent, on calcule que  $\tau_m$  augmente et atteint  $10^{-6}$  sec. par l'application d'un champ  $H_c$  de 1000 gauss dans l'alun de titane, et d'un champ  $H_c = 1000$  gauss dans l'alun de fer. Cependant, comme nous l'avons déjà indiqué, les dernières courbes expérimentales sur l'alun de fer avec  $H_c = 4000$  gauss sont conforme à (25.11), même

dans le domaine  $\frac{2\pi}{\omega} \sim 10^{-7}$  sec. <sup>(120)</sup>. Il apparaît donc que les valeurs de  $\tau_m$  calculées par Kronig et Bouwkamp sont trop grandes. Une explication de ce désaccord vient d'être publiée par Broer <sup>(129 bis)</sup>.

**27. Calculs théoriques sur le temps de relaxation  $\tau_r$ .** — Nous avons vu comment on peut déterminer expérimentalement le temps de relaxation  $\tau_r$  pour le couplage entre le système des spins et le réseau cristallin. Évidemment, le problème que se posent maintenant les théoriciens est d'expliquer les résultats expérimentaux, par exemple de calculer que, pour l'alun de chrome,  $\tau_r$  devrait être de l'ordre de grandeur  $10^{-7}$  à  $77^\circ$  K. Les premiers calculs de ce genre ont été faits par Waller <sup>(119)</sup>, avant même les expériences hollandaises. Waller suppose que les vibrations du réseau cristallin n'affectent le système magnétique que parce qu'elles créent des modulations dans la distance inter-atomique qui entre dans le potentiel dipolaire (19.4). Mais cet effet est trop peu important pour expliquer les temps de relaxation si courts qu'on observe expérimentalement. Au contraire, l'influence la plus marquée est celle de la modification de l'effet Stark cristallin par les ondes de Debye. Ces vibrations changent les distances inter-atomiques, et par conséquent les grandeurs des décompositions Stark, et sont indirectement couplées au moment magnétique. Les premiers efforts pour tenir compte de cet effet ont été tentés par Heitler et Teller <sup>(130)</sup>, et par Fierz <sup>(131)</sup>, qui ont adapté les calculs de Waller aux modulations de l'effet Stark cristallin par les vibrations thermiques du réseau cristallin.

On dispose, pour arriver à ce but, de deux espèces de mécanismes. En premier lieu, il y a le processus direct ou du premier ordre, dans lequel un aimant atomique change d'orientation en absorbant ou en émettant un quantum d'énergie de vibration du réseau cristallin. Ce processus est ordinairement le plus important aux températures de l'hélium liquide, et constitue l'analogie d'une simple absorption ou émission dans la théorie du rayonnement. En effet, il y a une grande ressemblance entre les calculs de l'échange d'énergie avec le réseau cristallin, et ceux de la théorie du rayonnement. Les vibrations thermiques jouent évidemment le même

<sup>(129 bis)</sup> L. J. F. BROER, *Physica* t. 10, 1943, p. 801.

<sup>(130)</sup> HEITLER et TELLER, *Proc. Roy. Soc.*, t. 155, 1936, p. 619.

<sup>(131)</sup> M. FIERZ, *Physica*, t. 5, 1938, p. 433.

rôle que les oscillations électromagnétiques de l'éther dans cette dernière. Il y a aussi le processus du deuxième ordre, dans lequel l'aimant atomique absorbe et émet simultanément des quanta quand il change d'orientation. Ce processus est l'analogue de l'effet Raman dans la théorie du rayonnement; il est le plus important à la température de l'air liquide et au-dessus. Ordinairement, il est négligeable aux températures de l'hélium liquide, parce qu'aux basses températures l'excitation des ondes de Debye n'est pas suffisante pour que les processus du deuxième ordre deviennent appréciables. [On peut démontrer que la partie de  $\frac{1}{\tau_r}$  causée par le mécanisme Raman est proportionnelle à  $T^2$  à des températures élevées et à  $T^7$  aux basses températures <sup>(132)</sup>].

Les calculs de Heitler et Teller, et de Fierz ont donné des temps de relaxation toujours plus grands que les valeurs observées; il faut noter cependant que leur but était seulement d'estimer les ordres de grandeurs d'une façon très sommaire et schématique. Pour obtenir des résultats plus exacts, il faut faire des calculs avec un modèle déterminé. Nous avons tenté, pour notre part, des efforts de ce genre <sup>(133)</sup>. La partie la plus importante du potentiel cristallin provient des forces entre l'ion paramagnétique et les six molécules d'eau immédiatement voisines. Nous avons donc examiné la variation de l'énergie avec les coordonnées normales du groupe  $\text{Cr}^{+++}6\text{H}_2\text{O}$  et nous avons calculé le couplage avec le réseau cristallin, en supposant que les amplitudes d'oscillation pour ces coordonnées se distribuent parmi les diverses fréquences de vibration cristalline, selon la loi en  $T^3$  de Debye pour un réseau simple. Aux températures de l'air liquide, ces calculs expliquent, au moins qualitativement, les grandeurs des temps  $\tau_r$  de relaxation observés <sup>(134)</sup>, et le fait que  $\tau_r$  augmente avec l'application d'un champ constant  $H_c$ . Aux températures de l'hélium liquide, on n'a pas encore réussi à développer une théorie acceptable. La difficulté <sup>(133)</sup> est d'obtenir un mécanisme pour transporter assez rapidement la chaleur entre les spins et le bain de l'hélium liquide, de sorte que les valeurs théoriques de  $\tau_r$  arrivent à être du même ordre que les valeurs observées.

<sup>(132)</sup> Dans le cas exceptionnel de  $\text{Ti}^{+++}$ , on a  $T^9$  au lieu de  $T^7$ ; voir la référence suivante <sup>(133)</sup>.

<sup>(133)</sup> J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, t. 57, 1940, p. 626 et t. 59, 1941, p. 724.

<sup>(134)</sup> TEUNISSEN et GORTER, *Physica*, t. 6, 1939, p. 145.

*Le cas anormal de  $Ti^{+++}$ .* — Un résultat expérimental assez étonnant est l'absence de toute dispersion dans l'alun de titane pour les régions de fréquence utilisées <sup>(135)</sup>, <sup>(136)</sup>. Ce fait exige que l'on ait pour le  $Ti^{+++}$   $\tau_r < 10^{-3}$  sec. à  $1^{\circ}4$ , K, et  $\tau_r < 10^{-8}$  sec. à  $90^{\circ}$  K. Au premier abord, il semble que les temps de relaxation doivent être beaucoup plus longs pour le  $Ti^{+++}$  que pour les autres ions, parce que les modulations du couplage dipolaire par les vibrations cristallines sont peu importantes, et que dans le cas du  $Ti^{+++}$ , il n'y a pas de décomposition des niveaux de spin par effet Stark. Cependant, une étude plus approfondie, faite par Kronig <sup>(137)</sup>, montre qu'il existe un couplage entre les spins et les vibrations du réseau cristallin, même pour un niveau doublement dégénéré. Ce résultat n'est pas en désaccord avec le théorème de Kramers, parce que ce dernier se rapporte aux potentiels statiques et non aux oscillations rapides. On peut même comprendre qualitativement pourquoi les temps de relaxation sont plus petits pour le  $Ti^{+++}$  que, par exemple, pour le  $Fe^{+++}$  ou le  $Cr^{+++}$ . Dans le  $Ti^{+++}$ , la dégénérescence orbitale n'est levée que grâce à la partie non cubique du champ cristallin et, par conséquent, l'interaction spin-orbite n'est pas bloquée si complètement que pour les autres ions. C'est seulement en vertu de cette interaction que le spin est sensible au réseau cristallin. Des recherches plus détaillées, de l'auteur <sup>(133)</sup>, ont montré que l'alun de titane ne doit avoir aucune dispersion aux températures de l'air liquide et aux fréquences utilisées expérimentalement. Toutefois, comme dans les cas du chrome et du fer, on ne peut pas expliquer leur comportement aux températures de l'hélium liquide.

*Résonance avec le spin du noyau.* — En terminant ce chapitre, il faut ajouter que le maximum théorique de l'absorption attachée au spin

<sup>(135)</sup> DE HAAS et DU PRÉ, *Physica*, t. 5, 1938, p. 969; GORTER, TEUNISSEN et DIJKSTRA, *Physica*, t. 5, 1938, p. 1013.

<sup>(136)</sup> Il faut souligner que nous ne considérons que les sels hydratés, comme les aluns, avec une grande dilution magnétique. On n'observe pas de dispersion <sup>(134)</sup> dans les sels non hydratés, même quand les ions sont  $Fe^{+++}$  ou  $Cr^{+++}$ , mais ici il s'agit d'un couplage d'échange très fort entre les ions, qu'un champ constant  $H_c$  ne peut mettre hors d'usage. Les sels hydratés avec des ions  $V^{+++}$ ,  $Cr^{++}$ ,  $Fe^{++}$ , ou  $Ni^{++}$  ne manifestent pas de dispersion <sup>(134)</sup> parce que ces systèmes contiennent un nombre pair des électrons. Par conséquent, le champ cristallin lève complètement la dégénérescence et déplace les domaines de résonance vers des longueurs d'onde beaucoup plus courtes que celles de la T. S. F. Voir TEUNISSEN et GORTER, *loc. cit.* <sup>(134)</sup>.

<sup>(137)</sup> R. de L. KRONIG, *Physica*, t. 6, 1938, p. 33.

du noyau, se trouve dans la région des fréquences radio-électriques très facile à étudier. Les expériences de Gorter (<sup>138</sup>) sur ce sujet ne révèlent aucun dégagement de chaleur dû à la résonance avec le spin du noyau, ce qui voudrait dire que le couplage de ce spin avec le réseau est trop faible pour permettre une transmission appréciable d'énergie à ce dernier. Néanmoins, Purcell, Torrey et Pound (<sup>138 bis</sup>) ainsi que Bloch et Hansen (<sup>138 ter</sup>), ont récemment mis en évidence l'absorption et la dispersion dues aux moments nucléaires. De toute façon, d'ailleurs, on peut observer la dispersion magnétique du noyau au moyen de l'effet Stern-Gerlach, et c'est essentiellement de cette façon que Rabi (<sup>139</sup>) a fait sa découverte éclatante du champ quadrupolaire du deutéron.

## CHAPITRE VII.

### LA THÉORIE DU FERROMAGNÉTISME.

**28. Le champ moléculaire de Weiss.** — La théorie du champ moléculaire de Weiss (<sup>140</sup>), parue pour la première fois en 1907, a été considérée pendant longtemps comme le progrès capital dans la description phénoménologique du ferromagnétisme. L'idée fondamentale de cette théorie consiste à admettre que le champ effectif, agissant sur un aimant élémentaire dans un milieu ferromagnétique, ne doit pas être identifié au champ appliqué  $H$ , mais qu'il est égal à  $H + qM$ , où  $M$  est l'intensité d'aimantation et  $q$  un facteur de proportionnalité indépendant de la température. Le terme  $qM$  est appelé « champ moléculaire » et manifeste clairement l'intervention du phénomène d'ensemble en vertu duquel les aimants atomiques tendent à s'orienter parallèlement.

La théorie de Weiss a le mérite d'une grande simplicité, puisqu'en effet elle permet d'expliquer un grand nombre de phénomènes (<sup>141</sup>) en

(<sup>138</sup>) C. J. GORTER, *Physica*, t. 3, 1936, p. 995; t. 9, 1942, p. 591.

(<sup>138 bis</sup>) PURCELL, TORREY et POUND, *Phys. Rev.*, t. 69, 1946, p. 37, 680, 681.

(<sup>138 ter</sup>) BLOCH et HANSEN, *Phys. Rev.*, t. 69, 1946, p. 127, 680.

(<sup>139</sup>) KELLOG, RABI, RAMSEY et ZACHARIAS, *Phys. Rev.*, t. 55, 1939, p. 318.

(<sup>140</sup>) P. WEISS, *J. de Physique*, t. 6, 1907, p. 667.

(<sup>141</sup>) Pour plus de détails sur ce sujet, voir le rapport de M. L. Néel dans les Comptes Rendus de la réunion d'étude sur le magnétisme à Strasbourg, 1939; également, STONER, *Magnetism and Matter*, p. 350-361.

remplaçant simplement l'argument  $H$  de la fonction de Langevin par  $H + gM$ . Avec cette modification, la formule (3.3) devient :

$$(28.1) \quad M = N\mu L\left(\frac{\mu H + \mu g M}{kT}\right),$$

où  $L(x)$  est la fonction usuelle de Langevin. Lorsqu'on peut négliger les effets de saturation et par conséquent utiliser l'approximation habituelle  $L(x) = \frac{1}{3}x$ , la relation (28.1) résolue par rapport à  $M$ , se réduit à

$$(28.2) \quad M = \frac{N\mu^2 H}{3k(T - T_c)},$$

avec

$$(28.3) \quad T_c = \frac{N\mu^2 g}{3k}.$$

L'équation (28.2) n'est évidemment plus valable pour  $T = T_c$ ; la théorie de Weiss fournit donc immédiatement le point critique, c'est-à-dire la « température de Curie ». En dessous de celle-ci l'approximation  $L(x) = \frac{1}{3}x$  n'est plus permise; le moment cesse d'être linéaire par rapport au champ et l'aimantation peut être considérable sans que le champ appliqué correspondant soit grand : la substance se comporte comme un corps ferromagnétique.

Cette analyse très simple fournit une description remarquablement satisfaisante des principaux faits expérimentaux. Évidemment, ces derniers sont beaucoup trop compliqués pour que l'on puisse en donner une représentation quantitative exacte; néanmoins leurs traits essentiels se retrouvent tous dans la théorie classique de Weiss. En premier lieu, (28.2) prévoit que l'inverse  $\frac{1}{\chi}$  de la susceptibilité doit être une fonction linéaire  $A(T - T_c)$  de la température au-dessus du point de Curie. Dans ce domaine, en effet, les courbes expérimentales sont presque des droites <sup>(14)</sup>, avec toutefois une inclinaison qui varie d'ordinaire quand la température atteint la valeur correspondant à une transition polymorphique, et avec, de plus, une forte courbure au voisinage du point de Curie, conduisant à distinguer entre ce qu'on appelle quelquefois le point de Curie « ferromagnétique » et le point « paramagnétique ». (Le point de Curie « paramagnétique » est obtenu par le prolongement de la droite correspondant aux températures élevées,

tandis que le point « ferromagnétique » est celui pour lequel les phénomènes de ferromagnétisme apparaissent réellement.)

En dessous du point de Curie l'équation (28. 1) ne peut être résolue par rapport à  $M$  que numériquement, pour des valeurs données des coefficients. Cependant il suffira de la résoudre de cette façon, une fois pour toutes, si nous employons des *unités réduites*

$$\zeta = \frac{M}{N\mu}, \quad \tau = \frac{T}{T_c};$$

l'aimantation est rapportée à l'intensité de saturation  $N\mu$  et la température exprimée comme multiple de la température du point de Curie. Dans ces conditions, d'après la théorie de Weiss, nous avons pour tous les corps une relation de la forme  $\zeta = f(\tau)$ , où  $f$  est une « fonction universelle » ne renfermant pas de constantes arbitraires. On l'appelle ordinairement la « loi des états correspondants ». Pour l'établir, une seule approximation est nécessaire, à savoir négliger le champ appliqué  $H$  par rapport au champ de Weiss  $qM$  dans l'argument de la fonction de Langevin.

A ce propos, le lecteur objectera peut-être que l'approximation  $H = 0$  n'est pas permise en réalité, puisque l'intensité d'aimantation totale ne peut jamais être obtenue sans l'application d'un champ extérieur. Cependant, les valeurs de ce champ indispensable sont toujours très petites par rapport à l'induction qui en résulte. En dessous du point de Curie, on doit regarder l'intensité d'aimantation qui apparaît dans (28. 1) comme se rapportant à ce qu'on appelle l'intensité de saturation, différente de la saturation vraie  $N\mu$ , laquelle ne s'obtient qu'au zéro absolu où tous les dipôles élémentaires sont tous parallèles. D'après le modèle de Weiss, tout corps solide ferromagnétique doit être considéré comme composé d'un grand nombre de micro-cristaux, possédant chacun une aimantation propre donnée par (28. 1) où l'on a posé  $H = 0$ . Les directions d'aimantation de ces microcristaux ne coïncident pas. Elles sont distribuées au hasard en l'absence de tout champ extérieur, mais il suffit d'un champ relativement petit, de l'ordre de  $10^2$  à  $10^3$  gauss, pour les aligner. La transition entre l'état où ces directions sont distribuées au hasard et celui où elles sont parallèles donne lieu aux phénomènes de rémanence, hystérésis, etc. Ces phénomènes ne peuvent pas être décrits par la théorie de Weiss laquelle ignore les mécanismes compli-

qués, comme le couplage orbite-spin par exemple, qui empêche les directions d'aimantation spontanée des microcristaux d'être exactement parallèles même dans un champ faible. En conséquence, ces divers phénomènes de transition ne seront pas traités dans ce rapport, à l'exception de l'anisotropie ferromagnétique qui fera l'objet du Chapitre VIII.

Après que le parallélisme des aimantations propres des régions élémentaires a été établi, on devrait observer une augmentation de l'intensité d'aimantation depuis la valeur dite de saturation, donnée par (28.1) avec  $H = 0$ , jusqu'à la valeur limite idéale  $N\mu$  correspondant à  $H = \infty$ , à condition toutefois de disposer de champs extérieurs arbitrairement grands. En pratique cependant, pour que cette augmentation soit importante, il faudrait pouvoir disposer de champs extérieurs excessivement élevés.

L'équation (28.1) avec  $H = 0$  rend compte assez correctement de la variation avec la température de l'intensité de saturation au-dessous du point de Curie. On peut obtenir cependant une concordance encore meilleure, en modifiant légèrement la théorie de Weiss pour y introduire des caractéristiques quantiques, ce qu'on obtient en remplaçant dans l'équation (28.1) la fonction de Langevin  $L(x)$  par la fonction  $B_j$  de Brillouin, formule (11.2) du Chapitre III. Dans ce qui suit, cette modification sera toujours sous-entendue.

Les courbes correspondant aux divers nombres quantiques de spin  $S$  sont données dans la figure 21. La théorie de Langevin correspond évidemment à la limite  $S = \infty$ . La loi des états correspondants ne s'applique plus qu'aux substances ayant la même valeur de  $S$ . La figure 21 montre que les résultats expérimentaux pour le nickel s'accordent le mieux avec l'hypothèse  $S = \frac{1}{2}$ . Cela est raisonnable, la couche  $d$  incomplète du nickel étant probablement de la forme  $d^9$ , avec un seul spin libre.

En utilisant la fonction de Brillouin, etc., dans la théorie de Weiss, il est toujours sous-entendu qu'on doit adopter l'hypothèse du « spin seul », de sorte que le nombre quantique de spin  $S$  prend la place du nombre quantique interne  $J$ . Les raisons empiriques qui justifient cette manière de procéder sont fournies par les expériences sur l'effet gyromagnétique, qui montrent que les corps ferromagnétiques (à l'exception de la

pyrrhotite) ont des rapports gyromagnétiques <sup>(142)</sup> égaux à environ 1,9, soit presque la valeur 2 du spin-seul. Il en résulte que les moments d'orbite doivent être en grande partie annihilés par les forces interatomiques dans les solides ferromagnétiques. Le mécanisme de cette annihilation ne doit sans doute pas être le même dans les métaux ferromagnétiques comme le fer, le nickel ou le cobalt, qui sont de bons conducteurs, et dans les sels paramagnétiques hydratés, tels les aluns,

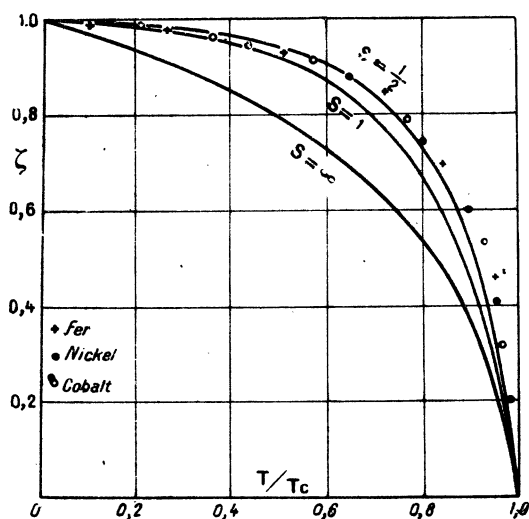


Fig. 21.

qui sont des isolants et que nous avons étudiés dans les Chapitres III et IV. L'influence du champ cristallin est probablement moins importante que dans les sels paramagnétiques; en effet, si celle-ci constituait le facteur principal, le rapport gyromagnétique varierait considérablement suivant que la figure 10 serait droite ou inversée, tandis qu'en réalité il ne change que très peu d'un métal ou d'un alliage à un autre et reste aux environs de 1,9. Contrastant avec ce résultat, rappelons (§ 15) que le  $\text{CoSO}_4$  et le  $\text{CrCl}_3$ , substances paramagnétiques isolantes, ont respectivement  $g = 1,54$  et  $g = 1,95$ .

La mécanique quantique nous fournit en réalité d'autres mécanismes

<sup>(142)</sup> Voir, par exemple, S. J. BARNETT, *Phys. Rev.*, t. 31, 1928, p. 1116, et Rapport dans les Comptes Rendus de la réunion d'études sur le magnétisme à Strasbourg, 1939.

que l'effet Stark cristallin pour détruire le moment angulaire orbital. Les deux possibilités les plus importantes sont : le couplage antiferromagnétique entre les moments angulaires orbitaux des différents atomes <sup>(143)</sup> qui les aligne antiparallèlement, d'une manière compensatrice, et la migration des électrons ferromagnétiques à travers le cristal comme dans l'image de Sommerfeld-Bloch, qui sera discutée brièvement à la fin de ce Chapitre. Dans l'ensemble, il est surprenant de constater combien peu d'études quantitatives ont été entreprises pour montrer comment ces divers mécanismes diminuent le moment angulaire orbital et n'en laisse que juste ce qu'il faut pour que le rapport gyromagnétique soit de 0,1 unité inférieur à la valeur de spin-seul 2. Cependant, des calculs détaillés sur ce sujet avec le modèle de Sommerfeld et Bloch viennent d'être publiés par H. Brooks <sup>(143bis)</sup>.

**29. La théorie de Heisenberg.** — La discussion précédente a bien montré que l'introduction du champ moléculaire de Weiss, dans les formules de Langevin ou de Brillouin, fournit un modèle très instructif et adéquat pour la description de la variation du ferromagnétisme avec la température. Nous allons passer maintenant à une autre question fondamentale, à savoir, l'interprétation quantique du champ de Weiss  $qM$ , de façon qu'il ne soit plus une grandeur purement phénoménologique. Le mécanisme le plus immédiat pour un tel champ est fourni par le couplage ordinaire entre dipôles donnés par le potentiel (19.4). On peut démontrer expérimentalement, par exemple, en étudiant un ensemble de boussoles, que des aimants élémentaires tendent souvent à se mettre en parallèle les uns avec les autres par suite de ce couplage; c'est sur cette observation que repose essentiellement l'ancienne théorie du ferromagnétisme d'Ewing. Les forces dues à l'interaction dipolaire sont toutefois trop faibles pour expliquer les propriétés ferromagnétiques observées. Nous avons vu au paragraphe 21 qu'elles étaient équivalentes, d'après le modèle de Lorentz, à  $q = \frac{4\pi}{3}$  pour une éprouvette allongée, tandis que, pour une sphère, les corrections dues au champ démagnétisant font que  $q = 0$ . En fait, la formule (21.1) du Chapitre V constituait essentiellement l'adaptation de l'expression présente (28.2) au

<sup>(143)</sup> SOMMERFELD et BETHE, *Handbuch der Physik*, 2<sup>e</sup> éd., t. 24/2, p. 613.

<sup>(143bis)</sup> H. BROOKS, *Phys. Rev.*, t. 58, 1940, p. 909.

cas de  $q = \frac{4\pi}{3}$ . En réalité les corps ferromagnétiques exigent des valeurs de l'ordre de  $q = 10^5$ . Une autre manière d'exprimer la même difficulté consiste à faire remarquer que même dans le modèle de Lorentz relatif à des éprouvettes allongées, le point de Curie résultant du couplage dipolaire correspond à la région de température atteinte par démagnétisation adiabatique, tandis qu'il n'existe pas du tout de point de Curie pour des sphères ou pour le modèle d'Onsager. En réalité les substances ferromagnétiques ont des points de Curie  $T_c$  de l'ordre de  $10^3$  degré.

Ainsi l'origine des coefficients  $q$  extrêmement grands du champ moléculaire de Weiss est restée mystérieuse pendant de nombreuses années et n'a pu être expliquée qu'en 1928 grâce à la théorie de Heisenberg<sup>(144)</sup>. Il a montré comment les forces d'échange, propres à la mécanique quantique, permettent d'interpréter l'existence du champ de Weiss. Comme les électrons du corps solide sont pratiquement dénués de moment orbital, on pourra les considérer avec une bonne approximation comme étant dans des états S. Si nous procédons ainsi, les effets dus aux forces d'échange sont équivalents à l'introduction du potentiel

$$(29.1) \quad V_{ij} = -2J_{ij} \left( \frac{1}{4} + \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \right),$$

où  $\mathbf{s}_i$  et  $\mathbf{s}_j$  sont les vecteurs spin des électrons appartenant respectivement aux atomes  $i$  et  $j$  (en multiples de l'unité quantique  $\frac{h}{2\pi}$ ) et où  $J_{ij}$  est l'intégrale d'échange

$$(29.2) \quad J_{ij} = \int \dots \int \psi_i(1) \psi_j(2) \mathcal{H} \psi_j(1) \psi_i(2) dV_1 dV_2,$$

$\mathcal{H}$  étant la fonction hamiltonienne. Si  $J_{ij}$  est positif l'expression (29.1) aura une plus petite valeur lorsque les spins sont parallèles que lorsqu'ils sont antiparallèles, il y aura donc tendance au ferromagnétisme. D'ordinaire  $J_{ij}$  est négatif dans la théorie quantique de la valence, puisque les liaisons chimiques stables conduisent d'habitude à des couches diamagnétiques fermées. C'est seulement lorsqu'il s'agit d'électrons appartenant à des groupes internes incomplets (par exemple  $3d$  dans les composés du fer) dans lesquels le rayon des orbites est petit par rapport

---

(144) W. HEISENBERG, *Zeits. f. Physik*, t. 49, 1928, p. 619.

à la distance inter-atomique, que  $J_{ij}$  est manifestement positif <sup>(145)</sup>. [ $J_{ij}$  est toujours positif pour des échanges entre électrons appartenant au même atome, mais nous étudions ici des échanges se produisant entre différents atomes <sup>(146)</sup>]. L'intégrale d'échange dans (29.1) peut être notablement plus grande que le facteur de proportionnalité dans l'expression dipolaire (19.4) (avec  $\mu = g\beta S$ ), de sorte que l'apparition des points de Curie élevés n'est plus en contradiction avec la théorie. Il convient aussi d'insister sur le fait que les formes analytiques de (29.1) et (19.4) sont différentes, car (29.1) est plus isotrope que (19.4). Avec (19.4), par exemple, deux dipôles tendent à être antiparallèles s'ils sont contraints à se placer perpendiculairement à  $\mathbf{r}_{ij}$ . Bien qu'Onsager et d'autres se soient demandé si (19.4) peut jamais donner lieu à un état de saturation ferromagnétique, il est universellement admis que (29.1) avec  $J_{ij}$  positif conduira au ferromagnétisme pour certains réseaux cristallins, par exemple, pour le réseau cubique à faces centrées. Toutefois pour certains autres réseaux, notamment la chaîne linéaire qui peut être traitée de manière rigoureuse, on peut montrer qu'il n'y a pas de ferromagnétisme même lorsque  $J_{ij} > 0$ .

*Démonstration de (29.1).* — La preuve que les effets d'échange sont équivalents au potentiel (29.1) a été donnée pour la première fois par Dirac; aussi appelle-t-on parfois ce potentiel le « modèle vectoriel de Dirac » <sup>(147)</sup>. Heisenberg avait antérieurement utilisé des méthodes plus compliquées basées sur la théorie des groupes. Le résultat (29.1) peut être déduit d'une manière très simple à l'aide de l'algèbre des matrices, comme il suit. La théorie élémentaire ordinaire de la liaison chimique due à Heitler et London <sup>(6)</sup> montre que pour un système composé de deux électrons les valeurs admissibles de l'énergie sont

$$(29.3) \quad W_{ij} = K_{ij} \pm J_{ij},$$

où  $K_{ij}$  est l'intégrale dite de Coulomb que nous n'avons pas besoin d'écrire et  $J_{ij}$  est l'intégrale d'échange (29.2). Les signes supérieur et inférieur dans (29.3) correspondent respectivement aux états singulet et triplet. En écrivant (29.3), il a été supposé que les fonctions d'onde sont orthogonales; en fait elles ne sont pas rigoureusement telles, mais l'erreur qui en résulte est sans importance dans

<sup>(145)</sup> J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, t. 36, 1930, p. 57.

<sup>(146)</sup> Voir, par exemple, VAN VLECK et SHERMAN, *Rev. Mod. Phys.*, t. 7, 1935, p. 180.

<sup>(147)</sup> P.-A.-M. DIRAC, *Proc. Roy. Soc.*, t. 123, p. 714; pour l'application au magnétisme, voir Chap. XII de l'*Electric and Magnetic Susceptibilities* de l'auteur.

e cas considéré ici (<sup>147bis</sup>). Or, une formule trigonométrique simple donne

$$2 \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j = (\mathbf{s}_{i+j})^2 - \mathbf{s}_i^2 - \mathbf{s}_j^2.$$

Ici,  $\mathbf{s}_{i+j}$  est la somme vectorielle de  $\mathbf{s}_i$  et  $\mathbf{s}_j$ . En mécanique quantique,  $\mathbf{s}_i^2$ ,  $\mathbf{s}_j^2$  et  $\mathbf{s}_{i+j}^2$  sont toutes des matrices diagonales dans le problème à deux électrons, de sorte que  $\mathbf{s}_i^2 = \mathbf{s}_j^2 = s(s+1) = \frac{3}{4}$ , tandis que  $\mathbf{s}_{i+j}^2 = s_{i+j}(s_{i+j}+1)$ , où les états singulet et triplet ont respectivement  $s_{i+j} = 0$  et  $s_{i+j} = 1$ . Il en résulte que les valeurs caractéristiques de l'expression

$$(29.4) \quad -2 \left( \frac{1}{4} + \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \right)$$

sont  $\pm 1$ , le signe supérieur correspondant au singulet. Remarquons en outre que l'énergie d'échange, dont les valeurs caractéristiques sont données par le second membre de (29.3), et l'expression (29.4) sont simultanément diagonales et ne diffèrent l'une de l'autre que par le facteur  $J_{ij}$ . Comme des matrices égales dans un système de représentation quelconque restent toujours égales, il s'ensuit que les effets d'échange reviennent à multiplier (29.4) par  $J_{ij}$ , et ainsi est démontrée la relation (29.1). Le premier terme  $-\frac{1}{2} J_{ij}$  du second membre de (29.1) est simplement une constante additive qui ne dépend en aucune façon de l'alignement des spins et peut ainsi être négligé dans notre cas, comme nous le ferons dans ce qui suit.

En établissant (29.1) nous avons supposé qu'il n'y a qu'un seul électron de valence par atome. Toutefois, on peut immédiatement étendre ce résultat au cas de  $n$  électrons par atome, simplement en remplaçant  $\mathbf{s}_i$ ,  $\mathbf{s}_j$  par  $\mathbf{S}_i$ ,  $\mathbf{S}_j$ , où  $\mathbf{S}_i$  représente le spin total de l'atome  $i$ . Nous avons ainsi

$$(29.5) \quad \begin{aligned} & J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j + J_{i+1,j} \mathbf{s}_{i+1} \cdot \mathbf{s}_j + \dots + J_{i+n,j} \mathbf{s}_{i+n} \cdot \mathbf{s}_j \\ & + J_{i,j+1} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_{j+1} + \dots + J_{i+n,j+n} \mathbf{s}_{i+n} \cdot \mathbf{s}_{j+n} \\ & = J(\mathbf{s}_i + \mathbf{s}_{i+1} + \dots + \mathbf{s}_{i+n}) \cdot (\mathbf{s}_j + \dots + \mathbf{s}_{j+n}) = J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \end{aligned}$$

Dans (29.5) nous avons supposé que tous les électrons qui ne font pas partie de couches fermées ont les mêmes intégrales d'échange de sorte que  $J_{ij} = J_{i+1,j} = \dots = J_{i+n,j+n} = J$ . Notre forme simple de la théorie ne tient pas ainsi compte du fait que, en particulier dans un champ cristallin, les orbitales  $d$  sont de divers types, mais, sans cette simplification, les calculs seraient beaucoup trop compliqués. L'énergie

(<sup>147bis</sup>) Voir J. H. VAN VLECK, *Phy. Rev.*, t. 49, 1936, p. 232, pour une discussion plus détaillée de l'effet du non-orthogonalité sur le ferromagnétisme.

d'échange totale  $V_{\text{total}}$  s'obtient en sommant par rapport à toutes les paires d'atomes du cristal. Nous faisons l'hypothèse usuelle que l'intégrale d'échange est négligeable, sauf entre deux atomes adjacents. Dans ce cas

$$(29.6) \quad V_{\text{total}} = -2J \sum_{\text{voisins}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j.$$

Le résultat (29.1) ou (29.6) mérite d'être discuté du point de vue physique. Il est évident que (29.6) dépend beaucoup de l'alignement des spins, bien que les intégrales d'échange (29.2) impliquent seulement des fonctions d'onde orbitales et bien que nous ayons vu que le couplage magnétique réel entre les spins des divers atomes, représenté par le potentiel (19.4), est négligeable dans le cas que nous étudions. L'explication de ce paradoxe est que le principe d'exclusion de Pauli introduit une corrélation entre la symétrie orbitale et l'alignement des spins, de sorte que le spin sert « d'indicateur » pour le type de symétrie qui intervient dans l'énergie d'échange. Par exemple, dans un système à deux électrons, les fonctions orbitales antisymétriques et symétriques correspondent respectivement à des spins parallèles et antiparallèles. C'est pour cette raison que la dispersion des niveaux énergétiques, associés à la suppression de la dégénérescence des permutations dans le problème orbital, équivaut formellement à un fort couplage entre spins.

Une fois admis que les effets d'échange sont équivalents au couplage (29.6), le problème du calcul de la susceptibilité magnétique résultante est encore loin d'être résolu. En fait, il ne peut être résolu que dans certains cas particuliers ou bien par des méthodes approchées simplifiées d'ordinaire de valeur contestable. Dans son premier article <sup>(144)</sup>, Heisenberg a montré que les formules de la théorie de Weiss résultent du couplage d'échange (29.6) si l'on admet, de manière plutôt arbitraire, que tous les états du même spin résultant  $\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \dots + \mathbf{S}_n$  pour le cristal (ou microcristal) ont la même énergie. Il se trouve alors que la constante de proportionnalité  $q$  du champ moléculaire de Weiss a la valeur

$$(29.7) \quad q = \frac{zJ}{2N\beta^2},$$

exprimée en fonction de l'intégrale d'échange (29.2). Ici  $z$  est le nombre de voisins que possède un atome donné. Stoner <sup>(148)</sup> a indiqué

---

<sup>(148)</sup> STONER, *Magnetism and Matter*, p. 358.

une méthode extrêmement simple pour obtenir ce résultat, méthode que nous allons exposer maintenant dans ses grandes lignes. Les calculs originaux de Heisenberg, effectués à l'aide de la théorie des groupes ou les calculs correspondants effectués à l'aide du modèle vectoriel, sont peut-être plus rigoureux, mais ils sont beaucoup plus compliqués et, de toute façon, (29.7) ne représente qu'une approximation. L'hypothèse de Stoner revient à remplacer les valeurs instantanées de l'action de tous les spins d'un cristal sur un spin donné par leur moyenne dans le temps, moyenne que nous indiquerons par des lettres surlignées. Comme tous les atomes d'un cristal sont équivalents, ces moyennes seront indépendantes de l'atome considéré. Ainsi, le potentiel agissant sur un atome donné  $i$  est supposé égal à

$$(29.8) \quad V_i = -2J \sum_j \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = -2J z (\overline{S_{x_i} S_{x_j}} + \overline{S_{y_i} S_{y_j}} + \overline{S_{z_i} S_{z_j}}),$$

où la somme sur  $j$  est sur les voisins de  $i$ . Si l'intensité d'aimantation est dirigée suivant l'axe des  $z$ , alors

$$\overline{S_{x_i}} = \overline{S_{y_j}} = 0, \quad \overline{S_{z_j}} = \frac{M}{2N\beta},$$

de sorte que (29.8) devient

$$(29.9) \quad V_i = - \left( \frac{zJM}{N\beta} \right) S_{z_i}.$$

Si nous ajoutons (29.9) au potentiel  $-2\beta H S_{z_i}$  produit par le champ magnétique appliqué, nous voyons que l'énergie totale d'orientation de l'aimant de spin est la même que si le champ appliqué  $H$  était remplacé par  $H + qM$ , où  $q$  possède la valeur (29.7).

La substitution de moyennes aux valeurs instantanées, due à Stoner, ou l'hypothèse de Heisenberg qui lui est équivalente en dernière analyse, à savoir que tous les états de même spin cristallin total ont la même valeur, ne représente évidemment qu'une approximation dont la nature exacte est si obscure qu'on ne peut guère dire que la théorie repose sur une base rigoureuse ou logiquement convaincante jusqu'à ce que des méthodes plus précises de calcul soient trouvées. Comme l'a si bien montré Néel <sup>(149)</sup>, le champ moléculaire instantané agissant sur un atome donné n'est nullement le même que le champ moyen; aussi, la

---

<sup>(149)</sup> M. L. NÉEL, *loc. cit.* <sup>(141)</sup>, aussi, *J. de Physique*, t. 3, 1932, p. 160; *Annales de Physique*, t. 18, 1932, p. 5; t. 8, 1937, p. 237.

théorie de Weiss revient-elle, dans un certain sens, à supposer que toutes les fluctuations du champ moléculaire peuvent être négligées. Néel montre, par exemple, que les fluctuations du champ moléculaire sont responsables de la différence entre les points de Curie paramagnétique et ferromagnétique.

Il serait évidemment désirable de trouver une méthode de calcul plus précise avec le modèle de Heisenberg, en particulier un schéma cohérent d'approximations successives qui permettrait de se rapprocher de plus en plus du résultat réel. Heisenberg <sup>(144)</sup> lui-même a fait une tentative intéressante dans cette direction. Il a fait des calculs dans l'hypothèse que les niveaux énergétiques correspondant à un spin cristallin donné présentent une distribution de Gauss dont l'écart quadratique moyen peut être calculé à l'aide de la théorie des groupes ou bien au moyen du modèle vectoriel. Malheureusement, les résultats, dont nous n'indiquerons pas les formules quantitatives, sont moins satisfaisants que ceux de la première approximation. Ils conduisent à une courbure beaucoup trop prononcée de la courbe  $\left(\frac{1}{\chi}\right) - T$  au-dessus du point de Curie, et à des conditions extrêmement sévères pour le ferromagnétisme, à savoir que le nombre des voisins soit 8 ou plus grand. En fait, on connaît des alliages ferromagnétiques dans lesquels les ions magnétiques sont disposés sur un réseau cubique simple pour lequel  $z = 6$ . D'autre part, la première approximation (29.7) conduit à des conditions trop larges, car elle permet même à une chaîne linéaire d'être ferromagnétique, alors qu'on peut montrer rigoureusement, par d'autres méthodes, qu'une telle chaîne ne pourrait être que paramagnétique <sup>(150)</sup>. Il y a donc intérêt à effectuer une troisième et une quatrième approximation et à voir si elles conduiront à des résultats raisonnables intermédiaires entre ceux des première et des seconde approximations. Les approximations supérieures seraient particulièrement intéressantes, parce qu'elles font intervenir d'autres détails de la structure cristalline que simplement le nombre de voisins  $z$ , nombre qui seul intervient dans les première et seconde approximations de la théorie. On sait, grâce à une autre méthode de calcul, à savoir la méthode des ondes de spin de Bloch qui sera discutée plus tard, que le réseau cubique simple devrait

---

<sup>(150)</sup> H. BETHE, *Zeits. f. Physik*, t. 71, 1931, p. 205.

être ferromagnétique alors que le réseau hexagonal plan ne devrait pas l'être, bien que l'un et l'autre fassent intervenir 6 voisins proches. Il est évident qu'on obtiendrait finalement le même résultat à partir d'un développement en série qui est la continuation de la méthode de Heisenberg. Dans les approximations supérieures en effet, des termes apparaissent qui représentent des groupements de spin parallèles en chaînes fermées dont les possibilités ne peuvent pas être exprimées simplement en fonction du nombre des voisins.

Opechowski <sup>(151)</sup> a fait des calculs des plus intéressants pour les troisième et quatrième approximations. Il montre qu'en principe, il faudrait pouvoir exprimer l'inverse de la susceptibilité au-dessus du point de Curie sous la forme :

$$(29.10) \quad \frac{1}{\chi} = \frac{3k}{4N\beta^2 S(S+1)} \left( T - \delta + \frac{a}{T} + \frac{b}{T^2} + \frac{c}{T^3} + \dots \right).$$

- Ici la première approximation (Stoner) et la seconde (Gauss) correspondent à des séries infinies terminées par les termes  $\delta$  et  $a$  respectivement. Opechowski a calculé les coefficients suivants  $b$  et  $c$  respectivement, bien que la détermination du moment de quatrième ordre nécessaire pour évaluer  $c$  soit tout à fait difficile. Si la substance possède un point de Curie, le crochet de (29.10) doit avoir un zéro pour une valeur positive réelle de  $T$ . Opechowski trouve que cette propriété est en effet rétablie pour le réseau cubique simple si le développement est arrêté à  $b$  plutôt qu'à  $a$ . Lorsque, toutefois, il pousse un peu plus loin les calculs et évalue  $c$ , il obtient des résultats absurdes. Même un réseau à faces centrées, pour lequel  $z=12$ , cesse d'être ferromagnétique, quand on termine le développement avec  $c$ . Ainsi, pour des buts pratiques, il convient de considérer comme stériles les tentatives faites en vue de calculer la susceptibilité au moyen d'une série infinie telle que (29.10), car la convergence est alors si mauvaise que la méthode cesse d'être réellement utile.

Il est évidemment désirable de disposer d'autres méthodes de calcul que la méthode basée sur les séries. Une tentative dans cette direction a été faite par Fay <sup>(152)</sup> pour un réseau cubique simple. Il divise le cristal entier en cubes élémentaires contenant chacun 8 atomes et, dans

<sup>(151)</sup> W. OPECHOWSKI, *Physica*, t. 4, 1937, p. 181.

<sup>(152)</sup> C. H. FAY, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, t. 21, 1935, p. 537.

chaque cube, il tient compte de manière rigoureuse des interactions d'échange au moyen de formules que Serber <sup>(153)</sup> a établies pour les valeurs caractéristiques d'un système à 8 électrons. Le couplage entre électrons de cube différents est étudié par des méthodes équivalentes à la première approximation de la théorie de Heisenberg. Ainsi le problème séculaire lié à (29.6) peut être résolu de manière « semi-rigoureuse » c'est-à-dire, en tenant compte des fluctuations dans la moitié des interactions, mais en employant essentiellement des valeurs moyennes pour le reste puisque chaque atome donné possède trois voisins dans son propre cube et trois dans d'autres cubes. Fay trouve qu'il importe relativement peu que le problème soit traité « semi-rigoureusement » ou qu'il soit étudié par la première approximation dans laquelle on n'utilise partout que des champs moyens. En particulier, la formule donnant le point de Curie devient  $T_c = \frac{2.54J}{k}$  au lieu de  $T_c = \frac{3J}{k}$ , et les courbes  $\left(\frac{1}{\chi}\right) - T$  au-dessus du point de Curie sont des lignes presque droites. Ainsi, le fait de tenir compte de la moitié des interactions de manière rigoureuse ne conduit pas à des résultats très différents des formules simples de la théorie de Weiss originale.

**30. La méthode de Bethe-Peierls-Weiss.** — La méthode de Fay n'est applicable qu'à des réseaux cubiques simples. Peter Weiss <sup>(154)</sup>, jeune physicien américain qui ne doit évidemment pas être confondu avec le grand maître Pierre Weiss, a créé récemment une méthode plus générale et en même temps plus puissante. Le point essentiel de son calcul consiste à adapter au cas du ferromagnétisme, une méthode qui a été antérieurement développée par Bethe et Peierls <sup>(155)</sup> <sup>(156)</sup> dans le problème « ordre-désordre » rencontré dans la structure des alliages. Peierls <sup>(156)</sup> a montré lui-même qu'on pourrait appliquer cette méthode aux susceptibilités magnétiques, grâce à un simple changement de notation, si l'on employait, au lieu du vrai couplage d'échange, le modèle dit d'Ising <sup>(157)</sup> dont la fonction hamiltonienne est  $-2JS_z S_z$  au lieu

<sup>(153)</sup> R. SERBER, *J. Chem. Physics*, t. 2, 1934, p. 697.

<sup>(154)</sup> P. WEISS, résultats non publiés sauf un résumé, *Phys. Rev.*, t. 55, 1939, p. 673.

<sup>(155)</sup> H. BETHE, *Proc. Roy. Soc.*, t. 150, 1935, p. 552.

<sup>(156)</sup> R. PEIERLS, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, t. 32, 1936, p. 477.

<sup>(157)</sup> E. ISING, *Zeits. f. Physik*, t. 31, 1925, p. 253.

de  $-2\mathbf{J}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$ . Toutefois, le modèle d'Ising est une pure fiction mathématique, car il néglige les interactions  $-2\mathbf{J}(\mathbf{S}_{xi}\mathbf{S}_{xj} + \mathbf{S}_{yi}\mathbf{S}_{yj})$  entre les composantes de spin perpendiculaires à la direction du champ magnétique, composantes qui sont importantes au point de vue physique. Weiss, d'autre part, a utilisé le véritable modèle de Heisenberg et pour celui-ci le calcul du type Bethe-Peierls est à la fois plus difficile et plus intéressant que pour le potentiel d'Ising, car il fait intervenir la mécanique quantique des vecteurs des moments angulaires, au lieu des quantités scalaires classiques.

L'idée centrale de la méthode de Weiss est de considérer un atome donné  $i$  et ses  $z$  voisins proches  $1, \dots, z$  comme une unité structurale  $U$ . On tient ainsi compte de manière rigoureuse des interactions qui font intervenir l'atome  $i$ . Les atomes  $1, \dots, z$  forment une couche autour de l'atome  $i$ . Leur couplage mutuel et avec l'atome central  $i$  est traité rigoureusement, car un système quantique de  $z + 1$  spins est un problème soluble si  $z$  n'est pas trop grand. Il est toutefois nécessaire d'admettre que le nombre quantique de spin de chaque atome est  $\frac{1}{2}$ , car le problème devient trop compliqué lorsqu'il y a plus d'un électron magnétique par atome. On tient compte du couplage des atomes  $1, \dots, z$  avec les atomes extérieurs à la couche  $U$  au moyen d'une approximation. On suppose que l'influence des atomes extérieurs peut être représentée par l'addition d'un terme d'énergie potentielle dans la fonction de répartition relative à un système de  $z + 1$  atomes. La grandeur de ce terme est déterminée par la condition que le moment magnétique moyen de l'atome central  $i$  soit le même que celui de n'importe quel atome  $1, \dots, z$  dans la couche entourant  $i$ , car dans le cristal tous les atomes sont strictement équivalents en moyenne. L'introduction du terme supplémentaire pour tenir compte du couplage avec les atomes extérieurs à  $U$  revient à supposer que les atomes extérieurs  $1, \dots, z$  de  $U$  sont soumis non seulement au champ appliqué  $H$ , mais à la somme  $H'$  de  $H$  et d'un champ effectif  $H_{\text{eff}}$ . D'autre part, l'atome central n'est soumis qu'à  $H$ , car on a tenu compte de manière rigoureuse de l'interaction avec ses voisins; c'est pour cette raison que la méthode de Bethe-Peierls représente une si bonne approximation.

Le champ effectif  $H_{\text{eff}}$  est beaucoup plus général que le champ moléculaire utilisé dans la théorie classique de Weiss et ne doit pas être confondu avec ce dernier. En premier lieu,  $H_{\text{eff}}$  ne doit pas nécessaire-

ment être linéaire en  $M$ , bien que ce soit le cas au-dessus du point de Curie, et même lorsque  $H_{\text{eff}}$  est une fonction linéaire  $\propto M$  de  $M$ , le coefficient de proportionnalité n'est pas supposé indépendant de la température.  $\alpha$  est plutôt une fonction compliquée de  $T$ , déterminée par la condition que les atomes  $i$  et  $1, \dots, z$  aient le même moment moyen. Il convient d'insister sur le fait qu'il n'est pas nécessaire de recourir à des développements en série, suivant les puissances décroissantes de  $T$  comme dans (29.10) et ainsi le procédé Bethe-Peierls conduit à des expressions finies au lieu d'arrêter arbitrairement un développement en série à un certain point.

Nous allons maintenant exposer sommairement les détails mathématiques du modèle. Comme l'atome  $i$  interagit également avec ses divers voisins  $1, \dots, z$ , le spin résultant  $S$  des atomes  $1, \dots, z$  sera un « bon nombre quantique » <sup>(158)</sup>, qui peut prendre les valeurs  $0, 1, \dots, \frac{1}{2}z$ . Le spin total du système entier sera  $S_U$ , où  $S_U = S' \pm \frac{1}{2}$  à moins que  $S' = 0$ , auquel cas  $S_U = \frac{1}{2}$ . Soit  $W(S')$  l'énergie du système  $1, \dots, z$  en l'absence de l'atome  $i$  et des champs extérieurs. Lorsqu'on introduit ensuite le couplage avec l'atome  $i$  ainsi que les champs  $H, H'$  précités, une analyse quantique, analogue à bien des égards à celle utilisée pour l'effet Paschen-Back, montre que les niveaux énergétiques sont

$$(30.1) \quad W_U = W(S') + 2M_U\beta H' + \frac{1}{2}J \\ \pm \sqrt{3^2(H' - H)^2 + 2M_UJ\beta(H' - H) + \left(S' + \frac{1}{2}\right)^2J^2},$$

où  $M_U$  est le nombre quantique magnétique associé à la projection de  $S_U$  suivant  $H$ . La fonction de répartition est  $Z = \sum e^{-\frac{W_U}{kT}}$ , où la sommation doit être étendue aux divers niveaux énergétiques de notre système de  $z+1$  atomes dont les niveaux énergétiques sont donnés par (30.1). Il convient d'insister sur le fait qu'il existe beaucoup d'états  $W(S')$  correspondant à une valeur donnée de  $S'$ , leur nombre étant déterminé par la règle dite « règle de branchement » pour la composition des vecteurs de moment angulaire. Dans le cas des réseaux simples et à cubes centrés,  $W(S')$  est indépendant de  $S'$  et l'on peut supposer qu'il possède la valeur 0, car pour ces structures aucun des atomes  $1, \dots, z$  ne sont voisins. Il n'en est pas de même pour le réseau cubique à faces centrées ou du réseau hexagonal plan. Dans le cas du réseau à faces centrées, il est trop difficile de déterminer avec précision les valeurs caractéristiques de  $W(S')$ ; aussi Weiss <sup>(154)</sup> est-il obligé de faire certaines approximations simplificatrices qui, cependant, tiennent

<sup>(158)</sup> J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, t. 45, 1935, p. 405.

toujours compte, au moins qualitativement, de la dispersion des niveaux énergétiques  $W(S')$  appartenant au même  $S'$ . Pour le réseau plan hexagonal, la détermination de  $W(S')$  est équivalente au calcul du cycle benzénique au moyen du modèle de Heitler-London, problème déjà résolu par Serber (<sup>153</sup>) et d'autres. La condition que les atomes  $i$  et  $1, \dots, z$  possèdent le même moment moyen implique que

$$(30.2) \quad \frac{\partial \log Z}{\partial H} = \frac{1}{z} \frac{\partial \log Z}{\partial H'}.$$

L'intensité d'aimantation est égale à  $NkT$  fois l'expression (30.2) et de cette façon on peut trouver la susceptibilité.

Weiss a étudié en détail les réseaux cubique simple, et à cube centré, ainsi que le réseau hexagonal plan et la chaîne linéaire. Il trouve que les divers types de réseaux cubiques devraient tous être ferromagnétiques au-dessous d'une certaine température; en d'autres termes, ils devraient posséder des points de Curie. Il trouve, d'autre part, que la chaîne linéaire ne devrait pas être ferromagnétique, comme on devait s'y attendre, car cette structure particulière peut être traitée d'une manière rigoureuse comme l'a fait Bethe. Ce dernier a démontré (<sup>150</sup>) que cette chaîne linéaire devrait être nécessairement paramagnétique. Il est particulièrement satisfaisant que l'analyse de Weiss ne conduise pas à un point de Curie pour le réseau plan hexagonal, contrairement au cas du réseau cubique simple qui possède le même nombre  $z = 6$  de voisins. D'autres méthodes (telles que celle des ondes de spin de Bloch qui sera discutée plus tard) nous ont appris que le réseau cubique simple devrait être ferromagnétique, mais non pas le réseau plan hexagonal. Les résultats différents obtenus par Weiss dans les deux cas montrent que sa méthode est extrêmement sensible, car une différence entre les deux structures ne commence à se manifester qu'avec le terme  $b$  de (29.10).

Il est évidemment possible de développer les résultats obtenus par Weiss en une série suivant les puissances décroissantes de  $T$ , bien que, comme il a été déjà souligné, le grand avantage de la méthode Bethe-Peierls réside dans le fait qu'elle fournit des expressions finies plutôt que des séries. Toutefois, le développement en série est utile pour nous permettre de voir dans quelle mesure le modèle concorde avec les quelques premiers termes du développement exact (29.10) qui a été calculé par Opechowski (<sup>151</sup>). Weiss trouve une concordance jusqu'au terme  $b$  de (29.10). Le modèle de Bethe-Peierls utilisé par Weiss

représente une approximation bien meilleure que l'hypothèse de Heisenberg relative à la distribution de Gauss et concorde beaucoup mieux avec la première approximation de Heisenberg.

Weiss trouve que les points de Curie pour les réseaux simples et à cube centré sont respectivement :  $\frac{1,85 J}{k}$ ,  $\frac{2,9 J}{k}$ . Les valeurs fournies par la première approximation de la théorie de Heisenberg sont respectivement  $\frac{3 J}{k}$ ,  $\frac{4 J}{k}$ , la formule générale étant  $T_c = \frac{1}{2} z \frac{J}{k}$ . Avec le modèle de Gauss, le réseau cubique simple n'a pas du tout de point de Curie, tandis que le réseau à cube centré en possède un à  $T_c = 2 \frac{J}{k}$ .

On doit évidemment s'attendre à ce que les résultats obtenus par Weiss soient intermédiaires entre la première et la seconde approximations de la théorie de Heisenberg, car la distribution de Gauss exagère l'effet de dispersion des valeurs énergétiques pour un spin cristallin donné, tandis que la première approximation la néglige entièrement.

Weiss n'a pas encore étendu ses calculs d'après la méthode de Bethe-Peierls à la région ferromagnétique située au-dessous du point de Curie, où ils deviennent beaucoup plus difficiles. Il ne faut toutefois pas s'attendre à ce que cette méthode soit particulièrement exacte aux basses températures, car les aimants élémentaires y sont presque parallèles, et il faut considérer « l'ordre à longue distance » ainsi que les ondes de propagation, non envisagées dans le modèle de Bethe-Peierls.

**31. Les ondes de spin de Bloch.** — Heureusement une autre méthode particulièrement adaptée à la région des basses températures a été créée, il y a quelque temps par Bloch <sup>(159)</sup>. Le point de départ de sa méthode réside dans l'observation de Slater <sup>(160)</sup> que les valeurs caractéristiques du couplage d'échange de Heisenberg peuvent être rigoureusement déterminées si tous les spins sauf un sont parallèles (c'est-à-dire si  $N - 1$  atomes ont  $m_s = \frac{1}{2}$  et un seul atome  $m_s = -\frac{1}{2}$ ). On peut interpréter la solution comme représentant des ondes de perturbation, dans lesquelles le spin renversé se propage à travers le cristal avec

<sup>(159)</sup> F. BLOCH, *Zeits. f. Physik*, t. 61, 1930, p. 206; voir aussi H. A. KRAMERS, *Leiden Comm. Supplément*, 83; MÖLLER, *Zeits. f. Physik*, t. 82, 1933 p. 559; W. OPECHOWSKI, *Physica*, t. 4, 1937, p. 715.

<sup>(160)</sup> J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, t. 35, 1930, p. 509.

diverses longueurs d'onde possibles. L'hypothèse fondamentale du calcul de Bloch est que s'il y a  $k$  spins renversés, la solution peut être obtenue par la superposition additive de  $k$  solutions dans lesquelles un seul spin est renversé. Cette approximation ne sera légitime que si  $k$  est petit par rapport à  $N$ , de sorte que la probabilité de trouver deux ou plus de deux spins renversés au même point du réseau est petite. (Lorsque des spins renversés coïncident, l'approximation est dénuée de sens, car on ne peut pas renverser deux fois un spin.) Il en résulte que la méthode de calcul de Bloch utilisant le modèle de Heisenberg n'est satisfaisante que dans la région très voisine de la saturation complète  $M = N\mu$ , et par suite seulement à des températures relativement basses par rapport au point de Curie. Bloch <sup>(159)</sup> a montré que le réseau hexagonal ne peut jamais devenir ferromagnétique, même au zéro absolu, contrairement à ce qui se passe pour les divers réseaux cubiques. Il montre que, pour ces derniers, la formule donnant la variation d'aimantation avec la température est, aux basses températures,

$$(31.0) \quad M = N\beta \left[ 1 - A \left( \frac{T}{\theta_c} \right)^{\frac{3}{2}} \right], \quad \text{avec} \quad \theta_c = \frac{J}{k},$$

où  $A$  est une constante numérique <sup>(161)</sup> qui prend la valeur 0,1174 pour le réseau cubique simple. L'équation (31.0) conduit à des déviations plus rapides par rapport à la valeur limite  $N\beta$  lorsque la température croît que ne le fait le modèle classique basé sur le champ moléculaire de Weiss. La variation de  $M$  en fonction de la température prévue par (31.0) a été confirmée par l'expérience <sup>(162)</sup>.

**32. Insuffisance du modèle de Heitler et London.** — Il faut signaler que tous les calculs faits suivant la théorie de Heisenberg, que nous avons étudiés dans les paragraphes précédents, se basent sur le modèle de Heitler et London. Ce dernier représente une approximation tout à fait non polaire <sup>(6)</sup>; en d'autres termes, il suppose que les électrons responsables du ferromagnétisme restent toujours sur les mêmes atomes et ne participent pas à la conduction électrique ce qui constitue une idéalisation non réalisée. Un autre cas limite est fourni par le modèle de

<sup>(161)</sup> La valeur 0,0587 de  $A$  donnée p. 338 de l'*Electric and Magnetic susceptibilities* est fautive parce que l'auteur a copié une erreur numérique dans le travail primitif de Bloch <sup>(159)</sup>.

<sup>(162)</sup> M. FALLOT, *Annales de Physique*, t. 6, 1936, p. 305.

Sommerfeld, Bloch, Wigner-Seitz, etc. <sup>(163)</sup>, analogue à celui de Hund et Mulliken <sup>(6)</sup> dans la théorie de valence. Dans ce modèle des « électrons ambulants », on suppose que les électrons 3 *d* circulent indépendamment d'un atome à un autre. Des calculs théoriques partant de ce point de vue ont été faits par Bloch, par Slater et surtout par Stoner <sup>(164)</sup>. Ce dernier a étudié la dépendance entre la susceptibilité et la température pour les électrons ambulants en supposant que les effets d'échange peuvent être représentés par un champ moléculaire de Weiss. Les migrations électroniques décomposent les niveaux d'énergie en une bande qui, d'après Bloch, Slater et Stoner <sup>(164)</sup>, supprime le ferromagnétisme si elle est trop large. Évidemment, la vérité se trouve quelque part entre le modèle Heitler-London et celui des électrons ambulants; les calculs d'après les deux points de vue sont très instructifs, le vrai cas intermédiaire étant beaucoup trop difficile. A notre avis, la méthode de Heitler-London est plus proche de la vérité que celle des électrons ambulants pour l'étude du ferromagnétisme. Nous croyons que les électrons 3 *d* qui donnent lieu aux phénomènes de ferromagnétisme ne sont pas semblables, par exemple, aux électrons 4*s*, et ne participent pas beaucoup à la conduction. Les calculs primitifs avec les électrons ambulants négligent toujours « l'énergie de corrélation » <sup>(165)</sup>, c'est-à-dire le fait que la somme des énergies des deux ions positif et négatif avec respectivement les configurations *d*<sup>8</sup> et *d*<sup>10</sup> est beaucoup plus élevée que le double de l'énergie d'un atome neutre *d*<sup>9</sup>. Évidemment, les effets de corrélation tendent à accentuer les configurations non polaires et nous conduire ainsi au modèle de Heitler et London. On dit souvent <sup>(166)</sup> que le modèle ambulant des électrons 3 *d* est nécessaire pour expliquer la chaleur spécifique excessive caractéristique des substances ferromagnétiques aux basses températures, mais nous ne sommes pas de cet avis. Le fait que l'aimantation du nickel à *T* = 0 corresponde à 0,6 magnéton de Bohr indique que seulement 60 % des atomes ont un spin libre, et que les autres sont dans les configurations fermées *d*<sup>10</sup>. (Il y a aussi, en moyenne, 0,6 électron

<sup>(163)</sup> Pour un exposé et des références bibliographiques, voir J. C. SLATER, *Rev. Mod. Physics*, t. 6, 1934, p. 210.

<sup>(164)</sup> F. BLOCH, *Zeits. f. Physik*, t. 57, 1929, p. 545; J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, t. 49, 1936, p. 537 et 931 et t. 52, 1937, p. 198; E. C. STONER, *Proc. Roy. Soc.*, t. 165, 1938, p. 372; t. 169, 1939, p. 339.

<sup>(165)</sup> E. WIGNER, *Phys. Rev.*, t. 46, 1934, p. 1002.

<sup>(166)</sup> Voir MOTT et JONES, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys.*, p. 193.

par atome dans l'état  $4s$  qui est décomposé en une bande très grande, et, donc, n'est pas magnétique.) Il peut y avoir une redistribution des atomes parmi les configurations  $d^9$  et  $d^{10}$ , en gardant toujours 60 % de l'un, 40 % de l'autre. Cette redistribution donne lieu à une chaleur spécifique, sans la nécessité d'introduire des configurations de haute ionisation  $d^8$ ,  $d^7$ , ... comme dans le modèle habituel des électrons ambulants. C'est-à-dire que, si l'énergie de corrélation est très grande, les trous  $d^9$  voyagent de telle façon qu'on ne trouve jamais de double ou triple trous sur un atome. Nous avons détaillé le cas du nickel, mais la situation est semblable pour les autres atomes.

Un phénomène toujours assez mystérieux est que les courbes expérimentales, qui représentent l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température au-dessus du point de Curie, sont toujours à peu près des droites. La courbure que Weiss a obtenue avec la méthode de Bethe-Peierls n'est peut-être pas excessive. Cependant, ce résultat est obtenu avec le modèle idéalisé de Heitler-London-Heisenberg (un électron paramagnétique par atome); mais, en réalité, il y a des corrections dues : (a) à la tendance ambulante des électrons, (b) aux redistributions des atomes entre les configurations  $d^9$  et  $d^{10}$ , et (c) aux perturbations causées par le couplage spin-orbite, qui persiste un peu parce que le moment orbital n'est pas tout à fait bloqué. Les calculs de Stoner avec le modèle des électrons entièrement ambulants montrent que (a) donne une forte courbure. Cela indique que la tendance ambulante ne doit pas être trop grande. Même avec une énergie de corrélation très grande, qui supprime les états polaires, il existe toujours l'effet (b), qui donne des fluctuations dans le champ moléculaire non considéré dans les calculs de Weiss avec la méthode de Bethe-Peierls, parce que celui-ci a considéré le cas idéal des atomes 100 % dans la configuration  $d^9$ , au lieu de 60 %  $d^9$ , 40 %  $d^{10}$ . Avec les diverses complications (a), (b), (c), il est assez surprenant que les courbes expérimentales restent toujours à peu près des lignes droites. Ce fait semble un accident et l'inclinaison de la droite expérimentale ne doit pas nécessairement avoir quelque chose à faire avec le coefficient  $\frac{3k}{4N\beta^2(S^2+S)}$  du premier terme du développement (29.10) pour le modèle idéal. Donc, on ne peut pas, comme on l'a fait quelquefois <sup>(167)</sup>, regarder le fait que l'inclinaison dans le cas du Ni

<sup>(167)</sup> Voir A. WOLF, *Zeits. f. Physik*, t. 70, 1931, p. 519; MOTT et JONES, *loc. cit.*, <sup>(168)</sup>.

s'accorde avec ce coefficient pour un mélange 30 %  $d^8$ , 70 %  $d^{10}$ , comme preuve que le nickel possède cette structure au lieu de 60 %  $d^9$ , 40 %  $d^{10}$ . Dans le cas du gadolinium métallique, substance très fortement ferromagnétique [ne pas confondre avec le  $\text{Gd}^2(\text{SO}_4)_3$ ], les perturbations (a), (b), (c) sont probablement absentes, parce que les électrons  $4f$  sont tout à fait dans l'intérieur de l'atome et parce que l'ion  $\text{Gd}^{+++}$  n'a pas de moment orbital. En effet, les belles mesures de Trombe <sup>(168)</sup> sur le Gd montrent qu'ici la courbure est encore plus petite que dans le nickel, et que l'inclinaison s'accorde avec la valeur idéale de la première approximation de la théorie de Heisenberg.

*Les substances faiblement paramagnétiques, l'antiferromagnétisme.* — Avant de terminer ce Chapitre, il faut signaler que dans ce Mémoire, nous ne traitons pas les substances faiblement paramagnétiques, quoiqu'elles soient très nombreuses. C'est un sujet très intéressant, que nous ne pouvons traiter faute de place, mais qui a des rapports proches avec les questions que nous venons d'étudier. La théorie en est aujourd'hui au stade qualitatif au lieu de quantitatif. Souvent la suppression du magnétisme dans les substances faiblement paramagnétiques est due à la décomposition des niveaux en bandes de conduction, de sorte que les spins ne peuvent pas être parallèles sans augmenter l'énergie cinétique des électrons, comme Pauli l'a montré le premier <sup>(169)</sup>. Quelquefois, cette suppression est probablement due au couplage antiferromagnétique, c'est-à-dire à une intégrale d'échange négative <sup>(170)</sup>. Si cette dernière est négative et très grande en valeur absolue, la constante —  $T_c$  dans (28.2) devient un nombre positif très grand (c'est-à-dire, on a une température de Curie négative) et (28.2) donne un paramagnétisme très faible, à peu près indépendant de la température, comme on l'observe expérimentalement <sup>(171)</sup>.

<sup>(168)</sup> M. F. TROMBE, *Annales de Physique*, t. 7, 1937, p. 385.

<sup>(169)</sup> W. PAULI, *Zeits. f. Physik*, t. 41, 1927, p. 81.

<sup>(170)</sup> M. L. NÉEL, *Annales de Physique*, t. 18, 1932, p. 5; t. 5, 1936, p. 232; F. BITTER, *Phys. Rev.*, t. 54, 1937, p. 79; J. H. VAN VLECK, *J. Chem. Physics*, t. 9, 1941, p. 85.

<sup>(171)</sup> Toutes ces explications se rapportent aux substances magnétiques concentrées. Il y a aussi des corps qui ont une grande dilution magnétique et quand même un faible paramagnétisme indépendant de la température. Ce phénomène est dû aux éléments non diagonaux de la matrice du moment orbital, comme nous l'avons expliqué autre part (*Electric and Magnetic Susceptibilities*, p. 302).

## CHAPITRE VIII.

## ANISOTROPIE FERROMAGNÉTIQUE.

**33. La fonction de l'énergie libre.** — On entend par anisotropie ferromagnétique la propriété d'un monocristal de pouvoir être aimanté suivant certains axes plus facilement que suivant certains autres. Ce phénomène montre que les directions d'aimantation spontanée des divers domaines élémentaires ou « microcristaux » décrits au paragraphe 28, s'alignent plus facilement lorsque le champ est appliqué suivant certaines directions privilégiées. Après l'obtention d'un parallélisme complet, l'intensité d'aimantation devrait être pratiquement indépendante de la direction; effectivement, les diverses courbes d'aimantation reproduites dans la figure 22 coïncident pratiquement pour des champs supérieurs à 500 gauss environ. Par conséquent, en traitant de l'anisotropie ferromagnétique, nous considérons le début des courbes, c'est-à-dire la région qui précède la saturation décrite au paragraphe 28; ce sujet n'est donc pas compris dans la théorie habituelle de Weiss exposée au Chapitre précédent.

Considérons, en première ligne, le problème de l'anisotropie des cristaux cubiques, lequel présente parmi tous les autres le plus d'intérêt. Au premier abord, il peut sembler que l'anisotropie soit incompatible avec l'existence d'une symétrie cubique. Or, cette dernière exige en effet que les courbes correspondant aux axes 100, 010 et 001 soient complètement équivalentes, mais n'impose pas la même condition pour les directions 100, 110 et 111. Ainsi que le montre la figure 22, on trouve que le nickel s'aimante plus facilement le long de l'axe 111 que suivant l'axe 100; pour le fer, on a le phénomène exactement inverse.

La meilleure manière d'exprimer les résultats empiriques obtenus est l'introduction d'une fonction d'énergie libre  $F$ . On a montré <sup>(172)</sup> que

<sup>(172)</sup> Pour un résumé excellent de ce sujet et des références, voir R. M. BOZORTH, *J. Applied Phys.*, t. 8, 1937, p. 575; *Phys. Rev.*, t. 50, 1936, p. 1076, et aussi STONER, *Magnetism and Matter*, p. 385-401.

l'anisotropie des cristaux cubiques observée expérimentalement peut être expliquée par l'emploi d'une énergie libre de la forme

$$(33.1) \quad F = F_0 + F_1 + F_2,$$

où  $F_0$  est isotrope et où

$$(33.2) \quad F_1 = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2),$$

$$(33.3) \quad F_2 = K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2.$$

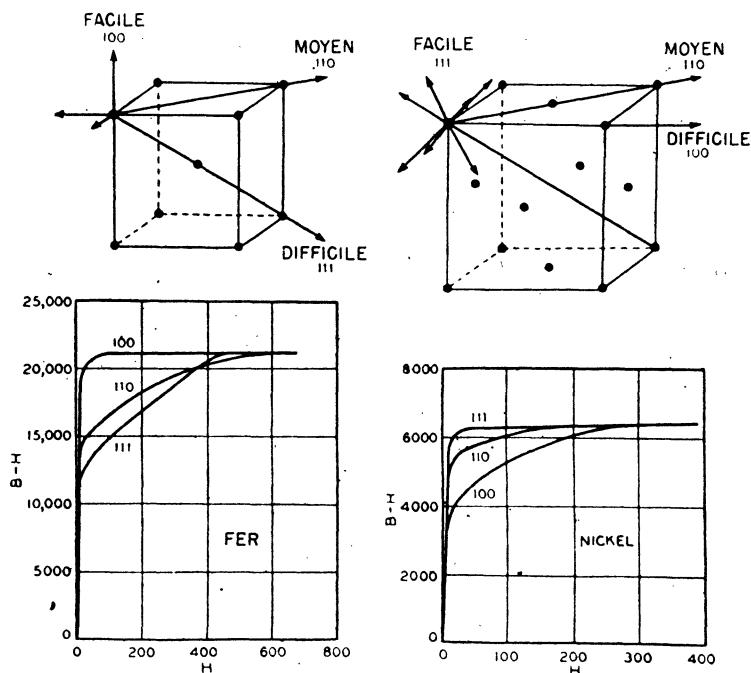


Fig. 22. — Structure cristalline du fer et du nickel et courbes d'aimantation dans les principales directions cristallographiques. Les ordonnées des courbes d'aimantation sont les différences entre l'induction  $B$  et le champ  $H$ , à savoir,  $4\pi$  fois l'intensité d'aimantation.

Ici  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  sont les cosinus directeurs de l'intensité d'aimantation par rapport aux axes principaux du système cubique. L'absence de termes quadratiques en  $\alpha$  dans l'expression de l'énergie libre caractérise les cristaux cubiques; en effet, la seule expression quadratique compatible avec la symétrie cubique serait  $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2$ , et celle-ci est évidemment égale à l'unité, quelle que soit la direction considérée.

Le choix des valeurs de  $K_1, K_2$  permettant la meilleure représentation des courbes d'aimantation expérimentales n'est pas facile; il constitue ce qu'on appelle le problème de l'aimantation « technique ». Pour le résoudre, on dispose de deux méthodes générales. La première est basée sur la relation thermodynamique  $M = -\frac{\partial F}{\partial H}$ , d'où il suit que  $F = -M dH$ . Donc l'énergie libre est égale à l'aire limitée par la courbe d'aimantation; en évaluant cette aire pour des directions différentes du champ appliqué on peut calculer l'anisotropie. La seconde méthode utilise le fait que, pour des champs intermédiaires, la direction de l'intensité d'aimantation  $M$  ne coïncide pas avec celle du champ appliqué  $H$ ; le vecteur  $M$  choisit la direction qui correspond à la plus petite énergie totale, ou, en d'autres termes, celle qui rend minima la somme de (33.1) et de l'énergie  $-HM \cos(H, M)$  dans le champ extérieur. L'orientation relative de  $M$  par rapport à  $H$  dépendra donc de la valeur des coefficients d'anisotropie  $K_1$  et  $K_2$ , ce qui permettra ainsi de les déterminer.

Nous n'entrerons pas ici dans le détail du problème de l'aimantation « technique » <sup>(172)</sup>; nous regarderons les valeurs empiriques de  $K_1, K_2$  comme données, et nous nous préoccupons de chercher si la théorie peut rendre compte des valeurs observées de ces coefficients.

Les points essentiels à expliquer sont : (a) les signes de  $K_1, K_2$ ; (b) leur variation en fonction de la température et (c), l'ordre de grandeur numérique. Par exemple,  $K_1$  est positif pour le fer, mais, d'ordinaire, négatif pour le nickel; cependant, à 420°K, ce dernier change de signe et au-dessus de 420° jusqu'au point de Curie, il reste petit et positif. En ce qui concerne la dépendance d'avec la température, le point essentiel est le fait que l'anisotropie s'estompe très rapidement quand on s'approche du point de Curie par en bas, beaucoup plus rapidement que ne décroît l'intensité d'aimantation elle-même; en fait, Akulov <sup>(173)</sup> trouve que  $K_1$  s'évanouit comme la dixième puissance de  $M$ . A la température ordinaire,  $K_1$  est approximativement de l'ordre de  $10^5$  erg/cm. Le coefficient  $K_2$  est plus ou moins comparable à  $K_1$ ; par exemple pour le fer au-dessus de 500°K, la valeur de  $K_2$  est à peu près égale à celle de  $K_1$ ; pour le nickel, à 123°K, la valeur de  $K_2$  est environ 30 % de celle de  $K_1$ . La théorie peut-elle expliquer ces divers résultats ?

<sup>(173)</sup> N. AKULOV, *Zeits. f. Physik*, t. 100, 1936, p. 197.

**34. Anisotropie due au couplage dipolaire.** — Nous avons vu au Chapitre VII que les forces qui donnent lieu au ferromagnétisme sont dues en première ligne à l'effet d'échange de Heisenberg. Ce dernier ne donne lieu à aucune anisotropie, au moins si les électrons sont effectivement dans l'état S; en effet, le potentiel d'échange  $-2 \mathbf{J} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$  déduit au Chapitre VII ne dépend que de l'orientation relative des vecteurs  $\mathbf{S}_i$  et  $\mathbf{S}_j$  et est indépendant des angles qu'ils font avec la droite  $\mathbf{r}_{ij}$  joignant les deux atomes  $i$  et  $j$ . Cela n'est cependant plus vrai dans le cas d'un couplage dipolaire, dont le potentiel est

$$(34.1) \quad V = C_{ij}[(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) - 3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})r_{ij}^{-2}],$$

où  $C_{ij}$  est une constante. Par conséquent, l'interaction dipolaire est anisotrope; dans ces conditions, la question se pose immédiatement de savoir si elle n'est pas effectivement la cause de l'anisotropie ferromagnétique. Sans doute avons-nous vu au Chapitre VII que ce couplage est beaucoup trop faible pour pouvoir expliquer le phénomène du ferromagnétisme; néanmoins, il faut se rappeler que, de loin, la plus grande partie de l'énergie correspondante est isotrope, en d'autres termes  $F_0$  est grand par rapport à  $F_4$ ,  $F_2$  dans (33.1). La contribution dipolaire n'est donc pas nécessairement négligeable en ce qui concerne la partie anisotrope de l'énergie libre, et ses effets méritent d'être analysés.

Dans les premières études relatives à l'effet de l'interaction dipolaire, on admettait d'habitude que les aimants élémentaires pouvaient être considérés comme parallèles entre eux. On a souvent <sup>(174)</sup> relevé le fait que, dans ces conditions, les forces dipolaires ne peuvent donner lieu à aucune anisotropie dans un cristal cubique. La raison en est très simple. Pour une rotation des axes, l'énergie potentielle mutuelle d'un ensemble de dipôles parallèles se transforme comme une forme quadratique. L'écart entre l'isotropie complète et la symétrie cubique peut être représenté par une forme dont l'ordre n'est jamais inférieur à 4, à savoir (33.2). Par conséquent, ainsi que nous l'avons déjà mentionné au paragraphe 33, tant qu'il y aura une symétrie cubique, une forme quadratique ne pourra donner lieu qu'à une isotropie complète.

Cependant, si les dipôles ne sont pas tous exactement parallèles entre

<sup>(174)</sup> R. BECKER, *Zeits. f. Physik*, t. 62, 1930, p. 253; G. S. MAHAJANI, *Phil. Trans. Soc.*, 228, t. 1929, p. 63; N. S. AKULOV, *Zeits. f. Physik*, t. 57, 1929, p. 249, t. 59, 1929, p. 254; GANS et CZERLINSKY, *Ann. der Physik*, t. 16, 1933, p. 625.

eux, il n'est plus vrai que le couplage dipolaire ne puisse donner lieu à aucune anisotropie. Au contraire, si l'on effectue un calcul de perturbation en le poussant jusqu'au second ordre, on trouve que l'énergie libre dépend de la direction du champ appliqué, sauf dans le cas du parallélisme parfait. Il est évidemment nécessaire de pousser le calcul de perturbation jusqu'au second ordre au lieu de s'arrêter au premier, puisqu'une forme quadratique ne peut jouer le rôle d'une forme biquadratique, que si elle est élevée au carré. Par conséquent, la première approximation, pour laquelle on prend simplement des valeurs moyennes, ne peut déceler aucune anisotropie, et cela même lorsque les dipôles ne sont pas parallèles.

Nous sommes ainsi conduits à essayer une méthode de calcul dans laquelle l'interaction dipolaire est considérée comme une perturbation et dans laquelle la partie non perturbée de l'énergie est le couplage d'échange ordinaire de Heisenberg, l'action ferromagnétique isotrope étant beaucoup plus importante que les petites perturbations qui provoquent l'anisotropie.

Cependant, nous avons vu, au Chapitre VII, que la recherche des valeurs caractéristiques exactes de l'énergie d'échange (29.6) du cristal tout entier se heurte à des obstacles insurmontables; on ne peut même pas résoudre exactement le problème non perturbé. Heureusement, il existe un procédé d'approximation permettant d'éviter la difficulté et qui consiste à considérer l'énergie d'échange comme équivalente à un champ moléculaire ou interne  $qM$ , proportionnel à l'intensité d'aimantation. Si l'on veut, on peut prendre comme constante de proportionnalité  $q$  une fonction de  $T$ , de sorte que le champ moléculaire sera un peu plus général que celui employé dans la forme usuelle simple de la théorie de Weiss, où l'on prend  $q$  indépendant de  $T$ . Nous avons vu au Chapitre VII que, même avec  $\frac{dq}{dT} = 0$ , le champ de Weiss permet une description phénoménologique excellente du comportement ferromagnétique de la matière et aussi que le choix de ce champ peut être justifié jusqu'à un certain point par des considérations de mécanique quantique.

Avec les simplifications ci-dessus, le problème mathématique se réduit au calcul de la fonction de répartition

$$Z = \sum_{\lambda} e^{-\frac{W_{\lambda}}{kT}},$$

où les  $W_\lambda$  sont les valeurs caractéristiques de la fonction de Hamilton

$$(34.2) \quad \mathcal{H} = -2q\beta M \sum_i S_{z_i} + \sum_{j>i} C_{ij} [(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) - 3r_{ij}^{-2}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})].$$

Une fois  $Z$  trouvé, on en déduit immédiatement l'énergie libre  $F$  par la relation connue <sup>(101)</sup>  $F = -kT \log Z$ .

Les valeurs propres du problème non perturbé, obtenu en supprimant le dernier terme de (34.2), sont données par  $-2q\beta M \sum_i m_{s_i}$  où  $m_{s_i}$ , la composante du spin suivant  $M$ , peut prendre les valeurs  $+\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$ , pourvu qu'il n'existe qu'un seul spin libre par atome, ainsi que nous le supposons. L'auteur a cependant considéré d'autre part <sup>(175)</sup> le cas plus général d'un spin atomique égal à  $S$ .

Si l'on utilise la fonction de Hamilton complète (34.2), on ne peut plus obtenir les valeurs caractéristiques individuelles. Néanmoins, la fonction de répartition peut être développée suivant les puissances croissantes de l'interaction dipolaire et, grâce à l'invariance de la trace en mécanique quantique, il est possible d'en évaluer les tous premiers termes sans connaître les  $W_\lambda$ . Pour que l'anisotropie apparaisse, il faut que le développement soit poursuivi jusqu'au second ordre, à savoir jusqu'à  $C_{ij}^2$ . Nous omettrons ici les détails de calcul <sup>(175)</sup> et nous bornerons à indiquer le résultat concernant le coefficient  $K_1$  de (33.2); sa valeur est

$$(34.3) \quad K_1 = \frac{N\Omega}{kT} \left[ \frac{1}{2} B^4 - \frac{5}{16} B^2 + \frac{3}{64} + \frac{kT}{32\beta q M} (16B^3 - 3B) \right]$$

avec

$$B = \frac{1}{2} \tanh \left( \frac{\beta H}{kT} \right)$$

et

$$(34.4) \quad \Omega = 3 \sum_j C_{ij}^2 [1 - 5(\lambda_{x_j}^2 \lambda_{y_j}^2 + \lambda_{y_j}^2 \lambda_{z_j}^2 + \lambda_{z_j}^2 \lambda_{x_j}^2)],$$

où  $\lambda_{x_j}$ ,  $\lambda_{y_j}$ ,  $\lambda_{z_j}$  sont les cosinus directeurs de  $\mathbf{r}_{ij}$  par rapport aux axes cubiques principaux  $x$ ,  $y$ ,  $z$ .

Jusqu'à présent, le lecteur aura eu l'impression que le potentiel dipolaire (34.1) représente l'énergie électromagnétique mutuelle classique de deux aimants séparés par une distance égale à  $r_{ij}$ . Dans ce cas, le

<sup>(175)</sup> J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, t. 52, 1937, p. 1178.

facteur de proportionnalité constant dans (34.1) ou (34.4) a la valeur

$$(34.5) \quad C_{ij} = \frac{g^2 \beta^2}{r_{ij}^3},$$

où  $\beta$  est le magnéton de Bohr et  $g$  le facteur de Landé, égal à 2 pour les spins. Lorsqu'on utilise cependant (34.5), la valeur de  $K$ , qui en résulte de (34.3) est  $10^{-3}$  fois trop petite; la question se pose donc immédiatement de savoir si l'on ne peut justifier d'une manière quelconque l'emploi d'une valeur de  $C_{ij}$  supérieure à (34.5). Il se trouve que, heureusement, les effets perturbateurs du couplage spin-orbite fournissent une base acceptable pour une pareille justification.

Nous avons admis que dans les solides ferromagnétiques le moment angulaire est complètement annihilé, de sorte que les électrons peuvent être considérés comme se trouvant dans des états  $s$ . Cependant, cette hypothèse n'est pas complètement justifiée. Lorsqu'on tient compte du fait que l'interaction spin-orbite rend le spin sensible au léger résidu de moment angulaire orbital qui subsiste, on peut montrer par une analyse détaillée <sup>(175)</sup> (que nous laisserons de côté), que le couplage d'échange de Heisenberg n'est plus rigoureusement représenté par le potentiel (29.6); il apparaît, en plus, un terme supplémentaire d'anisotropie ayant la structure dipolaire (34.1), mais avec un facteur de proportionnalité différent de (34.5). Techniquement parlant, les valeurs anormales de  $C_{ij}$  peuvent être considérées comme résultant de l'interaction entre le couplage spin-orbite et la « valence orbitale », en vertu de laquelle l'énergie électrostatique mutuelle de deux atomes dépend de la manière dont s'alignent aussi bien leurs moments angulaires orbitaux que leurs spins.

Le couplage orbital dépend en général, non seulement de l'orientation relative des vecteurs moments orbitaux, mais aussi de leur orientation par rapport à la droite qui joint les deux atomes. En un certain sens, deux atomes couplés ensemble dans un solide peuvent être considérés comme formant une molécule diatomique. La situation peut donc être comparée à celle qu'on rencontre dans l'étude des molécules diatomiques  $^3\Sigma$ , où l'énergie dépend, dans une faible mesure, de l'angle entre le vecteur spin et la droite qui joint les noyaux, donnant ainsi naissance à ce qu'on appelle quelquefois un « triplet du type  $\rho$  » <sup>(176)</sup>. Le couplage ordinaire isotrope de Heisenberg conduit à une séparation entre les états  $^1\Sigma$  et  $^3\Sigma$

---

<sup>(176)</sup> Voir, par exemple, M. H. HEBB, *Phys. Rev.*, t. 49, 1936, p. 617.

mais ne décompose pas le triplet. Dans  $O_2$ , par exemple, l'écart entre les composantes de ce dernier ( ${}^3\Sigma_0$ ,  ${}^3\Sigma_{-1}$ ,  ${}^3\Sigma_{+1}$ ) est <sup>(177)</sup>  $1,99 \text{ cm}^{-1}$ . L'énergie dipolaire électromagnétique habituelle correspondant à une valeur (34.5) du facteur de proportionnalité donnerait bien lieu à une séparation, mais qui serait nettement insuffisante. La décomposition est probablement due pour la plus grande partie au couplage spin-orbite, lequel ne peut être entièrement négligé. Sans doute, le moment angulaire orbital moyen est-il nul dans un état  ${}^3\Sigma$ ; cependant, dans un calcul exact, il est nécessaire de tenir compte du couplage entre le spin et les éléments non diagonaux du vecteur moment orbital. Étant donné l'écart de  $1,99 \text{ cm}^{-1}$  dans l'état  ${}^3\Sigma$  de l'oxygène, il semble raisonnable de prendre un facteur de proportionnalité constant  $C_{ij}$  dans (34.1) de l'ordre de  $10 \text{ cm}^{-1}$  pour les atomes avoisinants puisque, dans les atomes lourds comme le nickel, le paramètre spin-orbite est plus grand que dans l'oxygène.

A l'encontre du mécanisme électromagnétique ordinaire (34.5); les modulations spin-orbite du couplage d'échange décroissent avec la distance beaucoup plus rapidement que  $r_{ij}^{-3}$ ; il nous suffira donc de négliger  $C_{ij}$  partout, sauf entre les atomes les plus rapprochés. On peut montrer, dans ces conditions, que l'expression (34.4) a les valeurs suivantes pour les différents types de réseaux cubiques :

$$(34.6) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{Réseau simple : } \Omega = 18 C^2. & \text{Faces centrées : } \Omega = -9 C^2, \\ \text{Cube centré } \Omega = -16 C^2. \end{array} \right.$$

où  $C$  est la valeur de  $C_{ij}$  pour deux atomes adjacents.

Si l'on substitue (34.6) dans (34.3) et si, pour des raisons expliquées ci-dessous <sup>(178)</sup>, l'on prend  $C = 10 \text{ cm}^{-1}$ , on trouve que  $K_1$  est de l'ordre de  $10^3 \text{ ergs/cm}^3$  à la température ambiante. Ceci étant à peu près l'ordre de grandeur observé expérimentalement, notre modèle fournira une

<sup>(177)</sup> R. SCHLAPP, *Phys. Rev.*, t. 51, 1937, p. 342.

<sup>(178)</sup> L'utilisation d'une constante  $C$  de cet ordre de grandeur est aussi suggérée par l'étude de la magnétostriction, où l'on trouve que la constante de proportionnalité dans le potentiel dipolaire (34.1) est toujours plus grande, et quelquefois même d'un signe différent que la valeur classique (34.5). [ Voir, par exemple, Becker, *loc. cit.* <sup>(174)</sup> ]. Dans la magnétostriction, l'effet de (34.1) se manifeste même dans le premier ordre, puisqu'un cristal tordu n'est pas nécessairement cubique. Dans le cas du fer, par exemple, l'anomalie par rapport à (34.5) qu'il faut introduire est représentée par un facteur 13 (F. C. POWELL, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, t. 27, p. 561). Nous devons utiliser une valeur de  $C$  environ 50 fois plus grande que (34.5). La différence entre 50 et 13 n'est pas excessive, parce que les expressions pour la magnétostriction ne contiennent pas précisément les mêmes quantités que celles pour l'anisotropie (à savoir, il s'agit de  $\frac{r}{dr} \frac{dC}{dr}$  au lieu de  $C$  ).

anisotropie suffisante. Quant au signe, il doit être nécessairement négatif en vertu de (34.3) et de (34.6) pour un réseau à face centrée ou à cube centré. Cette prévision concorde avec le résultat expérimental pour le nickel, sauf dans le voisinage du point de Curie, mais diffère de celui trouvé pour le fer. En ce qui concerne la variation avec la température, le modèle convient à peu près d'une façon qualitative, en ce sens qu'il exige en effet que l'anisotropie  $K_1$  disparaisse beaucoup plus rapidement que l'intensité d'aimantation  $M$  elle-même, lorsque la température croît et tend vers le point de Curie (*voir* le Tableau IX). Toutefois, le Tableau IX montre que, quantitativement, les détails de cette description sont faux. Les valeurs théoriques de  $K_1$  ont été calculées en choisissant le facteur de proportionnalité  $C$  de telle manière que les résultats expérimentaux soient en accord avec les prévisions de la théorie pour la température de 305° K. Il est indispensable de choisir la constante  $C$  arbitrairement, d'une façon ou d'une autre, les éléments théoriques dont nous disposons actuellement ne fixant qu'un ordre de grandeur grossièrement approché.

En appliquant l'équation (34.3), il est nécessaire de savoir comment l'intensité d'aimantation et par conséquent le champ moléculaire varient avec la température; cependant, pour le but que nous avons en vue, il n'y a pas une grande différence à employer la courbe expérimentale ou la courbe théorique fournie par la théorie de Weiss-Brillouin (*fig. 21* du § 28 avec  $\hat{S} = \frac{1}{2}$ ).

TABLEAU IX.  
*Anisotropie pour un modèle dipolaire avec  $S = \frac{1}{2}$ .*

|                                                          |          |       |       |       |       |       |       |       |
|----------------------------------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $2\beta g \frac{M}{kT}$ .....                            | $\infty$ | 6,0   | 4,0   | 3,2   | 2,6   | 2     | 1,6   | 0,8   |
| $\frac{M}{M_0}$ .....                                    | 1        | 0,996 | 0,96  | 0,92  | 0,86  | 0,76  | 0,66  | 0,38  |
| $\frac{T}{T_C}$ .....                                    | 0        | 0,33  | 0,48  | 0,58  | 0,66  | 0,76  | 0,83  | 0,95  |
| T (nickel) (°K).....                                     | 0        | 210   | 305   | 365   | 420   | 480   | 525   | 605   |
| $K_1 \cdot 10^{-5}$ (calc.).....                         | -0,33    | -0,33 | -0,30 | -0,24 | -0,18 | -0,11 | -0,07 | -0,01 |
| $K_1 \cdot 10^{-5}$ (obs. nickel) <sup>(179)</sup> ..... | -7,8     | -1,6  | -0,3  | -0,05 | 0     | +0,1  | +0,1  | +0,1  |

<sup>(179)</sup> Les valeurs expérimentales de  $K_1$  utilisées dans les tableaux IX et X sont tirées du travail de Bozorth <sup>(172)</sup>. Elles se basent indirectement pour la plupart sur les expériences de HONDA, MASUMOTO, KAYA et SHIRAKAWA, *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, t. 17, 1928, p. 111; t. 24, 1935, p. 391.

Dans ce tableau,  $T_c$  désigne le point de Curie et  $M_0$  la valeur  $N\mu$  de l'intensité d'aimantation à  $T = 0$ . La valeur expérimentale de la constante d'anisotropie  $K_1$  pour  $T = 0$ , introduite dans le tableau, est celle qui a été mesurée récemment à la température de l'hydrogène liquide par Williams et Bozorth (<sup>180</sup>).

**35. Anisotropie due au couplage quadrupolaire.** — Nous avons vu que le couplage dipolaire donne pour le fer un  $K_1$  de signe contraire à celui qu'on trouve expérimentalement; il s'ensuit que dans le fer le mécanisme qui provoque l'anisotropie doit être différent du précédent. On a souvent suggéré (<sup>174</sup>) l'hypothèse que le potentiel interatomique provoquant l'anisotropie devrait avoir la même structure que celui régissant l'interaction entre deux quadrupôles. L'exemple le plus simple d'un potentiel de ce type est le suivant :

$$(35.1) \quad V_{ij} = \gamma_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})^2 (\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})^2,$$

qui est suffisamment général pour le but que nous nous proposons d'atteindre.

L'anisotropie due à (35.1) peut être calculée par les mêmes méthodes que celles indiquées au paragraphe 34; c'est-à-dire (35.1) est considéré comme une perturbation et le terme d'échange, ou la partie non perturbée de l'énergie est introduite par l'artifice d'un champ moléculaire. Le calcul est cependant beaucoup plus facile que dans le cas dipolaire, puisqu'il suffit maintenant de se limiter au premier ordre pour faire apparaître l'anisotropie; c'est pour cette raison que le couplage quadrupolaire a été si souvent (<sup>174</sup>) proposé comme source d'anisotropie. L'expression finale de  $K_1$  est

$$(35.2) \quad K_1 = -\frac{1}{3} \left[ \frac{1}{2} (S^2 + \dot{S}) - \frac{3}{2} B_2 \left( \frac{2Mq\beta}{kT} \right) \right]^2 \Omega' N,$$

où  $\Omega'$  est défini par (34.4), à cela près que  $\gamma_{ij}$  remplace  $C_{ij}^2$ , et où

$$B_2(\gamma) = \frac{\sum_{x=-S}^{+S} x^2 e^{x\gamma}}{\sum_x e^{x\gamma}}.$$

(<sup>180</sup>) H. J. WILLIAMS et R. M. BOZORTH, *Phys. Rev.*, t. 56, 1939, p. 837.

Ici  $S$  signifie le nombre quantique de spin de l'atome, dont la valeur n'est pas limitée à  $\frac{1}{2}$  comme dans le cas du paragraphe 34. Si  $\gamma_{ij}$  prend une valeur  $\gamma$  différente de zéro uniquement pour des atomes immédiatement voisins, l'expression  $\Omega'$  prend les valeurs (34.6) (avec  $\gamma$  à la place de  $C^2$ ) pour les différents types de réseaux cristallins.

Exactement comme au paragraphe 34, on obtient une anisotropie insuffisante si l'on adopte à la lettre l'hypothèse d'un moment magnétique quadrupolaire. Néanmoins, on peut montrer que la modulation des forces d'échange par le couplage spin-orbite donne naissance à un potentiel ayant bien la structure (35.1) et que, par conséquent,  $\gamma$  peut être pris suffisamment grand pour conduire à une constante d'anisotropie  $K_1$  de l'ordre de grandeur observé, à savoir  $10^5$ . On ne peut prévoir quel sera le signe de  $K_1$ , puisque  $\Omega'$  est linéaire en  $\gamma_{ij}$  et puisqu'à l'heure actuelle la théorie ne permet pas de prévoir le signe de la constante de proportionnalité  $\gamma_{ij}$  dans (35.1). Le signe du résultat obtenu au paragraphe 34 était bien déterminé parce que le calcul de perturbation était poussé jusqu'aux termes du second ordre et que ces termes contiennent le paramètre de perturbation au carré.

La manière dont  $K_1$  varie avec la température est qualitativement en accord avec l'expérience, en ce sens que l'anisotropie s'évanouit très rapidement lorsqu'on s'approche du point de Curie. Ainsi que le montre le Tableau X, l'accord avec les résultats expérimentaux concernant le fer est légèrement meilleur que dans le cas du modèle dipolaire du nickel, étudié au paragraphe précédent (Tableau IX); malgré cela, on constate que, suivant la théorie, l'anisotropie ne disparaît pas aussi rapidement que l'exigent les résultats expérimentaux. Dans le Tableau X, le facteur de proportionnalité  $\gamma$  a été choisi de manière à faire coïncider les valeurs théoriques et expérimentales à  $400^\circ \text{K}$ . La dernière ligne du tableau donne les résultats obtenus par une méthode de calcul plus perfectionnée, exposée dans un autre Recueil (<sup>175</sup>), dans laquelle on tient compte rigoureusement d'une partie de l'interaction d'échange non perturbée, au lieu de l'introduire par l'intermédiaire d'un champ moléculaire. La valeur du spin atomique  $S$  est prise égale à l'unité.

Le lecteur estimera probablement que nous avons introduit dans notre analyse des phénomènes une trop large part d'arbitraire en prenant, pour le nickel, un modèle dipolaire et pour le fer, un modèle de quadru-

TABLEAU X.

 Anisotropie pour un modèle quadripolaire avec spin  $S = 1$ .

|                                                    |                      |      |      |      |      |      |       |
|----------------------------------------------------|----------------------|------|------|------|------|------|-------|
| $2\beta q \frac{M}{kT}$ .....                      | $\infty$             | 4    | 3    | 2,5  | 1,6  | 1,0  | 0,6   |
| $\frac{M}{M_0}$ .....                              | 1,0                  | 0,98 | 0,95 | 0,91 | 0,77 | 0,58 | 0,38  |
| $\frac{T}{T_c}$ .....                              | 0                    | 0,38 | 0,48 | 0,55 | 0,72 | 0,87 | 0,95  |
| T (fer) .....                                      | 0                    | 400  | 500  | 575  | 750  | 910  | 990°K |
| $K_1 \cdot 10^{-5}$ (calc.) .....                  | 4,0                  | 3,6  | 3,0  | 2,5  | 1,0  | 0,3  | 0,06  |
| $K_1 \cdot 10^{-5}$ (obs. fer) <sup>(179)</sup> .. | 6,0 <sup>(181)</sup> | 3,6  | 2,7  | 2,0  | 0,7  | 0,1  | 0     |
| $K_1 \cdot 10^{-5}$ (calc.) .....                  | 4,2                  | 3,6  | 2,8  | 2,4  | 0,9  | 0,22 | 0,03  |

pôle. Cependant, ce choix n'est pas entièrement arbitraire. Il y a de sérieuses raisons de penser (voir *fig.* 21, § 28) que le spin du nickel est égal à  $\frac{1}{2}$ . D'autre part, le couplage quadripolaire n'est possible que si  $S \geq 1$ ; cela résulte du fait que les matrices de Pauli, caractérisant le cas  $S = \frac{1}{2}$ , satisfont aux identités  $S_{z_i}^2 = \frac{1}{4}$  etc., de sorte que les expressions contenant les carrés des spins se réduisent à des constantes banales lorsque  $S = \frac{1}{2}$ . Il s'ensuit que l'expression (35.2) de l'anisotropie quadripolaire s'évanouit lorsque  $S = \frac{1}{2}$  (à savoir,  $B_2 = \frac{1}{4}$  si  $S = \frac{1}{2}$ ). La fonction la plus générale des composantes du spin d'un atome donné est une fonction linéaire si  $S = \frac{1}{2}$ ; par conséquent, (34.1) représente le couplage anisotrope le plus général possible entre atomes ayant un seul spin libre. Les termes correspondant aux quadripôles n'apparaîtront que lorsque  $S \geq 1$ , ceux correspondant aux hexapôles lorsque  $S \geq \frac{3}{2}$ , etc. Le fer a un spin égal ou supérieur à l'unité, ainsi que l'indique sa forte aimantation de saturation à  $T = 0$ , et le fait que sa configuration spectroscopique est plus éloignée d'un groupe complet  $d^{10}$  que celle du nickel. Le modèle quadripolaire est donc indiqué pour le fer, mais ne l'est pas pour le nickel. D'autre part, la théorie actuelle ne nous renseigne pas sur la raison pour laquelle les termes quadripolaires de l'anisotropie doivent l'emporter sur les termes dipolaires dans le fer, au moins suffi-

(181) Valeur pour 93°K.

samment pour régir le signe. Une évaluation dimensionnelle grossière montre que ces deux termes devraient être comparables, sans permettre de décider lequel des deux est réellement le plus grand.

*Valeur et signe de  $K_2$ .* — Jusqu'à présent, nous ne nous sommes occupés que de  $K_1$ . Nous manquons encore de calculs précis et détaillés donnant la variation avec la température et éventuellement le signe du coefficient  $K_2$  dans (33.3).

Ces calculs seraient beaucoup plus ardues que ceux de  $K_1$ ; en effet, pour obtenir des formules valables pour  $K_2$ , il serait nécessaire de poursuivre l'approximation jusqu'à l'effet du troisième ordre de l'interaction dipolaire, jusqu'au second ordre pour l'interaction quadrupolaire ou pour le couplage dipôle-quadrupôle et enfin, si  $S \geq \frac{3}{2}$ , jusqu'au premier ordre pour l'interaction hexapolaire. Récemment, H. Hurwitz (*Thèse*, Université de Harvard) a calculé  $\frac{K_2}{K_1}$  pour le modèle dipolaire. Il trouve que  $\frac{K_2}{K_1}$  est de l'ordre  $10^{-2}$ , trop petit pour qu'il y ait accord avec l'expérience.

Pour calculer  $K_2$ , il est donc nécessaire de pousser l'approximation jusqu'à un ordre supérieur au second. Ces termes d'ordre élevé apporteront aussi une contribution à la valeur de  $K_1$ , en particulier lorsque le rapport  $\frac{K_2}{K_1}$  est exceptionnellement grand, comme dans le nickel, au voisinage du point de Curie. Ce fait explique peut-être la raison pour laquelle, dans cette région,  $K_1$  est de signe contraire à celui que fournit l'approximation du second ordre du modèle dipolaire.

**36. Comparaison avec les calculs de van Peijpe et avec d'autres modèles.** — Quoiqu'il en soit, nous devons mentionner ici les résultats de van Peijpe <sup>(182)</sup> qui a également montré que le potentiel d'un modèle dipolaire (34.1) fournit une anisotropie au second ordre d'un processus de perturbation. Sur un point précis, sa méthode de calcul est beaucoup plus élégante et plus efficace que la nôtre, quoique plus compliquée. En effet, elle permet de traiter rigoureusement, et non plus uniquement par l'intermédiaire d'un champ moléculaire, la partie d'échange, c'est-à-dire

---

<sup>(182)</sup> W. F. VAN PEIJPE, *Physica*, t. 5, 1937, p. 465. Pour la comparaison avec ses résultats, il faut remarquer que sa quantité  $\epsilon$  est égale aux trois quarts de notre  $C$ .

la partie non perturbée de l'énergie, donnée par la fonction de Hamilton (29.6). D'un autre côté, ses calculs ne sont pas applicables à n'importe quelle température, mais seulement à  $T = 0$ , puisqu'ils sont basés sur l'hypothèse du parallélisme complet de tous les spins dans l'état non perturbé. Le Tableau XI donne une comparaison de ses résultats et des nôtres pour  $T = 0$  et pour les trois types de réseaux cubiques; comme d'habitude l'intégrale d'échange est désignée par  $J$ . Pour le réseau à face centrée, van Peijpe n'a donné que des limites inférieures et supérieures.

TABLEAU XI.

Comparaison entre les formules de van Peijpe et van Vleck pour  $K_1$  à  $T = 0$  et pour un modèle dipolaire avec  $S = \frac{1}{2}$ .

|       |                                   | Réseaux             |                |                          |
|-------|-----------------------------------|---------------------|----------------|--------------------------|
|       |                                   | simplement cubique. | à cube centré. | à face centrée.          |
| v. P. | $\frac{K_1 J}{C^2 N} \dots \dots$ | +0,146              | -0,079         | $< -0,011$ et $> -0,044$ |
| V. V. | $\frac{K_1 J}{C^2 N} \dots \dots$ | +0,093              | -0,062         | -0,023                   |

Il faut noter que, pour le modèle considéré, les valeurs de van Peijpe sont des valeurs exactes, à l'encontre de celles obtenues au moyen de notre formule, qui ne sont qu'approchées. Il y a accord non seulement sur le signe de  $K_1$ , mais aussi, semi-quantativement, sur les valeurs numériques des coefficients. L'écart relatif entre les résultats obtenus par ces deux méthodes peut sembler plutôt grand aux spectroscopistes habitués à travailler avec les toutes dernières décimales; néanmoins, cet écart est, d'une part, très satisfaisant, étant donné la complexité du problème. En réalité, les calculs de van Peijpe et les nôtres peuvent être considérés comme se complétant mutuellement d'une façon fort heureuse et montrent que l'emploi de l'artifice du champ moléculaire pour décrire l'interaction d'échange n'introduit pas de grosses erreurs. Il ne semble donc pas qu'on puisse opposer de graves objections à l'emploi de ce champ pour calculer l'anisotropie aux températures plus élevées, puisque aussi bien l'écart entre la méthode du champ moléculaire et la méthode exacte, utilisant essentiellement les ondes de spin, atteint probablement son maximum à  $T = 0$ .

Nous sommes loin de vouloir donner, par ce qui précède, l'impression que les seules études théoriques de l'anisotropie cubique sont celles de van Peijpe et de l'auteur. De nombreux calculs sur ce sujet ont été entrepris par Bloch et Gentile, Powell, Akulov, Bozorth et Mc Keehan et d'autres; cependant, nous croyons, pour notre part, que tous ces travaux renferment des approximations d'un caractère phénoménologique beaucoup plus accusé et d'une validité physique plus douteuse que les nôtres.

Toutes les observations du paragraphe 32 concernant l'insuffisance du modèle de Heitler-London s'appliquent également aux calculs du présent Chapitre, puisque ceux-ci sont basés en première ligne sur ce même modèle. Il serait hautement désirable d'évaluer l'anisotropie pour l'autre cas limite, c'est-à-dire l'image de l'électron ambulant de Hund, Mulliken et autres; H. Brooks en a entrepris l'étude. Il trouve qu'il y a un grand parallélisme entre les résultats des calculs avec le modèle de Heitler-London et celui de l'électron ambulant. Avec ce dernier, Brooks (<sup>143 bis</sup>) a prévu correctement le signe de K, pour le fer ainsi que pour le nickel, mais il n'a pas pu obtenir de détails sur la variation de K avec la température.

Une autre face du problème qui mérite une étude est la manière dont l'anisotropie varie avec la concentration dans les alliages. De très intéressants résultats expérimentaux ont été obtenus récemment par Williams et Bozorth (<sup>184</sup>) sur l'anisotropie des alliages nickel-cuivre; ce système est particulièrement instructif, le cuivre étant un solvant non magnétique qui ne modifie pas la structure cristalline. Si l'on adoptait le modèle dipolaire, l'anisotropie à  $T=0$  devrait être proportionnelle à l'intensité d'aimantation, laquelle est fonction à son tour de la composition de l'alliage; si l'on adoptait un modèle quadrupolaire, elle devrait être proportionnelle au carré de cette intensité (<sup>185</sup>). Les

(<sup>183</sup>) BLOCH et GENTILE, *Zeits. f. Physik*, t. 70, 1931, p. 393; F. C. POWELL, *Proc. Roy. Soc.*, t. 130, 1930, p. 167; AKULOV, *loc. cit.* (<sup>174</sup>); BOZORTH et Mc KEEHAN, *Phys. Rev.*, t. 51, 1939, p. 216; voir le renvoi (<sup>175</sup>) pour la critique détaillée des divers modèles.

(<sup>184</sup>) WILLIAMS et BOZORTH, *Phys. Rev.*, t. 55, 1939, p. 673.

(<sup>185</sup>) La proportionnalité au carré de l'intensité d'aimantation  $M$  à basse température dans le modèle quadrupolaire se manifeste parce que l'expression théorique (35.2) contient les facteurs  $N$  et  $\Omega'$ , qui sont tous deux proportionnels à la concentration des atomes paramagnétiques ( $\Omega'$  dépend du nombre des voisins). Dans le cas dipolaire, on n'a que la première puissance de  $M$  parce que le champ moléculaire apparaît dans le dénominateur [à savoir pour  $T=0$ , la formule (34.3) se réduit à  $\frac{N\Omega}{64\beta qM}$ ].

résultats de Bozorth et Williams semblent en meilleur accord avec cette dernière hypothèse.

Les pages qui précèdent auront laissé sans doute au lecteur l'impression que l'analyse par le calcul des phénomènes d'anisotropie ferromagnétique n'est à l'heure actuelle que très grossière et presque uniquement qualitative; le problème est cependant tellement compliqué que des résultats quantitatifs satisfaisants ne pourront être obtenus, si jamais on les obtient, que dans un avenir très éloigné.

---



## TABLE DES MATIÈRES.

### CHAPITRE I. — *Les susceptibilités magnétiques des gaz.*

|                                                               | Pages. |
|---------------------------------------------------------------|--------|
| 1. Introduction.....                                          | 57     |
| 2. Le diamagnétisme.....                                      | 58     |
| 3. La théorie du paramagnétisme de Langevin.....              | 60     |
| 4. L'absence du magnétisme dans la statistique classique..... | 61     |
| 5. La théorie quantique de paramagnétisme.....                | 63     |
| 6. Application aux gaz, radicaux libres et vapeurs.....       | 67     |

### CHAPITRE II. — *Les sels des terres rares à la température ambiante*

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| 7. La nécessité des couches internes incomplètes.....      | 73 |
| 8. La théorie de Hund.....                                 | 74 |
| 9. Les cas exceptionnels de l'euporium et du samarium..... | 76 |
| 10. L'effet gyromagnétique.....                            | 81 |

### CHAPITRE III. — *Les sels des terres rares à basse température.*

|                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------|----|
| 11. Le comportement gazeux du Gd et Eu à basse température.....  | 83 |
| 12. L'intervention de l'effet Stark cristallin.....              | 86 |
| 13. Relation avec la chaleur spécifique et la spectroscopie..... | 93 |

### CHAPITRE IV. — *Les sels du groupe du fer.*

|                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 14. La formule de spin seul.....                                                           | 96  |
| 15. Les variations de l'anisotropie et du comportement thermique pour les divers ions..... | 98  |
| 16. La valeur du potentiel cristallin.....                                                 | 106 |
| 17. Sels de coordination 4.....                                                            | 107 |
| 18. Résumé; cas exceptionnel des cyanures.....                                             | 109 |

### CHAPITRE V. — *La désaimantation adiabatique.*

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 19. Les températures magnétique et thermodynamique.....                                                   | 110 |
| 20. Substances pour lesquelles on peut négliger l'interaction dipolaire; sels dilués du gadolinium.....   | 116 |
| 21. Le problème de l'interaction dipolaire; modèles de Lorentz et d'Onsager.....                          | 119 |
| 22. Substances pour lesquelles on peut négliger l'effet Stark; l'alun de titane.....                      | 126 |
| 23. L'intervention simultanée de l'effet Stark cristallin et du couplage dipolaire; l'alun de chrome..... | 128 |

CHAPITRE VI. — *La relaxation paramagnétique.*

|                                                                  | Pages. |
|------------------------------------------------------------------|--------|
| 24. Dispersion et absorption paramagnétiques.....                | 132    |
| 25. La théorie thermodynamique de Casimir et du Pré.....         | 137    |
| 26. Le problème de l'existence d'une température de spin.....    | 145    |
| 27. Calculs théoriques sur le temps de relaxation $\tau_r$ ..... | 147    |

CHAPITRE VII. — *La théorie du ferromagnétisme.*

|                                                      |     |
|------------------------------------------------------|-----|
| 28. Le champ moléculaire de Weiss.....               | 150 |
| 29. La théorie de Heisenberg.....                    | 155 |
| 30. La méthode de Bethe-Peierls-Weiss.....           | 163 |
| 31. Les ondes de spin de Bloch.....                  | 167 |
| 32. Insuffisance du modèle de Heitler et London..... | 168 |

CHAPITRE VIII. — *Anisotropie ferromagnétique.*

|                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 33. La fonction de l'énergie libre.....                                      | 172 |
| 34. Anisotropie due au couplage dipolaire.....                               | 175 |
| 35. Anisotropie due au couplage quadrupolaire.....                           | 181 |
| 36. Comparaison avec les calculs de van Peijpe et avec d'autres modèles..... | 184 |

---