

ANNALES DE L'I. H. P.

B. CABRERA

Magnétisme atomique

Annales de l'I. H. P., tome 2, n° 2 (1932), p. 93-142

http://www.numdam.org/item?id=AIHP_1932__2_2_93_0

© Gauthier-Villars, 1932, 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/>

Magnétisme atomique

PAR

B. CABRERA

Traduit par R. CHEVALLIER

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

I. — Le magnétisme des corps constitués par des molécules libres

1. — L'ensemble des faits que nous connaissons sur la Physique de l'atome démontre que chacun d'eux est un système de protons et d'électrons, dont l'organisation n'est pas accessible à la Mécanique classique. Celle-ci asuffi, cependant, pour découvrir l'existence du noyau atomique, mesurer sa charge électrique ($+ Ze$, où Z désigne le nombre atomique) et sa masse, de même que pour prouver la validité de la loi de Coulomb dans l'espace où se trouvent distribués les Z électrons qui compensent la charge du noyau. Mais elle est évidemment incapable de construire une configuration stable du système complet, bien que la preuve directe de l'existence de cette configuration stable soit fournie par l'immuabilité des éléments chimiques.

En face de cette difficulté la science physique n'a rien pu faire d'autre que de la reconnaître comme un fait d'expérience. Ceci est la vraie signification du premier postulat de Bohr, suivant lequel chaque atome peut exister dans une série de configurations d'équilibre, caractérisées par les valeurs de leur énergie, E_i . Pour les atomes du type H, constitués par le noyau avec un seul électron, les valeurs admissibles de E_i sont données en fonction des nombres quantiques n, l, j, m et déterminent une suite discrète d'orbites dans l'infinité de celles qui sont compatibles avec la mécanique de Newton. Pour le cas plus fréquent, où le nombre d'électrons est plus grand que l'unité, la description de l'atome est inabordable

par les méthodes de cette science, à cause de l'importance des perturbations produites par les actions mutuelles des électrons ; mais nous avons appris en étudiant les spectres lumineux et les spectres de rayons X qu'il est possible d'assigner à chaque électron un ensemble de nombres (n, l, j, m) suffisant pour l'identifier dans l'atome. L'interprétation plus simple de ce fait consiste à admettre que le comportement dynamique de l'électron, est le même que pour la configuration correspondante de l'atome du type H, bien que, sans doute, la réalité s'éloigne beaucoup de ce schéma.

Au fond, le problème de la configuration de l'atome, au moins en ce qui intéresse la radiation émise ou absorbée par lui, se réduit à obtenir la distribution des Z électrons parmi les groupes possibles des nombres quantiques (n, l, j) . En attribuant la plus grande stabilité à la configuration dont l'énergie potentielle est minimum, et en supposant qu'il n'y a qu'un seul électron pour chaque ensemble de nombres (n, l, j, m) (principe d'exclusion de Pauli), on arrive à une description de chaque atome qui reproduit les traits essentiels de la classification périodique, telle qu'on pourrait la prévoir si la génération des éléments était produite par l'addition d'un nouvel électron au groupe incomplet superficiel. Les *familles de transition* (celles du fer, du palladium, du platine et des terres rares) font seules exception à cette règle, parce que dans ces atomes l'addition du nouvel électron se produit dans un niveau énergétique non superficiel, niveau qui est resté apparemment saturé depuis un certain élément de nombre atomique plus bas. Cet arrêt provisoire dans le remplissage de certains groupes électroniques est l'origine des différences entre la classification périodique et la structure générale d'un atome lourd.

2. — Cependant, la forme primitive de la théorie quantique n'a pas la prétention d'être définitive. Ce furent L. de BROGLIE et HEISENBERG qui commencèrent, indépendamment et de points de vue différents, la construction rigoureuse de la nouvelle mécanique, à l'aide de laquelle on obtient l'interprétation des phénomènes atomiques, mais qui est, dans sa forme actuelle, encore incapable de les expliquer tous et en particulier ceux relatifs aux propriétés magnétiques de la matière.

La pensée de HEISENBERG, plus près de la manière d'agir de la Physique expérimentale, a dû tenir compte de l'incertitude essentielle

MAGNÉTISME ATOMIQUE

des mesures. Celle-ci ne provient pas simplement des imperfections, des instruments, comme on l'a pensé pendant longtemps, mais elle est la conséquence de notre intervention dans le phénomène mesuré. Pourtant nous pouvons être sûrs que l'atome est un système d'électrons en mouvement autour du noyau, mais nous ignorerons toujours leurs orbites respectives, ainsi que la position et la vitesse de chaque électron à un instant déterminé. Au lieu de cette connaissance précise la Physique doit se contenter tout au plus d'une fonction qui donne la probabilité pour qu'un électron soit dans un domaine élémentaire défini du volume atomique.

Cette fonction, ψ , est définie par l'équation de Schrödinger

$$(2, 1) \quad \Delta\psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (E - V)\psi = 0,$$

où E est l'énergie du système, V la fonction potentielle du champ de forces où se trouve l'électron, m_0 la masse d'inertie de ce dernier, et h la constante de Planck. A cause de son interprétation physique la fonction ψ doit être finie, continue, uniforme et nulle à l'infini, conditions remplies seulement pour certaines valeurs de E , qu'on appelle *valeurs propres*, et à chacune desquelles E_i , correspondra une *fonction propre*, ψ_i . La série des valeurs propres, E_i , introduit les nombres quantiques n, l, m_e , d'une façon tout à fait logique.

La probabilité de présence de l'électron est donnée par $\psi\psi^*$, comme BORN l'a fait voir, si ψ^* désigne la complexe conjuguée de ψ . En tenant compte de ce que la probabilité en question est une fonction du temps, on arrive à définir une densité de courant moyennant l'expression

$$s = \frac{e}{m_0} \frac{h}{4\pi i} (\psi \text{ grad } \psi^* - \psi^* \text{ grad } \psi).$$

A cause de notre ignorance de l'orbite de l'électron nous devons traiter les atomes du type H comme des systèmes soumis à des forces centrales que nous rapporteront à des coordonnées sphériques. On arrive sans difficulté aux valeurs des composantes des

$$(2, 2) \quad \begin{aligned} s_r &= s_\theta = 0, \\ s_\varphi &= - \frac{e}{m_0} \frac{h}{2\pi} \frac{m_l(\psi\psi^*)}{r \sin \theta}, \end{aligned}$$

mais le choix du système de coordonnées reste arbitraire tant

qu'un champ extérieur ne fixe pas la position de l'axe polaire z , champ dont la grandeur peut être aussi petite que l'on veut. Ici m_l est un entier compris entre $-l$ et $+l$, et l le nombre quantique qui détermine le moment d'orbite.

Le sens physique de ψ nous fait considérer s_z comme le courant électrique autour de z , et une simple intégration dans tout l'espace donne pour le moment magnétique suivant H

$$(2, 3) \quad \mu = -\frac{e}{m_0} \frac{h}{4\pi c} m_l,$$

puisque la fonction ψ doit être normalisée :

$$\int \psi \psi^* dv = 1.$$

Cette équation (2, 3) correspond à la quantification dans l'espace de Sommerfeld.

(2, 3) met en évidence une unité naturelle des moments magnétiques, qu'on appelle *magnéton de Bohr* $\mu_B = -\frac{e}{m_0} \frac{h}{4\pi c}$, dont la valeur la plus probable serait

$$\begin{aligned} & (0,91347 \pm 0,0013) \times 10^{-20} \text{ erg. gauss}^{-1} \\ \text{ou} & (0,9216, \pm 0,0016) \times 10^{-20} \quad \text{»} \end{aligned}$$

suivant qu'on utilise pour $\frac{e}{m_0}$ la valeur déduite des mesures spectroscopiques ou celle donnée par la méthode de déviation des rayons cathodiques sous l'action d'un champ électromagnétique.

3. — Si l'atome contient Z électrons, dont les actions mutuelles peuvent être négligées, la fonction propre ψ de $3Z + 1$ variables est décomposable en Z fonctions, ψ_i , relatives aux Z électrons, chacune définie par une équation (2,1). On voit tout de suite que le courant des probabilités sera

$$s = \sum_i s_i,$$

et, par conséquent

$$(3, 1) \quad \mu = \mu_B \sum_i m_{li}.$$

MAGNÉTISME ATOMIQUE

Au degré d'approximation actuel nous devons traiter l'atome comme un système indéformable sous l'action du champ H , de sorte que chacun des groupes d'électrons correspondant aux mêmes valeurs de n, l , s'il contient les $2l + 1$ électrons qu'il peut recevoir, n'apporte aucune contribution au moment atomique, puisque $\sum_i m_{li} = 0$. En

d'autres termes, le moment des atomes paramagnétiques est produit par les groupes électroniques non saturés. Nous avons déjà vu (§ 1) que cela peut être le cas pour le groupe superficiel, ou pour les groupes immédiatement inférieurs dans les familles de transition.

Mais nous devons observer que (3,1) ne donne pas le moment atomique total : c'est simplement l'apport des mouvements orbitaires. Il reste encore le moment produit par la rotation des électrons. Ce n'est pas difficile d'en tenir compte car l'étude des spectres a révélé que généralement les liaisons du système sont telles que les moments dynamiques partiels

$$\vec{P}_l = \sum_i \vec{P}_{li} \quad \text{et} \quad \vec{P}_s = \sum_i \vec{P}_{s_i}$$

correspondant aux mouvements orbitaires et aux rotations, peuvent se calculer indépendamment et le moment total est

$$\vec{P} = \vec{P}_l + \vec{P}_s.$$

D'autre part, entre les moments dynamiques et magnétiques correspondants existent les rapports

$$\mu_l = \frac{e}{2m_0c} P_l \quad \text{et} \quad \mu_s = \frac{e}{m_0c} P_s,$$

de sorte que

$$(3, 2) \quad \vec{\mu} = \frac{e}{2m_0c} (\vec{P}_l + 2\vec{P}_s),$$

d'où l'on obtient pour la projection du moment magnétique suivant la direction de H

$$(3, 3) \quad \mu_H = mg\mu_B.$$

m est l'un des termes de la série $-j, -(j-1), \dots, +(j-1), +j$, où j est, lui-même l'un des termes de la série

$$|l-s|, |l-s|+1, |l-s|+2 \dots l+s-2, l+s-1, l+s.$$

g représente le facteur de Landé

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

La formule (3, 3) donne μ_H pour chaque atome isolé, et comme nous n'avons pas de méthodes d'observation capables de le mesurer directement, il faut nous contenter des effets que l'on obtient par accumulation. En général ce seront des valeurs moyennes sur lesquelles nous reviendrons, mais GERLACH et STERN ont trouvé la façon de trier les atomes suivants la valeur de μ_H en leur faisant traverser un champ non uniforme. Les rayons atomiques, comme ils s'appellent, se divisent en différents faisceaux homogènes (de même μ_H) qui produisent des effets sensibles, proportionnels à μ_H . Par conséquent, si l'on détermine, pour le même élément des valeurs de m et g , au moyen des spectres, et si l'on calcule (3, 3), on aura une excellente méthode pour confirmer la théorie précédente. Dans le cas de l'Ag, où les mesures ont été faites avec beaucoup de soin, la valeur théorique de μ_H doit être un magnéton Bohr c'est-à-dire $0,92 \times 10^{-20}$, tandis qu'empiriquement on obtient $(0,95 \pm 0,02) \times 10^{-20}$.

Les éléments de la première colonne donnent le même nombre avec une plus grande incertitude : ceux de la deuxième colonne avec une précision comparable donnent $\mu_H = 0$, comme correspondant à $mg = 0$, et de la même façon, l'accord se poursuit pour les colonnes successives, bien que la certitude diminue à mesure qu'augmente la complexité de la configuration électronique de l'atome. Sans aucun doute la confiance que nous avons actuellement dans la théorie vient surtout des faits spectroscopiques. Ceux que nous allons considérer à présent ne peuvent nous donner que la conviction que la vérité dans cet ordre de phénomènes est proche de ce que la théorie prévoit.

4. — Plus simple que les expériences du type de celles de STERN et GERLACH est la mesure du moment magnétique, M , d'une masse de gaz ; c'est-à-dire, d'un ensemble de molécules qui peuvent être animées de translations ou de rotations sous l'action des forces extérieures, mouvements uniquement perturbés par les chocs et l'agitation thermique. Désormais, nous nous rapporterons toujours à la molécule-gramme, composée de N molécules réelles (N nombre d'Avogadro, égal à $6,064 \times 10^{23}$). Chacune de celles-ci se caractérise par la valeur de

MAGNÉTISME ATOMIQUE

son énergie, u_i et contribue à l'état de la molécule-gramme proportionnellement à son poids statistique, ρ_i .

En introduisant une fonction de distribution

$$\sigma = \sum_i \rho_i e^{-\frac{u_i}{kT}},$$

où T est la température absolue et k la constante de Boltzmann, on peut calculer les diverses fonctions thermodynamiques du système et en particulier, le potentiel thermodynamique donné par l'expression générale

$$\Phi = U - TS - HM_H = -NkT \log \sigma,$$

où U est l'énergie interne, S l'entropie et M_H le moment total projeté sur H . Un raisonnement bien connu conduit à écrire

$$(4.1) \quad M_H = -\frac{\partial \Phi}{\partial H} = NkT \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial H}.$$

σ est fonction de H par l'intermédiaire de u_i . Dans l'hypothèse de la rigidité parfaite de la configuration électronique de la molécule, nous pouvons séparer dans u_i : la partie u_{0i} , indépendante de H , l'énergie potentielle magnétique, $-\mu_H H = -mg\mu_B H$, et l'énergie cinétique correspondante à la précession de Larmor. En somme

$$(4.2) \quad u_i = u_{0i} - gm\mu_B H + \frac{\theta}{8m_0c^2} H^2,$$

où

$$\theta = \sum_k e^2(x_k^2 + y_k^2), \quad \text{et} \quad \frac{du_i}{dH} = -gm\mu_B + \frac{\theta}{4m_0c^2} H.$$

Alors (4,1) donne :

$$(4.3) \quad M_H = NkT \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma}{\partial H} = \mu_B \frac{N \sum_i gm \rho_i e^{-\frac{u_i}{kT}}}{\sum_i \rho_i e^{-\frac{u_i}{kT}}} - \frac{H}{4m_0c^2} \frac{N \sum_i \theta \rho_i e^{-\frac{u_i}{kT}}}{\sum_i \rho_i e^{-\frac{u_i}{kT}}}$$

dont le premier terme correspond à une polarisation du gaz dans le sens de H , condition caractéristique du paramagnétisme, tandis que le dernier représente une polarisation opposée au champ, et se rapporte au diamagnétisme.

5. — Puisque Θ est très petit ou peut remplacer u_i par u_{0i} dans le dernier terme, de sorte que

$$\frac{\sum_i \Theta \rho_i e^{-\frac{u_i}{kT}}}{\sum_i \rho_i e^{-\frac{u_i}{kT}}} = \frac{\sum_k e^2 (x_k^2 + y_k^2)}{k}$$

c'est-à-dire la moyenne de la projection sur (xy) du rayon vecteur des divers électrons, en tenant compte de toutes les configurations possibles si le champ H est nul. Représentant par $\overline{R^2}$ la moyenne de ce rayon on peut aussi écrire pour cette projection $\frac{2}{3} \overline{R^2}$, de sorte que le terme en question se réduit à

$$- \frac{Ne^2 \overline{R^2}}{6m_0 e^2} H,$$

formule que nous avons employée (1) pour établir un rapport entre $\overline{R^2}$ et la susceptibilité diamagnétique :

$$\chi_d = - \frac{Ne^2}{6m_0 e^2} \overline{R^2}.$$

Cette idée a été développée par nous même (2) et par d'autres physiciens parmi lesquels il faut signaler JOOS (3). Nous renvoyons aux mémoires originaux, et aux discussions qui ont suivi sur cette question. Nous remarquerons seulement que ces résultats se rapportent à des systèmes électroniques qui peuvent être animés d'un mouvement de précession autour de H.

6. — Pour le terme paramagnétique, le premier de (4,3), on doit prendre les deux premiers termes de (4,2) et, partant, écrire

$$\frac{\sum_i g m \rho_i e^{-\frac{u_i}{kT}}}{\sum_i \rho_i e^{-\frac{u_i}{kT}}} = \frac{\sum_{n_j} e^{-\frac{u_{0i}}{kT}} \sum_m g m \rho_i e^{-\frac{g m \mu_B H}{kT}}}{\sum_{n_j} e^{-\frac{u_{0i}}{kT}} \sum_m \rho_i e^{-\frac{g m \mu_B H}{kT}}}$$

(1) *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **13** (1915), p. 291. — *Journ. Chim. phys.*, **16** (1918), p. 442.

(2) *J. de Phys. et le Radium*, **6** (1925), p. 241.

(3) *Zeitschr. f. Phys.*, **19** (1923), p. 347, **32** (1925), p. 835.

MAGNÉTISME ATOMIQUE

Les indices inférieurs (n, j) comprennent tous les nombres quantiques qui définissent la configuration, abstraction faite du champ, tandis que m donne la position de l'atome relativement à H. La valeur du moment paramagnétique de la molécule-gramme, M_p s'obtient en multipliant par le facteur $N\mu_B$.

La complexité de cette expression empêche de l'employer dans des cas concrets. Seulement si $j \gg 1$ et si $z^2 = \left(\frac{\mu_B H}{kT}\right)^2$ est pratiquement nul, on peut écrire

$$(6, 1) \quad M_p = Ngj\mu_B \left[\coth jg\mu_B - \frac{1}{jg\mu_B} \right],$$

expression très semblable à la formule obtenue par LANGEVIN à partir de la mécanique statistique classique. Et, en effet, la condition $j \gg 1$ est équivalente à l'hypothèse de la continuité de m admise dans son raisonnement.

Enfin, si $z \rightarrow 0$ on arrive à la formule plus simple

$$(6, 2) \quad M_p = Ng^2 \frac{j(j+1)}{3k} \mu_B^2 \frac{H}{T}$$

correspondant à la loi trouvée empiriquement par P. CURIE,

$$\chi_p T = C_m,$$

puisque $\chi_p = \frac{M_p}{H}$. La constante de Curie, C_m , sera donnée par

$$C_m = Ng^2 \frac{j(j+1)\mu_B^2}{3k}.$$

Nous verrons plus tard que l'expérience est d'accord avec des expressions des formes (6,1) et (6,2), mais nous ne devons pas interpréter ce fait comme un argument favorable aux raisonnements précédents mais comme une simple coïncidence formelle. Laisant de côté d'autres raisons sur lesquelles nous reviendrons, l'hypothèse $j \gg 1$ est incompatible avec la structure des molécules et atomes normaux pour lesquels j n'est jamais plus grand que 3 ou 4. Mais, en tout cas, si nous l'acceptons, l'énergie des états atomiques correspondants serait assez faible pour permettre une déformation facile sous l'action du champ, contrairement à ce que nous avons admis.

7. — Ce cas des atomes déformables a été traité par Van VLECK (1) d'après les méthodes de la nouvelle mécanique, dont la théorie des perturbations permet d'écrire le moment perturbé sous la forme

$$\mu_{\mathbf{H}}(n, j, m; n', j', m') = \mu_{0\mathbf{H}}(njm; n'j'm') - \frac{2\mathbf{H}}{h} \sum' \frac{|\mu_{\mathbf{H}}(njm; n'j'm')|^2}{\nu(njm; n'j'm')}$$

où Σ' représente la sommation relative aux nombres quantiques accentués, en excluant le cas, $n, j, m = n', j', m'$. Pour simplifier les raisonnements il ne traite que le cas où α est très petit, correspondant à la loi de Curie. C'est avec cette approximation qu'est développé le calcul de la valeur moyenne de $\mu_{\mathbf{H}}^2$ pour les différentes configurations de la molécule. A telle fin les termes de basse et de haute fréquence, sont séparés. Dans les premiers interviennent des niveaux d'énergie qui ont le même n , et diffèrent seulement par les j ou les m tandis que pour les seconds on peut négliger les différences provenant de j et m par rapport à celles produites pour le changement de n . Ainsi ceux-ci conduisent à :

$$M_p' = \frac{2\mathbf{H}\mathbf{N}}{3h} \sum_n \frac{|\mu_{\mathbf{H}}(n, n')|^2}{\nu(n, n')}$$

Pour les basses fréquences on doit distinguer deux cas. Dans le premier les configurations définies par j ont des différences d'énergies plus grandes que kT , de sorte que l'agitation thermique ne suffit pas à produire le passage de l'une à l'autre. Par conséquent, nous sommes dans des conditions qui ont été admises pour obtenir l'équation (6,2) qui sera donc applicable.

Un deuxième cas est celui où les différences d'énergie pour les configurations en question sont petites, de façon que l'agitation thermique puisse la faire changer. Il est commode dans ce cas d'éliminer j , ce qui est facile puisque le moment dynamique correspondant est la résultante de \vec{P}_l et \vec{P}_s , que nous supposons invariables. On remarquera que dans la valeur moyenne de \vec{P}^2 le terme rectangle $(\vec{P}_l \cdot \vec{P}_s)$ est nul, et que par conséquent

$$\mu^2 = \frac{e^2}{4m_0^2c^2} [\overline{P_l^2} + 4\overline{P_s^2}] = \frac{e^2h^2}{16m_0^2c^2\pi^2} [l(l+1) + 4s(s+1)],$$

(1) *Phys. Rev.*, **29** (1927) p. 727 ; **31** (1928), p. 587.

MAGNÉTISME ATOMIQUE

puisque

$$\overline{P_l^2} = l(l + 1) \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \quad \text{et} \quad \overline{P_s^2} = s(s + 1) \frac{\hbar^2}{4\pi^2}.$$

En définitive

$$M_p = \frac{NH}{3kT} [l(l + 1) + 4s(s + 1)] \mu_B,$$

qui permet de déduire la susceptibilité $\chi_p = \frac{M_p}{H}$.

On peut résumer tout ce que nous donne la théorie du magnétisme des gaz dans l'équation

$$(7, 1) \quad \chi = C_m \frac{1}{T} + \chi_p' - \chi_d.$$

Les deux derniers termes sont indépendants de la température et la plupart du temps négligeables devant le premier. Quant à C_m il est défini par

$$(7, 2) \quad C_m = Ng^2 \frac{j(j + 1)}{3k} \mu_B,$$

dans tous les cas où la molécule est un système suffisamment rigide pour rester la même, après les chocs et, naturellement, sous l'action du champ. Si la différence d'énergie des configurations voisines est assez petite pour que les chocs puissent produire le changement de l'une à l'autre, on aura pour C_m

$$(7, 3) \quad C_m = \frac{N}{3k} [l(l + 1) + 4s(s + 1)] \mu_B.$$

8. — Il n'y a que les gaz O_2 et NO qui permettent la vérification de cette théorie. Dans cette classe de corps, ce sont les seuls dont le paramagnétisme est assez fort pour permettre des mesures suffisamment précises. Si l'on connaissait la structure de ces molécules avec les détails nécessaires pour fixer les nombres quantiques, les formules précédentes permettraient de calculer des coefficients magnétiques qui pourraient être comparés avec les données expérimentales. Une telle connaissance peut s'obtenir en principe moyennant l'étude du spectre, et en effet c'est le cas pour le NO ; mais le spectre de O_2 n'était pas assez bien connu à l'époque où Van VLECK a publié son mémoire. En conséquence il a attribué à la molécule O_2 une configuration acceptable à ce point de vue et capable de conduire à une valeur de χ dont

B. CABRERA

l'écart avec les données empiriques soit dans les limites des erreurs probables. Cette configuration est caractérisée par $l = 0$, $s = 1$ et l'existence de doublets étroits. Plus tard MULLIKEN (1) est arrivé au même résultat par le voie spectrale. Par suite, la valeur de C_m doit se calculer au moyen de (7, 3) et l'on obtient

$$\chi_{0^2} = \frac{8N\mu_B}{3k} \frac{1}{T} = 1.002 \frac{1}{T}.$$

ou pour un gramme, $C = 0,03126$. La valeur de χ à la température de 20° C sera $\chi_{293} = 0,142 \times 10^{-6}$.

Les résultats empiriques relatifs à ce coefficient sont beaucoup plus précis que la réalité de la loi de Curie, que nous discuterons tout de suite. BAUER et PICCARD (2) sont arrivés à $\chi_{293} = (0,1434 \pm 0,004) 10^{-6}$, très voisine de la valeur théorique précédente, bien que la différence soit plus grande que celle compatible avec les erreurs probables. Mais, on ne doit pas oublier que la valeur expérimentale se rapporte à la susceptibilité totale, tandis que la valeur théorique correspond à la partie variable avec T .

Les premières expériences sur la forme de $\chi = f(T)$ ont été publiées par P. CURIE dans son mémoire classique (3) et elles furent exécutées sur deux ampoules contenant du gaz à 5 et 18 atmosphères, dans les intervalles $T = 298^\circ \text{K}$ à $T = 618^\circ \text{K}$, et $T = 293,05 \text{ K}$ à $T = 725^\circ \text{K}$, respectivement. Dans les limites des erreurs de mesures, les résultats sont d'accord avec la loi de Curie

$$\chi T = C.$$

avec la même constante $C = 0,0338$. Plus tard, K. ONNES et OOSTERHUIS (4) ont fait une nouvelle série d'expériences où la pression du gaz a été de 100 atmosphères et l'intervalle de température $T = 146,06 \text{ K}$ à $T = 289,09 \text{ K}$ et qu'ils ont interprétée par la loi de Curie avec $C = 0,0302$. Cependant WOLTJER a discuté récemment ces expériences qui se trouvent mieux représentées au moyen d'une équation de la forme

$$\chi(T + \Delta) = C,$$

(1) *Phys. Rev.*, **32** (1928), p. 213.

(2) *Jour. de Phys. et le Radium*, **1** (1920), p. 97.

(3) *Œuvres*, p. 202.

(4) *Comm. Lab. Leiden*, **134**, d (1913).

MAGNÉTISME ATOMIQUE

avec

$$\Delta = 5,4 \quad \text{et} \quad C = 0,0310.$$

WOLTJER a été conduit à cette interprétation en considérant les résultats obtenus par PERRIER et K. ONNES (1) relativement aux mélanges liquides de O₂ et N₂. Bien que ces substances ne soient pas des gaz, il est tout à fait logique de penser que les molécules O₂ sont dans ce cas aussi libres que pour l'état gazeux, et peuvent s'orienter sous l'action du champ H, condition qui a paru nécessaire et suffisante pour une application correcte de la théorie. On a opéré de façon à obtenir une densité ρ constante de O₂, malgré la dilatation thermique des mélanges. Dans tous les cas la loi expérimentale obtenue a été

$$\chi(T + \Delta) = 0,03152,$$

avec des valeurs de Δ qui changent avec ρ dans la proportion indiquée par le tableau suivant

ρ	·0801	·1380	·2304	·4010	·7458
Δ	2,2	4,5	9,5	16,3	29,5

Par une méthode graphique on voit immédiatement que Δ est une fonction presque linéaire de ρ , telle que $\Delta \rightarrow 0$ si $\rho \rightarrow 0$. D'autre part P. WEISS avait trouvé antérieurement (2) une interprétation brillante du ferromagnétisme en admettant que les actions intermoléculaires des atomes paramagnétiques déterminent un champ moléculaire, lequel pour l'état paramagnétique qui suit l'état ferromagnétique après sa disparition au point de Curie θ , change la loi de Curie en une autre de la forme

$$\chi(T - \theta) = C,$$

qui s'appelle loi de Curie-Weiss. Il est tout naturel d'identifier Δ à $-\theta$, hypothèse dont la conséquence la plus intéressante pour le moment est de suggérer que Δ est produit par une certaine action mutuelle entre les molécules d'O₂. Mais dans une telle hypothèse l'effet doit se produire de la même façon pour l'O₂ gazeux si la densité arrive aux valeurs du tableau précédent, comme c'est le cas pour l'oxygène à 100 atmosphères de K. ONNES et OOSTERHUIS. C'est

(1) *Comm. Lab. Leiden*, **139** c, d, (1914).

(2) *Jour. de Phys.*, **6** (1907), p. 661.

ce que WOLTJER a pu confirmer par la discussion mentionnée plus haut.

Tout récemment WOLTJER, C. W. COPPOOLSE et E. C. WIERSMA (1) ont voulu trouver une confirmation plus complète, par l'étude directe du gaz O₂, pour des densités comprises dans l'intervalle du tableau précédent. Ils ont choisi pour la série des valeurs de ρ 0,152 ; 0,320 ; 0,443, et 0,428, qui devaient correspondre aux valeurs de Δ 6,4 ; 13,2 ; 18,0 et 17,5. Les résultats des expériences sont certainement opposés à une telle prévision. Si elle était vraie

$$\frac{\chi_0}{\chi} - \frac{T}{T_0} = \frac{\Delta}{T_0} - \frac{\Delta}{T_0^2} T,$$

de sorte que le premier membre devrait être une fonction linéaire de T, dont le coefficient angulaire serait proportionnel à Δ. La courbe

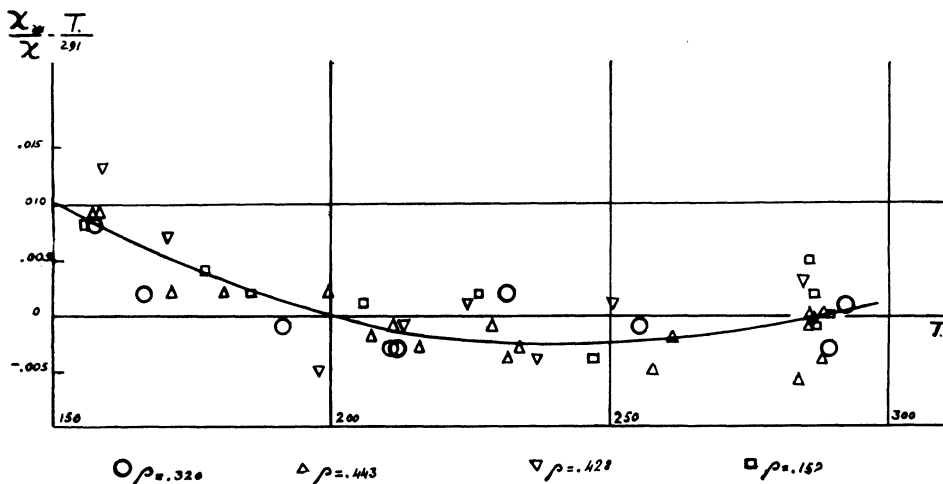


Fig. 1.

de la figure 1 extraite du mémoire cité démontre qu'il est loin d'en être ainsi.

Dans une comparaison de ces expériences avec celles de Perrier et K. ONNES, on ne peut pas oublier qu'elles correspondent à un intervalle de température, T = 155°K à T = 293°K, beaucoup plus grand que celui réalisé pour les mélanges liquides (T = 64°3 K à

(1) *Comm. Lab. Leiden*, 201 a (1929).

MAGNÉTISME ATOMIQUE

T = 77°5 K). Aussi doit-on attribuer aux premières expériences un poids plus grand qu'à ces dernières, mais il est tout de même difficile de renoncer à la loi de Curie-Weiss. L'interprétation de cette contradiction apparente par l'existence d'un terme constant en χ a été analysée, mais elle ne semble pas acceptable, parce que la courbe $\frac{\chi_0}{\chi} - \frac{T}{T_0} = f(T)$ est sensiblement indépendante de ρ .

L'ensemble de ces résultats montre que si la théorie n'est pas loin de la réalité, comme le suggère le voisinage des valeurs empiriques et théoriques de χ_0 , il existe encore des différences essentielles mises en évidence par la présence de Δ . D'autre part une telle constante n'est pas interprétable par un champ moléculaire de l'espèce introduite par WEISS, puisque les gaz et les mélanges O₂ — N₂, avec la même densité de O₂ n'ont pas le même Δ .

9. — Nous avons déjà dit que pour le NO le spectre de bandes a donné la configuration normale de la molécule, correspondant à $l = 1$ et $s = \frac{1}{2}$, et constituée de doublets dont l'intervalle de fréquence est 120,9 cm⁻¹ ; par conséquent, même à la température ambiante $\frac{h\nu}{kT}$ de l'ordre de 0,6. Nous devons considérer le gaz comme un mélange des deux configurations avec $j = \frac{1}{2}$ et $j = \frac{3}{2}$, dont la proportion est fonction de la température. Van VLECK a fait une discussion détaillée de la théorie pour ce cas, d'après laquelle il est arrivé à l'expression

$$\chi = \frac{N\theta^2}{3kT}$$

avec

$$\theta^2 = 4\mu_B^2 \frac{1 - e^{-x} + xe^{-x}}{x + xe^{-x}}, \quad x = \frac{h\Delta\nu}{kT} = \frac{173,2}{T}$$

Ainsi, la loi de Curie n'est pas satisfaite, puisque $\chi/T = \frac{N\theta^2}{3k}$ est une fonction de T.

Les seules données empiriques à l'époque où Van VLECK a publié son mémoire, étaient les résultats de BAUER et PICCARD (1) et

(1) *Loc. cit.*

B. CABRERA

de SONÉ (1). A 20° et 76 cm. de pression les premiers avaient obtenu $\chi = 0,0609 \times 10^{-6}$ et le second $0,0610 \times 10^{-6}$, tandis que la formule donne $\chi = 0,0600 \times 10^{-6}$. Plus tard, F. BITTER (2) et indépendamment J. AKARONI et P. SCHERRER (3) ont étudié la variation thermique de χ en comparant χ^2 à deux températures connues. Ils ont obtenu ainsi les résultats résumés ci-dessous :

F. Bitter	$\frac{0^2_{2960}}{0^2_{2160}} = 1,08$	valeur théorique	1,07,
Akaroni et Scherrer	$\frac{0^2_{29002}}{0^2_{19407}} = 1,12$	»	1,05.

La confirmation de la théorie est donc plus parfaite que pour O_2 , bien que l'erreur soit plus grande à cause de la complexité de la fonction prévue.

II. — Variation thermique des corps à l'état condensé

10. — L'ensemble des résultats auxquels se rapportent les deux paragraphes précédents peut être considéré comme une preuve satisfaisante de la théorie du paramagnétisme dérivée de la nouvelle mécanique. Les différences pourront peut-être s'expliquer en tenant compte de ce que les calculs ont été faits en partant d'hypothèses concrètes relatives à la rigidité atomique, hypothèses dont l'exactitude ne peut être jugée que par les résultats. Il convient de synthétiser ici le contenu des dites hypothèses, surtout pour celles qui conduisent au terme le plus important de l'expression (7, 1) de χ , à savoir $\frac{C}{T}$. Ce terme provient des niveaux inférieurs d'énergie. Quand l'atome est parfaitement rigide, et que l'influence du champ se réduit uniquement à la perturbation des rotations moléculaires, nous avons vu que

$$C = Ng^2 \frac{j(j+1)}{3k} \mu_B^2,$$

(1) Tohoku Univ. Se Req., **11** (1922), p. 139.

(2) Nat. Acad. Sci. Proc., **15** (1929), p. 638.

(3) ZS. f. Phys., **58** (1929), p. 749.

MAGNÉTISME ATOMIQUE

tandis que dans l'hypothèse de la multiplicité des niveaux, dont les différences énergétiques sont petites par rapport à kT , la perturbation que le champ provoque est plus profonde :

$$C = \frac{N\mu_B^2}{3k} [l(l+1) + 4s(s+1)].$$

Il reste encore la contribution des niveaux supérieurs qui engendrent le terme constant χ_p' et la précession de Larmor origine du terme diamagnétique — χ_a .

L'ensemble des propriétés physiques des solutions conduit à penser que, la même liberté de rotation des molécules existe aussi bien dans les liquides, que dans les gaz, d'où dérive la possibilité de leur appliquer la théorie précédente du paramagnétisme. Nous l'admettons implicitement quand nous nous reportons ci-dessus (§ 8) aux résultats obtenus dans les mélanges $O_2 - N_2$ par K. ONNES et PERRIER, expériences qui démontrent la nécessité de modifier la loi de Curie en la transformant en

$$\chi(T + \Delta) = C.$$

Sans entrer pour le moment dans le détail de l'interprétation de ce terme, on peut voir en lui le reflet des actions intermoléculaires spécifiques de l'état liquide. Mais, de plus, la diminution de Δ avec la concentration de O_2 peut s'interpréter en imaginant que, dans le cas qui nous intéresse, les actions s'exercent entre les molécules paramagnétiques et s'annulent par suite quand la dilution est grande, de sorte que la loi de Curie est la limite vers laquelle tend une autre loi dite de Curie-Weiss. Ainsi, pour des solutions liquides peu concentrées, la première loi devra s'appliquer. En fait, on l'a supposé dans les nombreuses mesures effectuées sur les solutions des sels de la famille du fer, le plus souvent à une température unique.

Mais une telle hypothèse n'est pas conforme aux faits. G. FOËX (1) dans une série intéressante de mesures sur les dissolutions de sels de Co^{++} et Fe^{++} trouva une loi de la forme Curie-Weiss, et plus tard CABRERA-DUPERIER (2) sur des sels de Mn^{++} , comme CHATILLON (3) sur des sels de Co^{++} , l'ont confirmé, trouvant de plus que la valeur de Δ est indépendante de la concentration et de la nature de l'anion.

(1) *Ann. de Physique*, **16**, 147 (1921).

(2) *Journ. de Ph. et le Rad.*, **6**, 121 (1925).

(3) *Ann. de Ph.*, **9**, 187 (1928).

Ainsi pour Mn^{++} , avec des concentrations du cation qui ont varié de 0,01 à 0,14 gr. par centimètre cube, pour le chlorure et le nitrate, $\Delta = -25,0 \pm 1,5$.

Nous reviendrons plus loin sur cette question de grand intérêt pour l'interprétation correcte de Δ et pour notre connaissance générale de la structure de la matière. Pour le moment nous voulons seulement souligner le fait que la théorie du paramagnétisme de la nouvelle mécanique est insuffisante, même dans le cas de l'état liquide.

11. — Sans doute les difficultés sont encore plus grandes dans le cas des solides, car un examen général montre qu'il est impossible d'admettre la liberté d'orientation de leurs atomes et encore moins de leurs molécules. Donc, il serait illogique d'appliquer la théorie en question à cet état de la matière, alors que resteraient en dehors d'elle la plupart des résultats expérimentaux que l'on possède aujourd'hui relativement aux propriétés magnétiques.

Cependant nous allons voir que les formules vérifiées par l'expérience ont une forme identique à la forme prévue.

Nous commencerons par le sulfate de gadolinium $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ étudié par K. ONNÈS et WOLTJER (1) depuis la température la plus basse que l'on puisse obtenir jusqu'à la température ordinaire. Les auteurs interprètent les résultats par la relation

$$M = M_0 \left[\cotg a - \frac{1}{a} \right]$$

où M_0 est le moment de la molécule gramme et où $a = \frac{\mu H}{kT}$, en désignant par μ le moment de la molécule réelle. Cette formule, qu'obtint tout d'abord LANGEVIN par les méthodes de la mécanique statistique, coïncide avec (6.1) dans le cas où j est très grand, mais nous avons déjà dit qu'une telle supposition ne peut correspondre à aucun atome ni à aucune molécule réelle, de sorte que la coïncidence est purement formelle. Pour les valeurs de a atteintes dans le travail que nous discutons, $\frac{M}{M_0}$ arriva jusqu'à 0,84. DEBYE (2) a discuté soigneusement ces expériences, et il est arrivé

(1) *Comm. Lab. Leiden*, 173 e (1925).

(2) *Handbuch Radiologie*, VI, 858 (1925).

MAGNÉTISME ATOMIQUE

exactement aux mêmes conclusions que K. ONNES et WOLTJFR. Postérieurement W. F. GIAUQUE (1) a cru trouver un meilleur accord avec une autre formule que DEBYE lui-même déduisit de la théorie quantique, en adoptant pour M_0 la valeur théorique

$$M_0 = gjN\mu_B,$$

où $j = \frac{7}{2}$ et $g = 2$, comme l'a proposé HUND. De là on déduit $M_0 = 38970$, valeur très éloignée de celle que K. ONNES et WOLTJER estiment la plus probable, mais d'autre part différant peu de la valeur empirique que DEBYE déduit de la formule acceptée par GIAUQUE. Mais une telle coïncidence est fortuite, car en toute rigueur on devrait écrire :

$$M_0 = Ng\sqrt{j(j+1)}\mu_B,$$

qui fournit $M_0 = 44190$, nombre proche de la valeur donnée par les physiciens hollandais (44740 pour Gd I et 43420 pour Gd II ; moyenne : 44080).

Malheureusement il n'y a pas d'autre série de mesures avec des valeurs de a assez élevées pour que la saturation magnétique commence à se manifester. Récemment W. J. de HAAS, WIERSMA et CAPEL (2) ont entrepris l'étude de $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dans l'espoir de trouver une analogie avec les résultats obtenus dans le cas du gadolinium. Mais les nombres expérimentaux se traduisent par l'équation

$$\chi(T + 1,9) = 10,16,$$

qui est incompatible avec celle de LANGEVIN et en tout cas ne permet pas de soupçonner la plus petite trace de saturation. Il est certain que la limite atteinte pour a est 0,8 au lieu de 7 et que dans cet intervalle les résultats du $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ peuvent également se représenter par une droite. Mais la vraie difficulté réside dans la présence de $\Delta = 1,9$.

12. — Ce cas du $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ est réellement le cas général dans les corps solides, étudiés la plupart du temps sous forme de

(1) *Journ. Am. Ch. soc.*, **49**, 1870 (1927).

(2) *Comm. Lab. Leiden*, **201**, 6 (1929).

B. CABRERA

poudre cristalline. En général on vérifie la validité de cette loi de Curie-Weiss en l'écrivant sous la forme

$$(12, 1) \quad \frac{I}{\chi} = \frac{\Delta}{C_a} + \frac{I}{C_a} T,$$

où $\frac{I}{\chi}$ est une fonction linéaire de T . Pour juger du degré d'exactitude avec lequel cette relation est vérifiée, on utilisera les graphiques

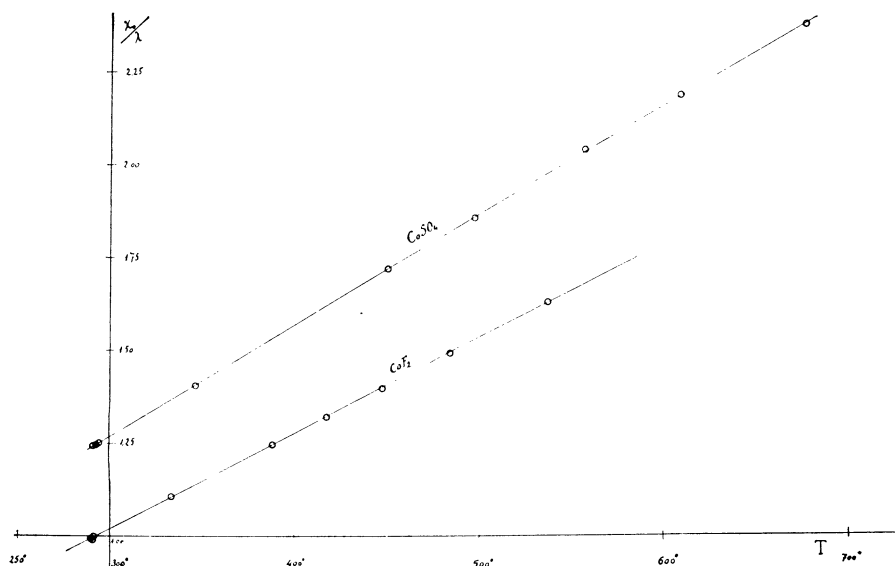


Fig. 2.

de la figure 2, 3 qui correspondent aux expériences de A. DUPERRIER. Dernièrement P. WEISS (1) s'est servi de l'équation

$$\frac{I}{\chi T} = \frac{I}{C_a} + \frac{\Delta}{C_a} \frac{I}{T},$$

équivalente de la précédente mais qui dans certains cas offre des avantages indubitables. Par exemple pour les corps à même C mais à Δ différent, on obtient des droites concourantes, dans ce cas, tandis que la première forme conduit à un système de droites parallèles.

(1) *Journ. de Physique et le Rad.*, 1 (1930), 1.

MAGNÉTISME ATOMIQUE

Le nombre des cas où s'est confirmé incontestablement le caractère rectiligne de la courbe $\left(\frac{I}{\chi} \cdot T\right)$ atteint la centaine, si l'on considère comme distincts ceux qui diffèrent par le corps étudié, la méthode employée, ou l'expérimentateur. Prévenons que les valeurs de χ doivent être préalablement corrigées de la partie constante qui accompagne toujours la susceptibilité mesurée, en particulier à cause

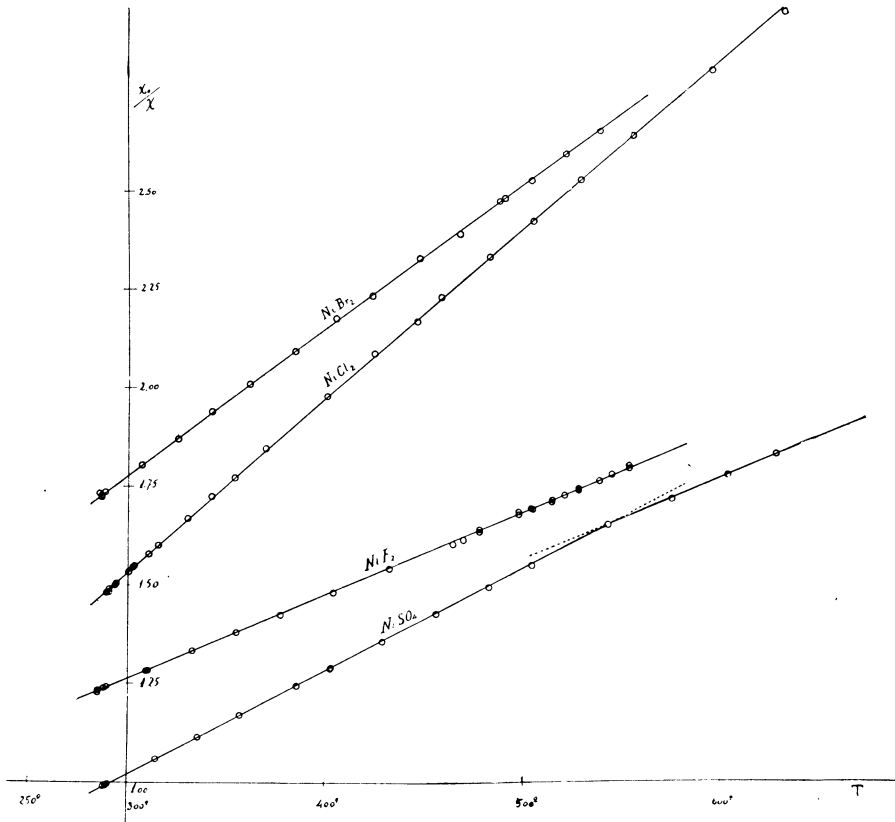


Fig. 3.

du diamagnétisme des atomes ou groupes atomiques liés au vrai porteur du moment magnétique. Déjà la théorie quantique rappelée antérieurement révèle qu'il existe de plus un terme constant qui peut être positif ou négatif, et plus loin nous aurons à insister sur des raisons d'ordre plus général qui conduisent à la même conclu-

sion, bien appuyée par l'expérience. Mais dans tous les cas nous devons dire qu'il ne s'agit pas là d'une correction simple et bien explicite.

Si l'on admet la loi d'additivité que PASCAL a confirmée si parfaitement et à tant de reprises sur les composés organiques, il est possible de calculer une première partie de la correction, en se servant des susceptibilités atomiques des éléments qui contribuent à constituer la molécule du corps étudié. Jusqu'à quel point cette correction suffit-elle ? L'expérience seule peut répondre. En fait elle suffit, pour l'ensemble des résultats que nous avons rappelés et qui constituent la plus grosse partie du matériel expérimental existant. Mais quelquefois elle est insuffisante, comme nous aurons l'occasion de le voir, révélant la nécessité d'autres termes constants, que nous discuterons plus tard.

Les deux constantes C_a et Δ de l'équation (12.1) possèdent une propriété essentiellement différente quand on considère le matériel expérimental réuni. C_a pour une cation déterminé a généralement la même valeur, quel que soit le sel auquel il appartient. Parfois il change nettement, mais le cas est exceptionnel et nous y reviendrons. Δ , au contraire, varie tellement que l'on est amené à le considérer comme un indice des actions qu'exercent sur le cation les atomes et molécules proches.

13. — L'interprétation théorique des résultats précédents paraît impliquer la possibilité d'une orientation de l'axe magnétique par l'action du champ, malgré que soient impossibles les rotations des atomes et à plus forte raison des molécules qui constituent les cristaux. Ce problème préoccupa déjà LENZ (1) et EHRENFEST (2) qui cherchèrent la solution en admettant que les électrons changent le sens de leur mouvement sur leurs orbites respectives, sens avec lequel change le moment magnétique partiel de chacune. Ehrenfest précisa encore plus l'hypothèse, en admettant que la dite inversion se produit simultanément pour tous les électrons d'un même atome. De cette façon on obtient la constance du moment magnétique mais en revanche la saturation correspondant aux valeurs élevées de $a = \frac{\mu H}{kT}$

(1) *Physikalische Zeitschrift*, **21**, (1920), p. 613.

(2) *Comm. Lab. Leiden. Supp.* **44b**.

serait la moitié de celle que prévoit le cas de la rotation libre supposée par LANGEVIN. Ce résultat est notoirement contraire aux expériences de WOLTJER et K. ONNES.

Antérieurement nous avons signalé la possibilité de généraliser les conceptions précédentes, en évitant cet inconvénient. Il suffit pour cela de supposer que la grandeur du moment magnétique de chaque atome est une de ses constantes spécifiques, correspondant à un certain nombre de configurations qui ne diffèrent que par l'orientation du dit moment. Il suffit alors de trouver un mécanisme dont l'intervention produise les passages d'une configuration à une autre. La constance du moment en grandeur est un fait expérimental qui dérive de l'invariabilité de C_a , comme nous le verrons plus bas, de sorte que la véritable hypothèse réside dans la possibilité de ces diverses configurations. Dans une certaine mesure on peut justifier pourquoi les atomes paramagnétiques ont un de leurs niveaux d'énergie pourvu d'un nombre d'électrons moindre que celui qu'il peut contenir. Dans le langage de la première théorie quantique nous dirions que ce groupe d'électrons « magnétogènes » dispose d'un nombre d'orbitales supérieur à lui-même, orbitales parmi lesquelles il peut se distribuer de toutes les manières compatibles avec l'invariance du moment. Il serait certainement difficile de descendre à plus de détails sur ce point, mais ce n'est pas nécessaire puisque les modèles auxquels nous faisons allusions ne répondent à aucune réalité.

Quant au mécanisme qui permet la transition d'une configuration à une autre, on le trouve sans difficulté dans la déformation que les couches superficielles ont à subir quand les noyaux se rapprochent par suite de l'agitation thermique. En généralisant le langage de la théorie cinétique des gaz nous pouvons l'attribuer au *choc* des atomes. Evidemment les changements de l'énergie cinétique en énergie potentielle et de cette dernière à nouveau en énergie cinétique, qui se produisent dans les périodes de rapprochement et de séparation des atomes, résultent, comme on l'explique dans la théorie du choc élastique, du travail nécessaire à la déformation du système électronique, travail que ce système restitue en récupérant sa configuration stable. Si la quantité disponible est petite, la déformation est réversible et inutile pour le but qui nous intéresse, mais si l'énergie cinétique relative des atomes qui interviennent dépasse une certaine limite, il s'établit une séparation complète entre les configurations

initiales et finales, tandis que l'égalité des moments résulte purement et simplement de la constitution du système électronique total.

14. — CABRERA et PALACIOS (1) ont appliqué ces idées à une masse de poudre cristalline, forme sous laquelle on a étudié généralement les solides paramagnétiques. Les grains de cette poudre sont des microcristaux orientés de toutes les façons possibles. On s'impose pour chaque atome constituant une orientation fixe par rapport au réseau cristallin, orientation définie par la position d'une droite P, axe de symétrie de l'atome, et d'un plan π qui la contient. Pour cela il suffit de connaître l'angle ψ de P avec le champ H et l'angle ω de π et du plan qui contient P et H. D'autre part, les diverses configurations du groupe magnétogène sont définies par l'orientation de l'axe magnétique μ par rapport à P et π . Par hypothèse il existe un nombre fini de ces configurations que l'on détermine par la colatitude λ_i et la longitude θ_i . En définitive le problème qui nous intéresse consiste à déterminer le moment résultant suivant la direction H. Pour commencer, considérons le groupe d'atomes compris dans l'élément

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi \quad \psi + d\psi \\ \omega \quad \omega + d\omega. \end{array} \right.$$

La fonction de distribution $\sigma_{\psi\omega}$, définie par

$$\sigma_{\psi\omega} = \sum_i \rho_i e^{-\frac{u_i}{kT}}$$

où ρ et u_i sont le poids et l'énergie correspondant à la configuration i , permet de calculer le moment magnétique de ce groupe particulier d'atomes,

$$M_{\psi\omega} = kT \frac{1}{\sigma_{\psi\omega}} \frac{\partial \sigma_{\psi\omega}}{\partial \mathbf{H}}.$$

Pour calculer $\frac{\partial \sigma_{\psi\omega}}{\partial \mathbf{H}}$ il ne faut pas oublier que l'énergie u_i se compose d'un terme, w , qui correspond aux actions intraatomiques ; d'un second terme, ϵ_i , provenant de l'influence des atomes voisins et enfin d'un dernier terme $-\mu_i H \cos \theta$ provenant du champ magnétique. Naturellement on admet implicitement la rigidité

(1) *An. Soc. esp. Fis.*, 24 (1926), 297 ; *Journ. Ph. et. Rad.*, 8 (1927), 257.

MAGNÉTISME ATOMIQUE

absolue du système électronique vis-à-vis de la perturbation causée par le champ et en outre, étant donnée les liaisons extérieures, il ne faut pas tenir compte de la précession qui se produit quand il s'agit d'un gaz.

En définitive on pose

$$u_i = W + \varepsilon_i - \mu_i \mathbf{H} \cos \varphi_i,$$

où le nouvel angle φ_i peut s'exprimer en fonction de ψ , λ_i et θ_i . Tous calculs faits on trouve :

$$M_{\psi\omega} = \mu \frac{\sum_i \rho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT} + a \cos \varphi_i} \cos \varphi_i}{\sum_i \rho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT} + a \cos \varphi_i}}$$

et en tenant compte que l'angle solide de l'élément $d\psi d\omega$ est

$$\frac{\mathbf{I}}{4\pi} \sin \psi d\psi d\omega,$$

on obtient par intégration pour la molécule gramme

$$M = \frac{\mu}{4\pi} \int \int \frac{\sum_i \rho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT} + a \cos \varphi_i} \cos \varphi_i}{\sum_i \rho_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT} + a \cos \varphi_i}} \sin \psi d\psi d\omega.$$

Pour le cas de la saturation magnétique où a tend vers l'infini, on arrive à des formules qui s'accordent bien avec les quelques résultats expérimentaux que l'on possède ; mais il est plus intéressant de considérer le cas des faibles valeurs de a et ε_i . Toutes simplifications et intégrations effectuées, on trouve :

$$M = \frac{N\mu^2 \mathbf{H} \mathbf{I} - l^2}{3k(\mathbf{I} + \Delta)},$$

où

$$\Delta = \frac{2l(lq - p)}{k(\mathbf{I} - l^2)}.$$

Dans ces formules

$$l = \sum_i \rho_i \cos \theta_i, \quad p = \sum_i \rho_i \varepsilon_i \cos \theta_i, \quad q = \sum_i \rho_i \varepsilon_i.$$

La valeur de Δ ainsi définie peut être quelconque, en grandeur et en signe comme l'exige l'expérience, et la loi de variation avec la température coïncide avec celle de Curie-Weiss, si l'on fait abstraction du facteur numérique $(1 - l^2)$ qui d'ailleurs doit peu différer de l'unité. De toute façon il est intéressant de noter que l'équation obtenue exige que $\varepsilon_i \ll kT$ et par suite est inacceptable pour des températures très basses. En effet, les mesures réalisées dans ces conditions ont donné fréquemment des courbes qui s'écartent nettement des droites (12.1), phénomène désigné par K. ONNES sous le nom d'*anomalie cryomagnétique*. L'unique tentative d'interprétation de ce fait est due à FOËX⁽¹⁾, qui admet dans ce but l'existence d'actions interatomiques du type de celles qui peuvent dériver de notre ε_i . Selon son interprétation, Δ répond à un phénomène complètement distinct. Nous pensons que l'on peut trouver une explication des anomalies dans la nécessité d'introduire dans le développement de l'exponentielle $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$, des termes supérieurs au premier. Ainsi quand on conserve le second on arrive à

$$M = \frac{N\mu^2 H}{3k} \frac{1 - l^2}{T + \Delta + \frac{\Delta'}{T}},$$

où Δ' est une fonction analogue à Δ qui peut être positive ou négative.

15. — Nous avons déjà dit que la théorie précédente considère les systèmes électroniques constitutifs des atomes ou des molécules comme doués d'une rigidité absolue ; en réalité il est impossible d'admettre une semblable condition. Si faible que soit le champ, il provoquera toujours une déformation plus ou moins appréciable, selon les cas, qui aura une répercussion sur la valeur de la composante du moment suivant le champ. En première approximation on peut distinguer deux termes : une accélération des électrons sur leur orbite et un changement d'orientation de cette orbite dans un sens tel qu'il y ait diminution de l'angle de son moment avec H.

Le premier effet correspond aux phénomènes généraux d'induction. L'accroissement de flux traversant la surface de l'orbite projetée sur

(1) *Ann. de Phys.*, **16** (1921), 174.

MAGNÉTISME ATOMIQUE

le plan normal à H, engendre une force électrique induite dont le sens est fourni par la loi de Lenz. Le moment de cette force produit un moment magnétique suivant H, mais de sens opposé, qui correspond au diamagnétisme. Le calcul, simple quand les orbites sont des circonférences, fut effectué par LANGEVIN ⁽¹⁾ et coïncide avec l'expression de χ_d déduite du théorème de Larmor :

$$\chi_d = - \frac{1}{6\pi} \frac{Ne^3}{mc^2} \sum S_i.$$

En tout cas, quelles que soient les orbites, l'ordre de grandeur de χ_d ne différera pas du précédent et cela explique la précision avec laquelle se vérifie la loi d'additivité en diamagnétisme. Tous les électrons de l'atome contribuent à la valeur de χ_d proportionnellement à l'aire qu'ils enveloppent, ce qui revient à attribuer aux régions les plus périphériques de l'atome une importance prépondérante. Par conséquent on peut s'attendre à ce que les combinaisons chimiques altèrent de façon appréciable la susceptibilité, puisque le mécanisme de la combinaison consiste en une déformation de la structure superficielle. Cependant, quand on compare entre elles des molécules homologues, il est naturel que ces déformations soient tout à fait semblables et qu'elles puissent se représenter par une correction identique pour toutes, d'accord avec ce que nous ont révélés les intéressants travaux de PASCAL. On comprend aussi facilement que les valeurs de la susceptibilité obéissent d'autant mieux à la loi d'additivité que l'union des atomes est moins intime et la molécule moins rigide.

16. — Le second terme de la susceptibilité causé par la déformation est celui qui correspond à l'orientation des orbites sous l'action du champ. Un tel effet correspond évidemment à un paramagnétisme indépendant de la température. On connaît ce phénomène depuis HONDA ⁽²⁾ OWEN ⁽³⁾ et ISHIWARA ⁽⁴⁾ et il a été plus complètement étudié par WEISS ⁽⁵⁾ et M^{lle} COLLET ⁽⁶⁾. Il se manifeste chez certains éléments

(1) *Ann. Chim. Phys.* 8^e s. **5** (1905).

(2) *Ann. der Ph.*, **32** (1910), 1027.

(3) *Ann. der Ph.*, **37** (1912), 657.

(4) *Sc. Rep. Tohoku Un.*, **3** (1914) 303 ; **4** (1915) 215.

(5) *C. R.*, **182** (1926), 105.

(6) *C. R.*, **181** (1925) 1057 ; **172** (1926) 1031 ; **178** (1924) 2146

métalliques et quelques dérivés d'atomes normalement doués de paramagnétisme ordinaire, comme le vanadium, le chrome et le manganèse dans les anions $(VO_3)^-$ $(Cr_2O_7)^{--}$ et $(MnO_4)^-$ le fer dans les ferrocyanures et le cobalt dans les cobaltiammines. Dans tous les cas la susceptibilité est beaucoup plus faible que dans le paramagnétisme normal. Elle est de l'ordre du diamagnétisme.

Fixant notre attention sur les atomes libres, l'expression de χ_d permet de calculer un rayon moyen des orbites électroniques que l'on peut comparer avec les diverses valeurs du rayon atomique obtenues par différentes méthodes de la théorie cinétique. Nous avons pour la première fois ⁽¹⁾ réalisé une semblable comparaison en utilisant les nombres expérimentaux trouvés par PASCAL pour χ_d . Les progrès dans la connaissance de la structure de l'atome réalisés depuis la théorie de Bohr permettent de séparer l'influence sur χ_d des divers étages électroniques et de cette façon d'arriver au rayon de la couche superficielle atomique. Ce calcul ⁽²⁾ nous a donné des résultats intéressants pour les atomes et les ions de constitution comparable. En même temps et indépendamment JOOS ⁽³⁾ arriva à des résultats analogues. WEISS et COLLET, en outre, ont montré comment dans les éléments de la première longue période de la classification de Mendeleeff la susceptibilité commence à croître avec le nombre atomique pour diminuer ensuite comme si la faculté d'orientation des orbites diminuait à mesure que l'étage se sature. L'augmentation initiale serait l'effet du plus grand nombre d'orbites qui interviennent dans le phénomène.

De fait la susceptibilité mesurée résulte de la superposition des deux termes considérés et l'on ne peut pas *à priori* prévoir celui qui l'emportera. Mais en revanche, la majorité des éléments sont diamagnétiques, ce qui nous montre, sans doute, que l'effet d'induction prévaut généralement. Surtout dans les systèmes saturés, la rigidité de la structure doit être si grande qu'il n'existe pas d'orientation appréciable des orbites. Au contraire il est intéressant que dans les anions complexes cités antérieurement le paramagnétisme indépendant de la température apparaisse comme un effet résiduel, comme si la configuration superficielle de l'atome, imposée par les atomes voisins

(1) B. CABRERA, *Annales Soc. Esp. Fis. y Quim.*, **13** (1915), 291.

(2) B. CABRERA, *Journ. de Ph. et Rad.*, **6** (1925), 241.

(3) G. JOOS, *Z. S. F., Physik*, **32** (1925), 835.

MAGNÉTISME ATOMIQUE

qui forment avec lui les molécules, avait une énergie assez basse et était pour cela plus sensible à l'action du champ.

La petitesse de ces termes de déformation, aussi bien de diamagnétisme que de paramagnétisme indépendant de T , fait que leur présence est masquée dans les corps de paramagnétisme normal. Pourtant, dans quelques cas, il a été possible de séparer les deux effets. Déjà KOPP (1) montra que pour le platine et le palladium métalliques

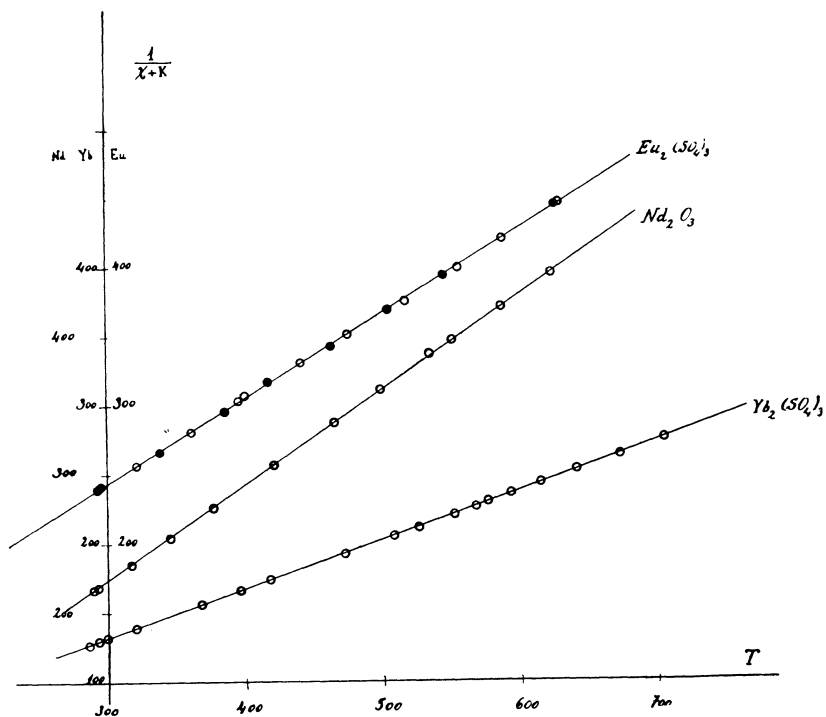


Fig. 4.

la courbe $\left(\frac{I}{\chi}, T\right)$ n'est pas une droite à moins qu'on ne corrige χ d'un diamagnétisme qui pour le Pt est $-27,6 \times 10^{-6}$ et pour le Pd $-58,1 \times 10^{-6}$; mais le cas est plus apparent dans la famille des terres rares (2). Beaucoup de ces éléments suivent une loi de la

(1) *Thèse Zurich* (1919).

(2) B. CABRERA et A. DUPÉRIER ; *C. R.*, 177 (1929) 1640 ; *Ann. Soc. esp. Fisica y Quim.*, 27 (1929), 671.

forme

$$(\chi + k)(T + \Delta) = C,$$

où k correspond évidemment à une susceptibilité constante.

On peut juger de l'exactitude de cette équation par la figure 4. Quant aux valeurs de k elles sont fournies par le tableau suivant :

PrO_2	$k = -80.10^{-16}$	Pr_2O_3	$k = -120.10^{-6}$	$Pr_2(SO_4)_3$	$k = -160.10^{-1}$
		Nd_2O_3	- 350	$Nd_2(SO_4)_3$	- 460
		Eu_2O_3	- 840	$Eu_2(SO_4)_3$	- 1112
		Tu_2O_3	+ 257	$Tu_2(SO_4)_3$	+ 876
		Yb_2O_3	+ 160	$Yb_2(SO_4)_3$	+ 434

Il résulte de ce tableau que pour les premiers éléments de la famille prédomine le paramagnétisme constant qui augmente avec le nombre atomique, tandis que les deux derniers présentent un diamagnétisme décroissant. En outre il est clair que k varie pour le même élément avec le type de molécule, conséquence logique de l'interprétation que nous avons donnée.

17. — En décrivant le mécanisme qui permet les changements d'orientation de l'axe magnétique μ , sans rotation simultanée des atomes, nous avons fait appel aux chocs des atomes et à la désorganisation qui l'accompagne, mais implicitement nous avons supposé que la fraction de temps pendant lequel cet état persiste est négligeable puisque sans cela il aurait fallu réduire en proportion égale le nombre des atomes qui contribuent réellement au moment mesuré. La conformité des résultats expérimentaux et de cette théorie au moins pour la famille du fer et les terres rares, justifie l'hypothèse pour ces cations ; mais on ne peut pas considérer le fait comme prouvé pour tous les atomes. Étant donné le mécanisme du choc que nous avons décrit ci-dessus il est évident que la durée de la période de désorganisation varie en raison inverse de l'énergie du système électronique superficiel. Quand celle-ci est faible, la perturbation se produit aisément et dure longtemps ; au contraire si l'énergie est élevée, la perturbation se produit difficilement et dure peu. Ce dernier cas est celui de la famille du fer, tandis que ses homologues Pd et Pt se classent dans le premier type. Ces atomes ont en effet

MAGNÉTISME ATOMIQUE

une configuration analogue mais un plus grand éloignement du noyau y diminue la stabilité superficielle.

Pour analyser de plus près le phénomène qui nous intéresse, souvenons-nous que les atomes occupent dans le cristal des positions moyennes, définies, autour desquelles ils vibrent avec une énergie cinétique moyenne croissant avec la température. Debye a prouvé que l'on peut remplacer la connaissance de ces vibrations par des systèmes d'ondes qui parcourent le cristal. Imaginons ⁽¹⁾ le volume total divisé en éléments petits par rapport à ces longueurs d'onde, mais d'étendue suffisante pour contenir un grand nombre d'atomes. Quand l'équilibre thermique est réalisé, la valeur moyenne de l'énergie de chaque élément est constante ; mais si à un instant donné, nous faisons la topographie énergétique du volume complet, nous trouverons des fluctuations autour de la dite moyenne. Soit E_m la valeur rapportée à l'atome, et désignons par $E_i = E_m + \varepsilon_i$ la valeur effective pour l'élément i à cet instant. La probabilité pour que ε_i se trouve compris dans l'intervalle $\varepsilon_i, \varepsilon_i + d\varepsilon$ mesure la fraction du volume total où l'énergie effective est comprise entre E_i et $E_i + d\varepsilon$, de sorte que la portion du corps pour laquelle $E_i > E_r$, en désignant par E_r une valeur fixe quelconque est donnée par

$$z_0 = \frac{1}{kT} \int_{E_r}^{\infty} e^{-\frac{E_m + \varepsilon}{kT}} d\varepsilon = e^{-\frac{E_r}{kT}}.$$

Si E_r est le seuil d'énergie nécessaire pour détruire la configuration de moment μ_r , le nombre d'atomes qui interviennent dans le moment apparent du corps est réduit à

$$N_r = N \left(1 - e^{-\frac{E_r}{kT}} \right),$$

et sa contribution à la susceptibilité atomique, en supposant la loi de Curie-Weiss, sera

$$\chi_a = \frac{1}{T + \Delta} e^{-\frac{E_r}{kT}} \frac{N \mu_r^2}{3k},$$

(1) *Alli Cong. Int. Fis.*, **1**, 97 (1927) ; *C. R.*, **185** (1927), 346.

qui se réduit à la dite loi pour $E_I \gg kT$, mais si $E_I < kT$ elle admet la forme limite

$$\chi_a = \frac{NE_I \mu_I^2}{3k^2 \cdot (T^2 + T\Delta)}$$

Après destruction de la configuration qui produit le moment μ_I , le groupe magnétogène en adopte une autre de moment μ_{II} , qui peut être nul dans quelques cas, mais qui en général a des valeurs supérieures ou inférieures à μ_I . C'est là un problème dont l'expérience donnera la solution dans chaque cas. D'autre part rien n'oblige à supposer deux configurations seulement, successivement stables quand l'énergie d'excitation croît ; cependant, pour des raisons évidentes de simplicité, nous supposons qu'il en est ainsi, de sorte que désignant par χ_I et χ_{II} les susceptibilités spécifiques respectives

$$\chi = \chi_I \left(1 - e^{-\frac{E_I}{kT}} \right) + \chi_{II} e^{-\frac{E_I}{kT}}$$

Quand $E_I < kT$ et admettant pour χ_I et χ_{II} la loi de Curie avec un terme additif constant

$$\chi_I = \chi_I^{(0)} + \frac{C_I}{T} \quad \chi_{II} = \chi_{II}^{(0)} + \frac{C_{II}}{T},$$

négligeant d'autre part les termes du second degré dans $\frac{E_I}{kT}$, il est aisé de voir que

$$\chi = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2},$$

où

$$\left. \begin{aligned} a &= \chi_{II}^{(0)} \\ b &= C_{II} + \frac{E_I}{k} (\chi_I^{(0)} - \chi_{II}^{(0)}) \\ c &= \frac{E_I}{k} (C_I - C_{II}). \end{aligned} \right\}$$

Malheureusement les trois coefficients a b c ne suffisent pas pour calculer les constantes physiques dont ils dépendent, mais ils permettent des estimations qui servent de critère pour juger les idées théoriques fondamentales. Comme je l'indiquais ci-dessus ces évaluations théoriques peuvent s'effectuer dans la famille du palladium

MAGNÉTISME ATOMIQUE

et du platine. La figure 5 traduit les résultats obtenus pour $\frac{\chi_0}{\chi}$ avec quatre de ces éléments. Dans le même intervalle de température le Rh⁺⁺⁺ fournit une variation pratiquement nulle et le Ru⁺⁺⁺ présente un changement explicable en admettant l'équation :

$$(\chi + 336 \times 10^{-6})(T + 83,8) = 0,8473.$$

Tous ces cations ont été étudiés à l'état de chlorures et les valeurs respectives de la susceptibilité atomique à 20°C, qui correspond au

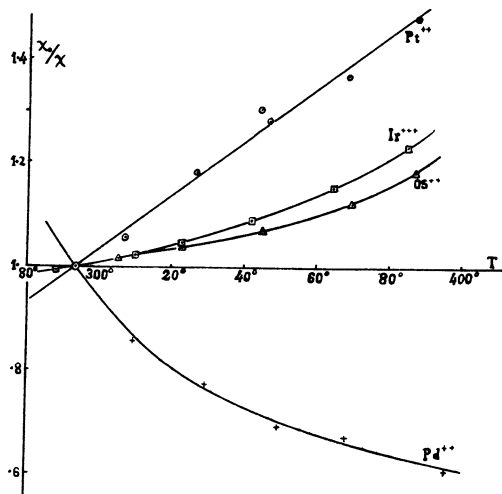


Fig. 5.

χ_0 , de la figure, sont consignées dans la première colonne du tableau suivant, qui contient en même temps les coefficients a , b , c :

Cation	$\chi_0 \cdot 10^6$	$a \times 10^6$	b	c
Ru ⁺⁺⁺	+ 1912,0	- 23,8	+ 0,0742	- 3,27
Rh ⁺⁺⁺	+ 45,5
Pd ⁺⁺	+ 3,38	- 2,73	+ 0,0072	- 1,58
Os ⁺⁺	+ 82,75	- 96	+ 0,102	- 14,5
Ir ⁺⁺⁺	+ 47,2	- 63	+ 0,061	- 8,5
Pt ⁺⁺	- 17,4	+ 6,8	- 0,0071	0

Le premier fait intéressant se rapporte à l'ordre de grandeur de χ_a , qui pour le Ru⁺⁺⁺ seul a une valeur comparable bien qu'inférieure à celle des éléments de la famille du fer. En second lieu, la diversité avec laquelle ces cations se comportent au point de vue thermique, évidente sur la figure, ne paraît pas correspondre à la réalité si nous nous en tenons aux coefficients du tableau. Le signe — qui pour tous figure dans c montre que la configuration II est plus paramagnétique que I, résultat interprétable en admettant que la réduction du moment à partir de la valeur présumable en utilisant les spectres optiques, révèle une configuration forcée sous l'action des atomes qui entourent le cation. Pour des températures élevées, les fluctuations doivent laisser une partie des atomes plus libres de liaison et leur configuration est moins symétrique.

La petitesse de b indique une valeur très faible de μ_{II} , dont le carré figure dans C_{II} . Enfin les valeurs de a identiques à $\chi_{II}^{(0)}$ indiquent que la susceptibilité indépendante de la température correspond à un diamagnétisme ; à ce propos il convient de se souvenir que les valeurs de la susceptibilité diamagnétique des atomes qui suivent le Pd et le Pt sont

$$\chi_{Ag} = -31,0 \cdot 10^{-6} \quad \chi_{Au} = -45,8 \cdot 10^{-6},$$

En définitive, ces résultats montrent l'importance de l'estimation des effets de la durée du choc des atomes, relativement à l'énergie du système qui produit dans ces atomes le moment magnétique accessible.

III. — Les moments atomiques et les champs moléculaires

18. — Nous avons dit déjà que C_a possède pour chaque cation une valeur bien définie indépendante du sel dont il fait partie et de son état physique, contrairement à ce qui arrive pour Δ . Mais nous ne pouvons pas le considérer comme une constante spécifique du cation défini par ses propriétés chimiques, puisque l'on trouve pour cette constante plusieurs valeurs dans des cas où il est impossible de déceler des différences chimiques. L'exemple le plus intéressant est fourni par Co⁺⁺, étudié soigneusement par CHATILLON⁽¹⁾ : Ce

(1) *Ann. de Ph.* 9 (1928) 187.

cation présente les valeurs 2,447 ; 2,680 ; 2,915 ; 3,162 ; 3,420, nombres respectivement proportionnels à $\overline{22^2}$, $\overline{23^2}$, $\overline{24^2}$, $\overline{25^2}$, $\overline{26^2}$, de sorte que les valeurs de C_a citées ne sont pas quelconques, mais suivent une loi sur laquelle nous reviendrons. Bien entendu, de telles différences révèlent des modifications réelles dans la configuration de l'atome, d'une certaine stabilité mais vis-à-vis desquelles sont insensibles les méthodes habituelles de l'analyse chimique. Il faut chercher son origine dans quelque particularité de préparation du sel qui est passée inaperçue.

En rapport avec cette multiplicité de valeurs de C_a pour le même cation, on trouve l'existence de droites $\left(\frac{I}{\chi_a}, T\right)$ coudées auxquelles Foëx (1) a prêté une grande attention. Un tel phénomène est la conséquence d'un changement brusque de C_a à une température définie et révèle, par suite, que ce facteur suffit pour produire les changements de configuration dont nous avons parlé. *A priori* rien ne s'oppose à ce phénomène et de fait il existe des cas où il est difficile d'en douter, mais il y en a d'autres où l'on pourrait interpréter les observations par une courbure provoquée par l'existence d'un terme constant, positif ou négatif, dans la susceptibilité. D'autre part, il convient de signaler que l'on conçoit difficilement un changement brusque dans l'organisation de l'atome porteur du moment magnétique quand le corps atteint une température définie. En réalité, le changement devrait se produire dans un intervalle fini, bien qu'en principe rien ne s'oppose à ce qu'il couvre un domaine si petit qu'il se réduise à un point. Le plus conforme aux lois physiques normales, est qu'il s'étende sur un nombre de degrés assez grand pour que la partie courbe ait une longueur appréciable.

19. — Quand nous nous sommes occupés de la théorie du paramagnétisme des gaz nous avons vu que

$$C_a = \frac{Ng^2j(j+1)}{3k} \mu_B^2,$$

où μ_B représente le magnéton de Bohr, unité naturelle des moments

(1) *Ann. Phys.* **16**, 176, (1921).

atomiques. Dans la théorie applicable aux solides, développée depuis, nous avons obtenu

$$C_a = \frac{N\mu^2}{k} (1 - \beta^2),$$

où μ est le moment atomique, sans spécifier de relation possible entre lui et μ_B ou une autre unité naturelle quelconque.

Mais avant que BOHR eut formulé ses postulats, WEISS (1) avait découvert empiriquement un diviseur commun ou unité naturelle que l'on nomme aujourd'hui magnéton de Weiss. Cette découverte fut une conséquence de l'étude de la saturation magnétique du fer et du nickel au zéro absolu, effectuée en collaboration avec K. ONNES. L'aimantation dans ces conditions est la somme des moments de tous les atomes contenus dans la masse de métal et par suite la valeur du moment d'un atome s'en déduit par simple division. Il obtint ainsi pour le magnéton, rapporté à l'atome-gramme, 1123,5 unités électromagnétiques de sorte que, avec $N = 6,064 \times 10^{23}$, on obtient pour le magnéton de Weiss

$$\mu_w = \frac{1123 \cdot 5}{6,064 \cdot 10^{23}} = 0,1853 \times 10^{-20}.$$

Désormais, il sera préférable de nous rapporter toujours au moment de l'atome-gramme, en représentant par μ_w et d'une façon analogue par μ_B , les grandeurs qui dans le langage utilisé jusqu'à maintenant seraient $N\mu_w$ et $N\mu_B$.

Pour revenir au magnéton de Weiss, on a obtenu une confirmation de son existence également dans les corps paramagnétiques. Si l'on suppose la théorie de Langevin exacte, $C_a = \frac{\mu^2}{3R}$ (h rapporté à l'atome-gramme) où $R = 83,136 \times 10^6$ est la constante des gaz rapportée à une molécule-gramme. D'où l'on tire

$$\mu = \sqrt{3RC_a},$$

quantité qui doit être un multiple exact de μ_w .

C'est bien ce qui semble avoir lieu dans la plupart des cas aux erreurs d'expériences près.

Je me suis proposé deux fois une discussion directe des résultats expérimentaux, pour voir si l'on pouvait affirmer l'existence d'un

(1) *Journ. Phys.*, 5^e s. 1, 900, 965 (1911).

MAGNÉTISME ATOMIQUE

diviseur commun des valeurs de μ . Il suffit pour cela d'essayer si l'on peut écrire

$$\sqrt{C_a} = nK.$$

où K est une constante universelle et n un nombre entier.

La première fois ⁽¹⁾ j'ai utilisé 110 valeurs de C_a que je considèrais comme très sûres, mais qui ne furent pas toutes déduites de l'étude thermique de χ . Plusieurs furent obtenues à partir de mesures faites à une seule température ou dans un intervalle très étroit, en supposant exacte la loi de Curie. En ce cas il existe comme plus grand diviseur commun $K = 0,07121$ qui multiplié par $3R$ conduit à

$$\mu_w = 1124,6 \text{ UEM.}$$

Plus récemment ⁽²⁾ nous avons repris cette analyse en utilisant 160 valeurs expérimentales de C_a , toutes déduites de l'étude thermique des corps choisis. Les expériences n'ont pas toujours eu la même précision, aussi avons-nous divisé tous les C_a en groupes, auxquels nous avons attribué les poids 1 2 3. De cette façon nous avons considéré les 160 équations comme équivalentes à un ensemble de 280 de poids 1. Le résultat définitif est

$$K = 0,07123 \pm 0,00002,$$

d'où l'on déduit

$$(19, 1) \quad \mu_w = 1124,9 \pm 0,3.$$

Partant ensuite de cette valeur de K et des valeurs expérimentales de C_a , nous avons déterminé la loi de distribution des résidus de n , qui est représentée figure 6. On y voit une accumulation anormale au voisinage de $\delta n = \pm 0,50$ et $\pm 0,20$ et aussi une dissymétrie évidente au profit des valeurs négatives. Les accumulations doivent être la conséquence de mélanges de cations dans des états différents et pour la dissymétrie on peut penser à deux origines : à la présence d'impuretés diamagnétiques ou à l'influence réelle du facteur $(1 - l^2)$.

Séparant les résidus supérieurs à $\pm 0,12$ pour éliminer l'influence de l'accumulation, nous avons cherché la constante h de la loi de Gauss.

$$\frac{h}{\sqrt{\pi}} e^{-h^2 \overline{\delta n}^2}$$

(1) *Journ. Phys., Rad.* **8**, 257 (1927).

(2) *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, **28**, 401 (1900).

qui fournit la distribution des dits résidus. On trouve ainsi $h = 19,8$ qui donne pour la valeur probable de $\delta n \pm 0,025$.

Tandis que nous terminions cette discussion, WEISS et FORRER ⁽²⁾ publiaient de nouvelles mesures de la saturation du fer et du nickel au voisinage du zéro absolu. Ils ont ainsi obtenu :

$$(19, 2) \quad \mu_w = 1125,6 \pm 1,1.$$

nombre confirmé par d'autres corps ferromagnétiques.

La coïncidence des deux nombres (19,1) et 19,2) est vraiment excellente ; c'est pourquoi nous croyons que la valeur intermédiaire

$$\mu_w = 1125,0,$$

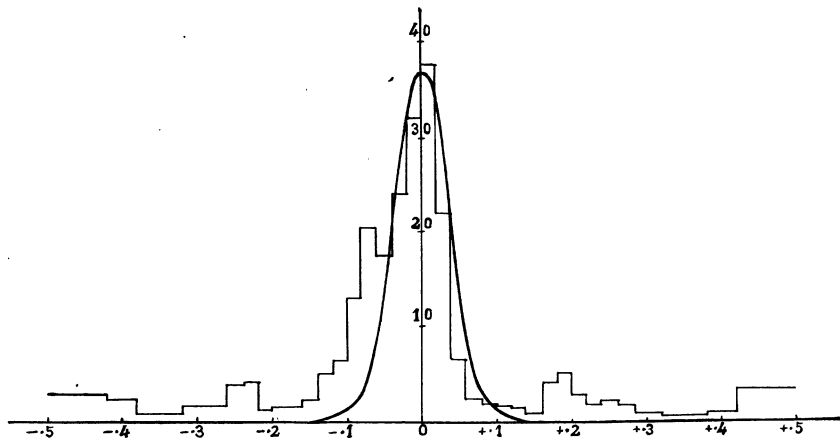


Fig. 6.

a une certitude très supérieure au degré de précision des mesures actuelles.

Rapporté à l'atome-gramme, le magnéton de Bohr a l'une des valeurs

$$\mu_B = 5563,5 = 4,945 \mu_w$$

$$\mu_B = 5588,8 = 4,968 \mu_w$$

selon que l'on adopte la valeur spectroscopique de $\frac{e}{m_0 c}$ ou celle obtenue par déviation des rayons cathodiques. La plupart du temps on a utilisé cette dernière, que nous emploierons aussi dans la suite en

(2) *An. Phys.*, **12**, 279 (1929).

MAGNÉTISME ATOMIQUE

adoptant pour son rapport avec μ_w le facteur 4,97. Mais nous devons avertir que la valeur spectroscopique répondrait mieux à la nature des phénomènes. On voit clairement qu'il n'existe aucune relation simple entre les deux magnétons puisque l'hypothèse primitive $\mu_w = \frac{1}{5} \mu_B$ est absolument inacceptable. Mais, de plus, la loi des nombres entiers de Weiss, nous venons de l'exposer, s'adapte aux faits avec toute la rigueur que permettent les méthodes expérimentales utilisées, est en contradiction manifeste avec la théorie quantique puisque l'expression de C_n rapportée à la molécule-gramme est

$$C_n = \frac{g^2 j(j+1)}{3R} \mu_B,$$

et que, de toute évidence, $4,97 g \sqrt{j(j+1)}$ est un nombre fractionnaire sauf dans des cas exceptionnels.

Avant d'aller plus loin, il convient de signaler que cette loi des nombres entiers de Weiss est la justification de notre hypothèse relative à la constance du moment magnétique, qui sert de fondement à la théorie exposée plus haut (13). Elle peut aussi être un critère, dans certains cas concrets, pour résoudre en droites coudées la courbe $\left(\frac{1}{\chi} \cdot T\right)$ ou pour fixer les constantes k et Δ de la loi

$$(\chi + k)(T + \Delta) = C_n.$$

20. — Demandons nous s'il n'est pas possible d'attribuer aux atomes combinés des configurations pour lesquelles l'expression $4,97 g \sqrt{j(j+1)}$ diffère d'un entier de quantités inférieures à la limite d'appréciation des méthodes de mesure. Dans ce sens le cas le plus intéressant est fourni par les terres rares. D'une façon générale, la détermination des configurations se fait par l'étude des spectres émis par chaque atome, mais par chaque atome *libre*, tandis que les mesures magnétiques se font généralement sur des états condensés de la matière pour lesquels il est impossible de méconnaître l'existence d'actions interatomiques qui peuvent altérer profondément la configuration superficielle. Mais dans le cas des terres rares, les électrons qui jouent un rôle fondamental, aussi bien pour les propriétés magnétiques que pour les niveaux spectraux, appartiennent à un étage de l'atome assez profond pour qu'il n'y ait pas de changement important de la dite configuration. Malheureusement les

B. CABRERA

spectres de ces atomes n'ont pas encore été interprétés mais HUND⁽¹⁾ a pu prévoir les valeurs respectives des constantes g et j en utilisant les lois générales que l'on déduit de la structure des spectres déjà connus, valeurs reproduites dans le tableau suivant. Avec elles, on a calculé $n' = 4,97 \sqrt{j(j+1)}$.

Cation	Configuration	j	g	n'	n''	n
Ce ⁺⁺⁺	² F	$\frac{5}{2}$	$\frac{6}{7}$	12,6	12,7	11,9 · 13,05 ⁽¹⁾
Pr ⁺⁺⁺	³ H	4	$\frac{4}{5}$	17,8	18,0	18,0
Nd ⁺⁺⁺	⁴ I	$\frac{9}{2}$	$\frac{8}{11}$	18,0	18,3	17,0 ⁽²⁾ · 18,0 ⁽³⁾
61	³ J	4	$\frac{3}{5}$	13,3	14,1	
Sm ⁺⁺⁺	⁶ H	$\frac{5}{2}$	$\frac{2}{7}$	4,17	8,2	Paramagnétisme constant
Eu ⁺⁺⁺	⁷ F	0	$\frac{0}{0}$	0	17,5	18,0
Gd ⁺⁺⁺	⁸ S	$\frac{7}{2}$	$\frac{2}{2}$	39,2		39,1
Tb ⁺⁺⁺	⁷ F	6	$\frac{3}{2}$	48,2		47,9
Dy ⁺⁺⁺	⁶ H	$\frac{15}{2}$	$\frac{4}{3}$	52,6		52,0
Ho ⁺⁺⁺	³ J	8	$\frac{5}{4}$	52,6		52,0
Er ⁺⁺⁺	⁴ J	$\frac{15}{2}$	$\frac{6}{5}$	47,7		47,0
Tu ⁺⁺⁺	³ H	6	$\frac{7}{6}$	37,3		38,0 ⁽⁴⁾ · 35,8 ⁽⁵⁾
Yb ⁺⁺⁺	² F	$\frac{7}{2}$	$\frac{8}{7}$	22,4		25,0 ⁽⁶⁾ · 21,6 ⁽⁷⁾

(1) Déduit de la variation thermique de PrO².
(2) Déduit de la variation thermique de Nd₂O₃ et Nd₂(SO⁴)₃.
(3) De la mesure de Nd₂(SO⁴)₃ · 8H²O à la température ordinaire.
(4) Résultat incertain obtenu par la variation thermique de Tu₂(SO⁴)₃.
(5) Mesures à la température ordinaire de Tu₂(SO⁴)₃ · 8H₂O.
(6) Résultat incertain avec Yb₂(SO⁴)₃ en fonction de la température.
(7) Mesure à la température ordinaire de Yb₂(SO⁴)₃ · 8H²O.

(1) *ZS. f. Ph.*, **33** (1925), 855.

MAGNÉTISME ATOMIQUE

Récemment Van VLECK et A. FRANK ⁽¹⁾ ont montré qu'il est nécessaire de prendre en considération le terme provenant des fréquences élevées (§ 7) qui conduit aux valeurs de n'' . Enfin n correspond à nos résultats expérimentaux en tenant compte également des déterminations effectuées sur les sulfates à huit molécules d'eau à la tempéra-

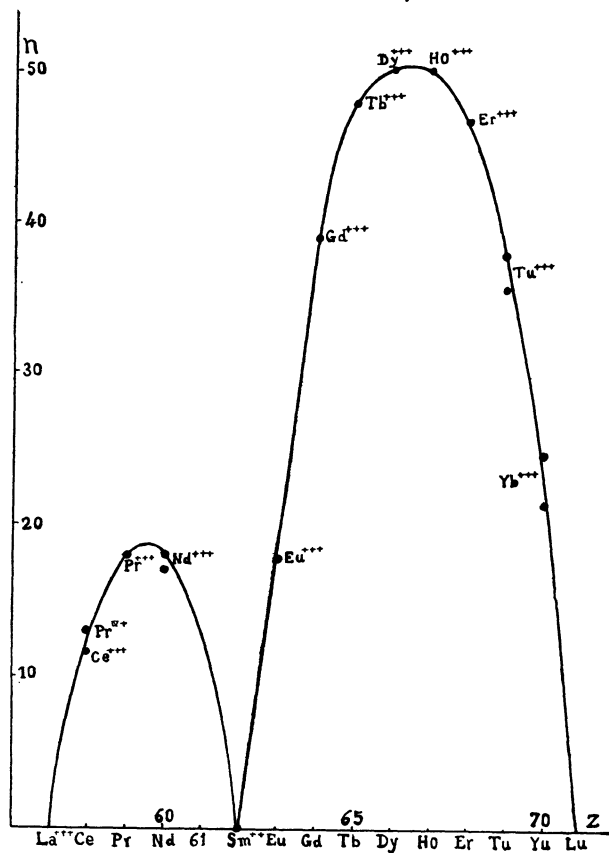


Fig. 7.

ture ordinaire, et des nombreuses études de variation thermique faites sur les sulfates anhydres et sur les oxydes.

Il y a une coïncidence évidente dans l'allure des résultats théoriques et expérimentaux, surtout si nous nous limitons à la courbe de la figure 7, mais on ne peut cependant pas considérer ces derniers comme

(1) *Ph. Rev.*, **34**, (1929), 1494

une confirmation des résultats théoriques parce que les différences dépassent souvent l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale que nous estimons dans les cas les plus défavorables à 0,2 ou 0,3 μ_n . Sans doute reste la possibilité de corrections nouvelles du type de celles introduites récemment par Van VLECK et A. FRANK, qui pourraient améliorer encore la coïncidence mais en tout cas la loi des nombres entiers de Weiss resterait un fait inexplicé. Il est difficile de ne pas voir dans ce défaut l'indice certain de la nécessité de compléter la théorie sur certains points qui n'affectent pas sans doute l'émission spectrale, mais qui peuvent être fondamentaux pour d'autres ordres de phénomènes comme sont les propriétés magnétiques et très probablement les valences.

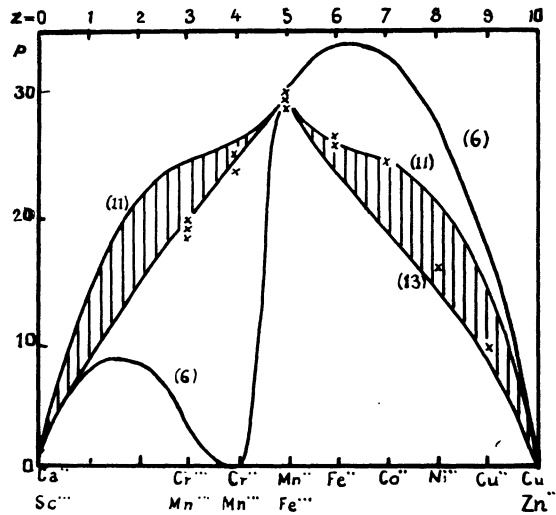


Fig. 8.

Les différences qui commencent à apparaître dans les terres rares s'exagèrent beaucoup dans la famille du fer. Pour ces éléments on connaît les configurations, déduites directement des spectres et par conséquent il est possible de déterminer les moments magnétiques *a priori*. HUND en a déduit une courbe de variation (fig. 8, courbe 6) du nombre de magnétons n en fonction de Z qui est analogue à celle obtenue pour les terres rares mais qui n'a rien de commun avec la courbe que nous avons tracée, dont KOSSEL fixa déjà les caractéristiques principales

et qui a reçu dans la suite diverses confirmations expérimentales. LAPORTE et SOMMERFELD ⁽¹⁾ ont supposé que peut-être les cations seraient-ils susceptibles de configurations multiples avec des différences d'énergie inférieures à kT de sorte que l'agitation thermique suffirait à produire le passage de l'une à l'autre et par suite la distribution des atomes entre elles, changerait avec la température. Les auteurs cités obtinrent, de plus, confirmation que pour des valeurs très grandes de $\frac{kT}{\Delta\varepsilon}$, la courbe (n, Z) possède un maximum unique, bien qu'elle se sépare encore beaucoup de la courbe expérimentale, et en outre, ce qui est pire, ne tombe pas dans toute son étendue entre celle-ci et la courbe idéale pour $\frac{kT}{\Delta\varepsilon} \rightarrow 0$.

Mais la critique la plus concluante correspond au dernier mémoire de LAPORTE ⁽²⁾ qui a fait ses calculs en tenant compte des configurations réelles des cations du groupe sans expliquer les différences avec les nombres expérimentaux. La correction de Van VLECK et A. FRANK ne réussit pas non plus dans ce cas.

21. — Pourtant, nous ne croyons pas que ces insuccès signifient la faillite des principes théoriques mais, comme nous l'avons dit déjà, la nécessité de les compléter. Il se trouve par hasard qu'ici cette nécessité est particulièrement sensible mais il n'en est pas moins vrai que les conceptions actuelles interprètent une partie absolument fondamentale des faits expérimentaux, qualitativement au moins. En premier lieu elles fixent les familles d'éléments paramagnétiques et, comme nous l'avons vu, on peut rendre compte de l'allure générale de la courbe des moments, quoique avec beaucoup moins de précision que dans le cas des terres rares.

La présomption la plus immédiate au sujet du sens dans lequel on doit chercher le complément, est la perturbation que produit dans le système magnétogène la proximité des autres atomes. Mais s'il en était ainsi, le cas des terres rares resterait sans explication, puisque les liaisons chimiques se font par des électrons qui n'interviennent certainement pas dans la production du moment magné-

(1) *Z. S. j. Ph.*, **40** (1926), 577.

(2) *Z. S. j. Phys.*, **47** (1928), 761.

tique. Aussi croyons-nous que l'origine du magnéton de Weiss est plus générale que l'hypothèse précédente.

La confirmation la plus concluante de la nouvelle mécanique fut obtenue dans la structure des spectres et se réduit strictement aux règles ou théorèmes dont se déduisent les niveaux d'énergie de l'atome à partir des nombres quantiques, considérés comme de purs paramètres analytiques. Son sens physique est plus obscur et offre de plus grandes difficultés. Pour les atomes du type H, on a pu rattacher ces difficultés aux caractéristiques dynamiques du mouvement elliptique, mais il est évident que les orbites électroniques dans les atomes plus complexes doivent s'écarter d'autant plus de ces cas simples que le nombre d'électrons est plus grand ; à cela s'oppose l'immutabilité des nombres quantiques relatifs à chaque niveau, démentant l'existence d'une relation essentielle entre l'un et l'autre.

La circonstance qui paraît le plus en rapport avec cette immutabilité est la symétrie centrale du champ dans lequel se meuvent les électrons. C'est toujours le cas des atomes libres qui émettent la lumière ordinaire, et aussi des molécules que nous avons appelées antérieurement atomes plurinucléaires, parce qu'ils forment un système si fortement lié que la zone superficielle est comparable à celle de quelques atomes simples. Il faut y ajouter les niveaux profonds qui émettent les rayons X, très peu sensibles à l'état de combinaison.

Quand les noyaux de la molécule se trouvent séparés par des distances comparables au diamètre des atomes, les orbites électroniques doivent être traitées comme bi ou multicentrales et les nombres quantiques doivent supporter une profonde modification.

Ils subiront l'influence essentielle de la séparation des noyaux de sorte que les vibrations provoquées par la température produiront l'élargissement des raies spectrales, jusqu'à engendrer les spectres de bande typiques des molécules complexes et des corps solides. Notre façon de voir est justifiée par la condition exceptionnelle des terres rares, dont le spectre d'absorption à l'état solide et à basse température est formé de lignes comme BECQUEREL l'a découvert et comme l'ont étudié plus attentivement S. FREED et F. H. SPEELDING ⁽¹⁾. En effet il faut chercher l'origine de ce spectre dans les niveaux en

(1) Nature, **123** (1929), 525.

MAGNÉTISME ATOMIQUE

voie de formation N_{44} et N_{43} qui possèdent l'énergie la plus faible, mais dont les orbitales doivent être pratiquement identiques à celles de l'atome libre, puisque les perturbations superficielles ont sur elles une faible répercussion.

Mais, laisser de côté les circonstances dynamiques des orbitales perturbées pour déterminer les niveaux énergétiques ne signifie pas qu'il n'existe aucun phénomène où ces influences ne soient principales. Le moment magnétique du système est dans ce cas, si nous identifions les orbitales aux spires d'une bobine, comme l'électromagnétisme macroscopique semble l'imposer.

C'est ici le moment de rappeler la rigueur avec laquelle est vérifiée la loi des nombres entiers de Weiss, fait devant lequel il paraît logique d'adopter l'attitude de BOHR devant les configurations électroniques dont l'atome est susceptible.

Ainsi, nous devons accepter comme un postulat préalable pour la description de ces mêmes configurations, que le moment magnétique résultant est un multiple du magnéton de Weiss.

22. — Nous avons déjà dit que la constante Δ se comporte de façon complètement différente de C_a , puisque sa valeur dépend très directement de l'entourage de l'atome paramagnétique. Cette influence est évidente dans la famille du fer, si l'on compare les sulfates et les chlorures anhydres. Pour les premiers $\Delta > 0$ et pour les seconds $\Delta < 0$ (fig. 9). En second lieu nous avons déjà dit que les dissolutions aqueuses de quelques sels (§ 10) fournissent un Δ indépendant de la concentration, circonstance parfaitement explicable si nous imaginons que les cations respectifs se trouvent entourés par des molécules du dissolvant H_2O . On a affaire exactement à un complexe du type « hydrine » dont la constitution est indépendante de la concentration. D'une façon générale nous pouvons préciser que dans ces types de composés Δ est indépendant de l'anion, étant donnée la nature des molécules qui se trouvent liées à l'atome paramagnétique.

Sans doute la nature de cet atome influe aussi sur la valeur de Δ , et d'une façon plus concrète son moment magnétique. A ce sujet la première indication claire fut fournie par les mesures de Foëx sur les dissolutions du sulfate ferroso-ammoniacal contenant d'autres substances. L'ion Fe^{++} montre suivant les cas des moments distincts,

à chacun desquels correspond aussi une valeur différente de Δ , comme on le reconnaît sur les nombres suivants :

n	26,03	26,49	26,51	26,51	26,53	26,53	26,56	27,05	27,47	28,52	28,5
Δ	- 13	+ 1	0	- 1	- 2	- 4	- 5	+ 11	+ 28	+ 57	+ 46
				- 2						51	

De ces nombres semble se dégager une relation linéaire croissante de Δ en fonction de n . Un tel résultat nous amène à comparer les

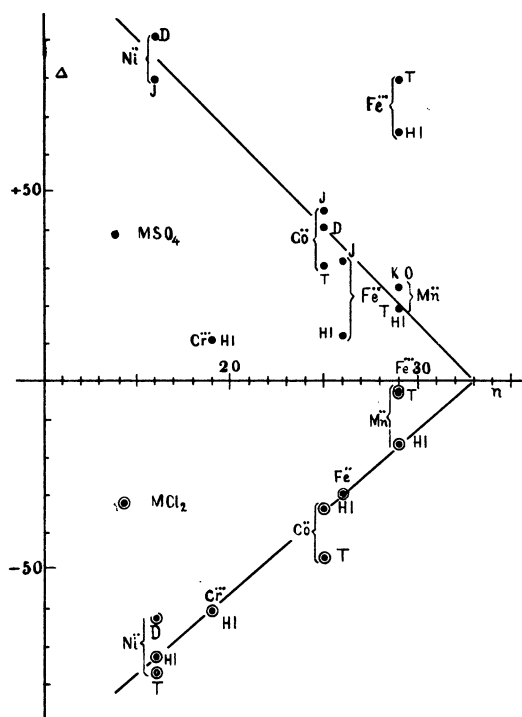


Fig. 9.

deux grandeurs pour le même type de composé de la famille du fer. La figure 9 relative aux chlorures et aux sulfates est très suggestive à ce sujet. On y a porté les valeurs obtenues pour ces deux grandeurs par divers expérimentateurs et il est évident qu'elles montrent une diminution de Δ avec n grossièrement linéaire, indépendante du signe.

MAGNÉTISME ATOMIQUE

La figure 10 montre également que pour les composés des terres rares, Δ diminue quand n croît, mais non plus linéairement. Les données qui ont servi à la construire sont plus homogènes mais il faut noter que les Δ ont des valeurs calculées en supposant la validité de la relation de Curie-Weiss, hypothèse qui ne correspond pas exactement à la réalité, puisque nous avons déjà dit qu'une interprétation plus exacte des faits est fournie par l'équation

$$(\chi + k)(T + \Delta) = C.$$

Avec les valeurs que nous avons obtenues dans ce cas, les graphiques paraissent plus proches de droites et même on pourrait soutenir

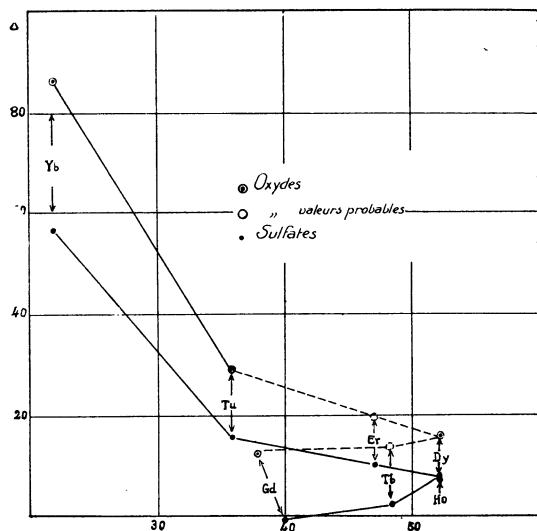


Fig. 10.

qu'il y a une plus grande homogénéité pour les deux branches de la seconde période.

Notre interprétation de Δ , attribue son origine aux atomes voisins du porteur de moment, indépendamment de leur caractère magnétique. Pourtant, *a priori*, il est probable que si l'un de ces atomes est lui aussi paramagnétique, son influence dans ces phénomènes doit se signaler par des caractères spéciaux. Il existe en effet dans les valeurs de Δ quelques particularités qui renforcent une telle hypothèse. En premier lieu il est intéressant de noter que les Δ des sulfates de

Cr⁺⁺⁺ et de Fe⁺⁺⁺ ont un caractère d'exception marquée par rapport à ce qui se passe dans le cas des chlorures. L'explication la plus logique est la présence du double cation dans la molécule M₂(SO₄)₃. Un second argument est fourni par les complexes polynucléaires. Dans le cas de Cr⁺⁺⁺ et de Fe⁺⁺⁺ WELO (1) a obtenu pour des groupes de sels trinucéaires, un ensemble compris entre $\Delta = + 103$ et $\Delta = + 605$ respectivement, nombres concordant avec ceux que nous (2) avons réduits des mesures de Roozenbohm. D'autres sels binucéaires de Cr⁺⁺⁺ conduisent à $\Delta = + 40$, tandis que les complexes mononucléaires fournissent $\Delta = - 23$. Pour les mononucléaires de Fe⁺⁺⁺ Δ est plus mal défini puisqu'il varie de $- 23$ à $+ 120$, nombres de toutes façons très inférieurs à $+ 605$.

23. — En réalité cette influence mutuelle des atomes paramagnétiques fut la première tentative d'explication de Δ . Nous imaginons que la substance magnétiquement polarisée par un champ H, crée un champ intérieur proportionnel à l'intensité de polarisation $H_i = \gamma I$. Ainsi pour un atome déterminé le champ effectif sera $H + \gamma I$. Si nous nous limitons au cas limite $a \rightarrow 0$ qui correspond au paramagnétisme

$$I = NM = \frac{N\mu^2}{3kT} (H + \gamma I),$$

expression d'où l'on tire la valeur de I

$$I \left(T - \frac{N\mu^2\gamma}{3k} \right) = \frac{N\mu^2}{3k} H,$$

de sorte que

$$\Delta = - \frac{N\mu^2}{3k} \gamma = - C_a \gamma.$$

L'interprétation précédente est due à WEISS (3); on la désigne sous le nom d'hypothèse du champ moléculaire. Comme C_a et γ sont des quantités essentiellement positives, Δ doit être négatif ce qui est contraire à l'expérience comme nous l'avons souvent répété. En second lieu les valeurs de Δ sont fréquemment de l'ordre de quelques

(1) *Phil. Mag.*, **6** (1928), 481.

(2) *Réunion Int. Chim. Phys.*, Paris, 1928, p. 243. ; *An. soc. Esp. Fis. Quim.*, **27** (1929), 74.

(3) *Journ. Phys.*, 4^e s, **6**, 661, (1907).

centaines, et comme C_a dans les mêmes cas ne dépasse pas quelques unités, γ atteint 100 et plus. De là résulte l'impossibilité d'attribuer au champ moléculaire une origine purement magnétique, en le supposant créé par les aimants élémentaires formés par chaque atome paramagnétique. LORENTZ en effet démontra qu'il doit être de l'ordre de $\frac{4\pi}{3\rho}$ où ρ est la densité du corps ; de sorte qu'il ne devrait pas dépasser 10 % de la valeur réelle. Cette difficulté n'est pas passée inaperçue à WEISS ⁽²⁾ qui a pensé attribuer le champ moléculaire à une polarisation électrique liée rigidement au moment magnétique, hypothèse formulée aussi par DEBYE. On obtient ainsi la valeur désirée pour γ mais non la possibilité du changement de signe pour Δ . En outre HUBER, sous la direction de DEBYE, chercha expérimentalement la polarisation électrique qui, selon ce dernier, devrait se produire sous l'action d'un champ magnétique pour NO, Fe₂Cl₆, et NiSO₄·7H₂O tandis que d'un autre côté Mott SMITH étudiait le phénomène inverse, mais ni l'un ni l'autre n'ont obtenu de résultat positif. Mott SMITH pense qu'il s'agit d'une conséquence naturelle de la résonance quantique puisque pour une position fixe de l'un des moments, les deux sens opposés de l'autre ont même probabilité.

L'obstacle que ces expériences opposent à l'interprétation électrique de Δ se rapporte naturellement à une action d'ensemble que l'on peut considérer comme uniforme dans un volume grand par rapport à l'atome.

Évidemment cela n'empêche pas l'existence d'actions locales à la surface de l'atome comme celles que nous avons supposées dans notre théorie de paramagnétisme et auxquelles nous avons attribué l'énergie ϵ_i . En tout cas il ne faut pas oublier que ces actions ne se limitent pas aux atomes paramagnétiques, comme le supposaient WEISS et DEBYE.

24. — HEISENBERG a formulé récemment une théorie du champ moléculaire en se fondant sur la nouvelle mécanique et d'une façon plus concrète sur les mêmes principes qui servent de base à l'interprétation des liaisons chimiques. Il attribue le moment magnétique de la matière à la rotation propre des électrons, dont l'axe est supposé

(2) *Ann. de Phys.*, 1. (1914) 142.

librement orientable, et pour calculer la valeur de ce moment, on détermine une valeur statistique par la méthode de Fermi en traitant le réseau cristallin complet comme un système unique. E. C. STONER a modifié légèrement la façon d'aborder le problème, en considérant le cristal comme un ensemble de systèmes indépendants, formés chacun par un atome et ses voisins. Dans les deux cas, l'on suppose qu'il existe un électron magnétiquement efficace pour chaque atome, tandis que les autres constituent un système parfaitement fermé (de moment nul). Dans cette hypothèse la courbe d'aimantation est définie par la fonction de Lenz et Ehrenfest

$$I = I_0 \operatorname{tgh} a,$$

au lieu de celle de Langevin

$$I = I_0 \left[\operatorname{Coth} a - \frac{1}{a} \right].$$

Mais HEISENBERG a démontré que si le nombre d'électrons qui interviennent dans le phénomène se multiplie, on obtient des lois qui tendent vers la même formule. Mais dans ces expressions la variable a a selon les méthodes de la mécanique quantique la forme

$$a = \frac{\mu H}{kT} + \frac{\alpha}{kT},$$

où α dépend de l'énergie d'interaction des électrons et du nombre d'atomes immédiatement voisins de l'un d'eux dans le réseau cristallin. On peut interpréter ce terme en considérant qu'au champ appliqué H s'en superpose un autre numériquement égal à $\frac{\alpha}{\mu}$, qui équivaut au champ moléculaire de Weiss, mais dont l'origine a un sens beaucoup plus général et par suite est moins sujette à des limitations. Pourtant la théorie en question est encore loin d'interpréter les résultats expérimentaux. Son mérite pour ainsi dire unique est d'être la première qui ait fourni une interprétation acceptable du champ moléculaire.

Conférences faites à l'institut HENRI-POINCARÉ en Juin 1930.

Manuscrit reçu le 16 Mars 1931.