

DIGITHÈQUE

Université libre de Bruxelles

Citation APA :

Institut international de physique Solvay (1932). *Le magnétisme: rapports et discussions du sixième Conseil de physique, tenu à Bruxelles du 20 au 25 octobre 1930*. Paris: Gauthier-Villars et cie.

Disponible à / Available at permalink :

https://dipot.ulb.ac.be/dspace/bitstream/2013/234813/3/DL2053561_000_f.pdf

(English version below)

Cette œuvre littéraire est soumise à la législation belge en matière de droit d'auteur.

Elle a été éditée par l'Université libre de Bruxelles et les Instituts Internationaux de Physique et de Chimie Solvay, et numérisée par les Bibliothèques de l'ULB.

Malgré tous leurs efforts, les Bibliothèques de l'ULB n'ont pu identifier le titulaire des droits sur l'œuvre ici reproduite. Dans l'hypothèse où le titulaire de droits sur celle-ci s'opposerait à sa mise en ligne, il est invité à prendre immédiatement contact avec la Direction des bibliothèques, à l'adresse bibdir@ulb.ac.be, de façon à régulariser la situation.

Les règles d'utilisation des copies numériques des œuvres sont visibles sur le site de DI-fusion <http://difusion.ulb.ac.be>

L'ensemble des documents numérisés par les Bibliothèques de l'ULB sont accessibles à partir du site de la Digithèque <http://digitheque.ulb.ac.be>

This work is protected by the Belgian legislation relating to authors' rights.

It has been edited by the Université libre de Bruxelles and the Solvay International Institutes of Physics and Chemistry, and has been digitized by the Libraries of ULB.

Despite all their efforts, the ULB Libraries have not been able to identify the owner of the rights in the work reproduced herein. In the event that the rights holder over this work objects to its posting online, he/she is invited to immediately contact the Director of the Libraries at bibdir@ulb.ac.be, in order to settle the situation.

The general terms of use of the present digital copies are visible on DI-fusion website: <http://difusion.ulb.ac.be>

All the documents digitized by the ULB Libraries are accessible from the website of the Digithèque <http://digitheque.ulb.ac.be>

INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

LE MAGNÉTISME

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

DU

SIXIÈME CONSEIL DE PHYSIQUE

TENU A BRUXELLES DU 20 AU 25 OCTOBRE 1930

SOUS LES AUSPICES

DE L'INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

Publiés par la Commission administrative de l'Institut.



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^e, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1932

LE MAGNÉTISME

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^o

Quai des Grands-Augustins, 55

92567-32

INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

LE MAGNÉTISME

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

DU

SIXIÈME CONSEIL DE PHYSIQUE

TENU A BRUXELLES DU 20 AU 25 OCTOBRE 1930

SOUS LES AUSPICES

DE L'INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

Publiés par la Commission administrative de l'Institut.



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^o, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

—
1932

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés
pour tous pays.

SIXIÈME CONSEIL DE PHYSIQUE.

Le sixième des Conseils de Physique, prévus par l'article 10 des statuts de l'Institut international de Physique fondé par Ernest Solvay, a tenu ses séances à Bruxelles, du 20 au 25 octobre 1930, dans des locaux mis obligeamment à la disposition de l'Institut par l'Université libre de Bruxelles, siège social de l'Institut.

Ont participé à ce Conseil :

M. P. LANGEVIN, de Paris, *Président*.

M^{me} P. CURIE, de Paris; MM. N. BOHR, de Copenhague; B. CABRERA, de Madrid; A. COTTON, de Paris; C. G. DARWIN, d'Édimbourg; P. DEBYE, de Leipzig; Th. DE DONDER, de Bruxelles; P. A. M. DIRAC, de Cambridge; J. DORFMAN, de Leningrad; A. EINSTEIN, de Berlin; E. FERMI, de Rome; W. GERLACH, de Munich; W. J. de HAAS, de Leyde; W. HEISENBERG, de Leipzig; P. KAPITZA, de Cambridge; H. A. KRAMERS, d'Utrecht; W. PAULI, de Zurich; O. W. RICHARDSON, de Londres; A. SOMMERFELD, de Munich; O. STERN, de Hambourg; P. WEISS, de Strasbourg; P. ZEEMAN, d'Amsterdam, *Membres*.

M. J. E. VERSCHAFFELT, de Gand, assisté par MM. Edm. BAUER, de Paris; L. BRILLOUIN, de Paris; J. ERRERA, de Bruxelles, et C. MANNEBACK, de Bruxelles, remplissait les fonctions de Secrétaire.

MM. E. HENRIOT et Aug. PICCARD, professeurs à l'Université de Bruxelles, assistaient aux réunions du Conseil comme invités du Comité scientifique; M. ED. HERZEN, professeur à l'École des Hautes Études de Bruxelles, comme représentant de la famille Solvay.

Le professeur J. H. VAN VLECK, de l'Université de Madison

(Wisc., E. U. d'Amérique), de passage en Europe, assista aux réunions à titre d'invité du Conseil.

MM. Ch. E. GUYE et M. KNUDSEN, membres du Comité scientifique, s'étaient fait excuser.

La Commission administrative de l'Institut se composait de :

MM. J. BORDET, professeur à l'Université de Bruxelles, désigné par S. M. le Roi des Belges; F. HÉGER, administrateur de l'Université de Bruxelles et professeur à cette Université; E.-J. SOLVAY, industriel, à Bruxelles; E. HENRIOT, professeur à l'Université de Bruxelles; Ch. LEFÉBURE, ingénieur, désigné par la famille d'Ernest Solvay, *Secrétaire administratif*.

Le Comité scientifique se composait de

MM. P. LANGEVIN, professeur au Collège de France, à Paris, *Président*; M. KNUDSEN, professeur à l'Institut polytechnique de Copenhague, *Secrétaire*; N. BOHR, professeur à l'Université de Copenhague ⁽¹⁾; B. CABRERA, professeur à l'Université de Madrid; M^{me} Pierre CURIE, professeur à la Faculté des Sciences de Paris; MM. Th. DE DONDER, professeur à l'Université de Bruxelles; A. EINSTEIN, professeur à Berlin; Charles-Eug. GUYE, professeur à l'Université de Genève; O. W. RICHARDSON, professeur à l'Université de Londres.

M. Edm. VAN AUBEL, professeur à l'Université de Gand, membre démissionnaire, avait été remplacé par M. Th. DE DONDER, professeur à l'Université de Bruxelles.

(1) Remplace M. H. A. Lorentz au sein du Comité scientifique.

ALLOCUTION

DE M. LE PROFESSEUR LANGEVIN, PRÉSIDENT.

En ouvrant cette première séance du sixième Conseil de Physique Solvay, je dois tout d'abord remplir un devoir de reconnaissance envers la nation qui nous réserve un accueil si cordial et si généreux, en adressant à S. M. le Roi des Belges notre respectueux hommage par le télégramme suivant :

« A Sa Majesté Albert I^{er},

» Au moment de l'ouverture du sixième Conseil de Physique, dans lequel se réunissent des physiciens de la Belgique, de l'Angleterre, de la France, de l'Allemagne, des États-Unis, de l'Italie, de la Russie, de l'Espagne, du Danemark, des Pays-Bas, et de la Suisse, l'Institut international de Physique Solvay, se rappelant l'intérêt que Votre Majesté a toujours daigné porter à ses travaux, se permet d'adresser à Votre Majesté le témoignage de sa très respectueuse reconnaissance. »

Le Président,

P. LANGEVIN.

Je voudrais savoir dire l'émotion de tous ceux d'entre nous qui ne viennent pas ici pour la première fois, en ne retrouvant pas celui qui fut avec Ernest Solvay le fondateur de notre Institut de Physique et qui en resta l'âme pendant près de 20 ans. Le sourire de son accueil nous a manqué hier, et nous sentirons cruellement sa perte au cours de ces journées de travail qu'il savait rendre si vivantes et si légères par l'incomparable maîtrise de son esprit et par l'atmosphère de confiance et d'affection qu'il créait autour de lui. Autant Lorentz était désigné par le prestige de son œuvre scientifique pour prendre la direction d'un effort nouveau de réflexion et d'actions collectives, autant ses qualités exceptionnelles de finesse et de sensibilité lui ont permis de com-

prendre et de conduire au succès la généreuse initiative d'Ernest Solvay. Nous sommes nombreux ici à savoir par expérience quel admirable président il fut au cours de ces cinq Conseils qui se sont efforcés, dans une période particulièrement difficile, de jalonner la marche de notre Physique, si pleine de détours imprévus. En même temps que le guide le plus sûr et le plus informé, il était le lien souple et vivant entre des esprits différents qui s'exprimaient dans des langues différentes, interprète à la fois des mots et des pensées. Aujourd'hui s'impose à nous la tâche difficile de refaire l'unité qui s'incarnait en lui. Je ne puis mieux répondre à la confiance de mes collègues du Comité scientifique qui m'ont fait le périlleux honneur de me désigner pour lui succéder, qu'en évoquant d'abord sa grande et pure image et en plaçant sous l'égide de son souvenir ces journées de travail qu'il eût été si heureux de diriger. Penser à lui nous facilitera la tâche de maintenir l'esprit de libre recherche et de collaboration confiante qu'il avait su créer.

Nous serons fidèles à cette union de l'esprit et du cœur si bien réalisée chez lui en associant aujourd'hui à nos pensées celle qui fut la si proche compagne de sa vie. Je vous propose d'adresser à M^{me} Lorentz le télégramme suivant :

« Physiciens réunis Bruxelles en sixième Conseil de Physique Solvay pour continuer œuvre du grand Lorentz, évoquent son souvenir et vous adressent l'hommage respectueux de leur émotion. »

Après Ernest Solvay, après Paul Héger, après Hendrik Antoon Lorentz, nous avons à déplorer la perte de M^{me} Ernest Solvay et d'Armand Solvay à qui nous étions attachés par des liens d'amitié et de reconnaissance à la fois. Ils avaient eu le généreux souci d'assurer, pour un temps très long après la mort de son fondateur, l'existence de notre Institut de Physique. La présence ici de M. Ernest John Solvay nous permet de lui dire tous nos regrets émus; elle nous est en même temps un gage de l'attachement que les enfants d'Ernest Solvay veulent bien conserver pour une œuvre qui lui était chère et dont la valeur n'a cessé de s'affirmer depuis 20 ans. Je vous propose d'adresser à M^{me} Armand Solvay le télégramme suivant :

« Physiciens réunis Bruxelles pour sixième Conseil de Physique adressent à la mémoire d'Armand Solvay leur souvenir reconnaissant et vous prient d'agréer l'hommage de leur respectueuse sympathie. »

En même temps qu'elle assurait l'existence matérielle de notre Institut, la famille d'Ernest Solvay confiait son avenir à l'Université libre de Bruxelles. Après avoir bénéficié de la part de celle-ci d'une lumineuse hospitalité dans l'Institut de Physiologie du Parc Léopold, nous sommes aujourd'hui reçus par elle dans le cadre qui nous convient le mieux, dans cette atmosphère du Laboratoire de Physique la plus favorable à notre travail. Qu'elle en soit remerciée, ainsi que du lien plus étroit encore et plus personnel établi entre elle et nous par la participation de ses professeurs à nos travaux.

Je dois enfin dire à la Commission administrative de l'Institut de Physique combien nous lui avons de reconnaissance pour la sollicitude qu'elle ne cesse de nous témoigner et pour la liberté de pensée qu'elle nous assure en veillant sur nous de façon si maternelle et en prévenant nos moindres désirs. C'est au cœur de la mère que revient le plus de joie des succès de l'enfant. Elle peut du moins être assurée que nous ferons de notre mieux pour continuer l'œuvre si bien commencée sous la direction du président Lorentz.

MAGNÉTISME ET SPECTROSCOPIE

PAR M. A. SOMMERFELD.

Les considérations élémentaires d'électrodynamique classique permettent de montrer qu'à tout électron circulant autour d'un centre avec un moment de quantité de mouvement \mathfrak{M} est lié un moment magnétique μ déterminé par la relation

$$\mu = \frac{e}{2m} \mathfrak{M}.$$

Si \mathfrak{M} est supposé, conformément à la théorie des quanta, égal à un multiple entier de $\frac{h}{2\pi}$, on est conduit à un moment magnétique élémentaire :

$$\mu = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi}.$$

Nous appellerons, comme d'ordinaire, magnéton de Bohr le produit de cette quantité par le nombre d'Avogadro N :

$$\mu_{\text{B}} = \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi} N = 5584 \text{ gauss/cm.}$$

Dès 1914, N. Bohr avait suggéré, au cours d'une discussion avec l'auteur de ce rapport, que le fait pour des moments magnétiques d'être des multiples entiers d'un magnéton devait pouvoir se ramener, au fond, à l'existence d'une unité naturelle $\frac{h}{2\pi}$ pour les moments de quantité de mouvement. Plus tôt encore, à propos de la discussion du rapport de l'auteur au premier Conseil Solvay, Langevin avait introduit une unité qui différait du magnéton de Bohr, seulement par un facteur numérique ($1/6^{\text{e}}$ dans l'exemple choisi par Langevin). A peu près en même temps (Congrès des

Naturforscher de Carlsruhe en 1911), Gans avait proposé de calculer le magnéton en supposant égale à $h\nu$ l'énergie cinétique de circulation d'un électron, ν représentant le nombre de tours d'orbite par seconde; cette hypothèse revient à supposer le moment de quantité de mouvement égal à $\frac{h}{\pi}$ et conduit par conséquent au double du magnéton de Bohr.

L'idée initiale du magnéton est due à P. Weiss. Le magnéton expérimental ou magnéton de Weiss est

$$\mu_W = 1125 \text{ gauss/cm,}$$

de sorte que

$$\frac{\mu_B}{\mu_W} = 4,97.$$

PREMIÈRE PARTIE.

MÉTHODES DE L'ANCIENNE THÉORIE DES QUANTA.

1. *Premières tentatives d'interprétation des faits.* — Dans une Note publiée en 1920, W. Pauli ⁽¹⁾ a utilisé la méthode de quantification dans l'espace qui conduit au phénomène de Zeeman normal et que l'on appliquait à cette époque, illégitimement d'ailleurs, dans le cas de l'atome d'hydrogène. La direction du moment de quantité de mouvement $M = k \frac{h}{2\pi}$ pouvait occuper $2k$ directions différentes par rapport à celle du champ magnétique \vec{H} , de telle sorte que le « nombre de quanta magnétique », c'est-à-dire la projection de \vec{k} sur la direction du champ magnétique, prenne l'une des valeurs

$$m = k, k-1, \dots, 2, 1, -1, -2, \dots, -k.$$

La valeur $m = 0$, pour laquelle \vec{k} serait perpendiculaire à \vec{H} , doit être exclue, et des poids équivalents sont attribués aux $2k$ valeurs admises.

⁽¹⁾ *Phys. Z.*, t. 21, 1920, p. 615.

P. S. Epstein ⁽¹⁾ et W. Gerlach ⁽²⁾ ont appliqué les résultats de Pauli aux ions atomiques paramagnétiques, spécialement dans le groupe du fer.

Les valeurs (non entières naturellement) données pour p par la formule (2) sont voisines en général de celles obtenues expérimentalement par Weiss, Cabrera et leurs élèves (à l'exception de Ni^{+} et de Fe^{+++}). En même temps se trouvent interprétés les grands intervalles d'environ 5 magnétons signalés par Weiss dans ses résultats, ainsi que l'accumulation des valeurs observées autour de $p = 9$ ($k = 1$), de $p = 14$ ($k = 2$), de $p = 19$ ($k = 3$),

Gerlach signale en outre que, pour le palladium, le platine et de nouveaux cas du groupe du fer, les nombres de magnétons se placent aussi dans ces régions d'accumulation.

Kossel ⁽³⁾ avait déjà signalé en 1916 que, dans le groupe du fer, des ions possédant le même nombre d'électrons, par exemple Fe^{+++} et Mn^{++} ou M^{+++} et Cr^{++} ont le même nombre de magnétons (loi du déplacement magnétique) et que la disparition d'un électron produit une diminution de p d'environ 5 unités, ce qui semble indiquer très directement la liaison d'un magnéton de Bohr avec chaque électron.

2. *Cas du phénomène de Zeeman anomal. Nombre de magnétons spectroscopiques.* — Le calcul qui correspond à l'effet Zeeman normal n'est pas applicable à la plupart des atomes, et l'exclusion du cas $m = 0$ se présente comme arbitraire au point de vue actuel. L'étude du phénomène de Zeeman anomal conduit, dans le cas général, à la représentation suivante : à chaque niveau ou terme spectroscopique doit être associé un nombre quantique j , que l'on peut considérer, de manière approchée, comme correspondant au moment résultant de quantité de mouvement de l'atome. Ce nombre j peut, au même point de vue, être envisagé comme résultant de la composition du moment de quantité de mouvement de circulation et du moment propre des électrons. Il est entier ou

⁽¹⁾ *Science*, t. 37, 1923, p. 532.

⁽²⁾ *Phys. Z.*, t. 24, 1923, p. 275, et *Ergebnisse der exacten Naturwissenschaften*, t. 2.

⁽³⁾ *Ann. der Phys.*, t. 49, 1916, p. 229; en particulier p. 261.

entier plus un demi suivant que le nombre atomique est pair ou impair. L'observation de l'effet Zeeman permet de déterminer directement la grandeur du moment magnétique qui correspond à chaque valeur de j dans le système de termes considéré. Ce moment n'est pas égal à $j\mu_B$ comme ce serait le cas pour l'effet Zeeman normal, mais à

$$(3) \quad \mu = jg\mu_B \quad (g, \text{facteur de décomposition de Landé}).$$

On peut, pour le calcul, considérer que \vec{j} s'oriente de manière que sa projection sur \vec{H} , que nous continuerons de désigner par m (nombre quantique spectroscopique magnétique), est, en même temps que j , entier ou entier plus un demi :

$$m = j, j-1, j-2, \dots, -j+1, -j.$$

A chaque terme ou niveau correspondent ainsi au total $2j+1$ orientations possibles et par conséquent $2j+1$ composantes magnétiques. Le poids 1 étant attribué à chaque composante, le poids total du terme sera $2j+1$.

Pour calculer le coefficient d'aimantation χ , on doit, comme pour (1), former

$$(4) \quad j^2 \overline{\cos^2 \theta} = \sum_{-j}^{+j} \frac{m^2}{2j+1} = \frac{j(j+1)}{3},$$

d'où

$$(4a) \quad \mu^2 \overline{\cos^2 \theta} = \frac{j(j+1)}{3} g^2 \mu_B^2$$

et

$$(5) \quad \chi = \frac{j(j+1)}{3RT} g^2 \mu_B^2.$$

Si l'on fait correspondre conventionnellement à chaque valeur de χ un nombre p de magnétons de Weiss par la relation

$$(5a) \quad \chi = \frac{p^2 \mu_W^2}{3RT},$$

on obtient, par comparaison de (5) et de (5 a),

$$(6) \quad p\mu_W = \sqrt{j(j+1)}g\mu_B, \quad p = 4,97g\sqrt{j(j+1)}.$$

L'analyse complète d'un terme spectroscopique fait connaître

non seulement j mais encore les nombres quantiques composants l et s qui déterminent la valeur de g (nombres désignés autrefois par l'auteur comme j_a et j_s). On peut ainsi calculer le nombre de magnétons p par voie purement spectroscopique. Au moment où l'auteur de ce rapport ⁽¹⁾ a développé le point de vue de ces « nombres de magnétons spectroscopiques », l'analyse des spectres complexes n'en était encore qu'à ses débuts; en particulier on ne savait rien sur les termes fondamentaux des ions du groupe du fer.

Les mesures magnétiques conduisent, pour les nombres de magnétons dans ce groupe, à des valeurs qui augmentent depuis 0 (Ar ou K^+ ou Ca^{++}), à peu près linéairement jusqu'au milieu du groupe (Mn^{++} ou Fe^{+++}) pour décroître ensuite un peu moins régulièrement dans la seconde moitié jusqu'à redevenir nul (pour les ions diamagnétiques Cu^+ ou Zn^{++}) comme le montre la figure 2. La montée, supposée tout d'abord linéaire, se prolonge très bien, quand on l'extrapole convenablement ⁽²⁾, jusqu'aux termes fondamentaux, connus à cette époque, des atomes neutres de Cr et Mn, mais ne se concilie pas sans examen plus approfondi, ainsi qu'on s'en est aperçu plus tard, avec le caractère spectroscopique des ions considérés.

L'exemple le plus simple pour la quantification dans l'espace est fourni par les vapeurs des métaux alcalins. Le terme fondamental pour les atomes de cette catégorie est un terme S de doublet avec $j = \frac{1}{2}$ et $g = 2$. Il en résulte deux possibilités d'orientation (comme le confirme immédiatement l'expérience de Stern-Gerlach), respectivement parallèle et opposée à la direction du champ magnétique.

Il en résulte :

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2 \theta} &= 1, & j^2 \overline{\cos^2 \theta} &= \frac{1}{4}, & \text{d'après l'équation (4),} \\ \mu^2 \overline{\cos^2 \theta} &= \mu_B^2, & & \text{d'après l'équation (4a).} \end{aligned}$$

⁽¹⁾ *Phys. Z.*, t. 24, 1923, p. 360, et *Z. Physik*, t. 19, 1923, p. 221.

⁽²⁾ *Phys. Z.* (*loc. cit.*) et *Ann. der Phys.*, t. 70, 1923, p. 32. Par exemple Cr^{+++} a 3, Cr^{++} a 4 et Cr neutre 6 magnétons de Bohr. De même S. FRIED, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, t. 49, 1927, p. 2456, trouve 1 magnéton de Bohr pour Va^{++++} , 2 pour Va^{+++} et environ 3 pour Va^{++} .

On a, par conséquent, pour les vapeurs de métaux alcalins :

$$(6a) \quad \chi = \frac{\mu_0}{RT}, \quad \text{d'après l'équation (5).}$$

Comme on sait, par l'expérience de Stern-Gerlach, que le moment magnétique d'un atome alcalin est égal à un magnéton de Bohr, on prévoirait, par la formule de Langevin, c'est-à-dire en admettant l'équivalence de toutes les directions, une valeur de χ trois fois plus faible que celle donnée par la formule (6 a). Des mesures de Gerlach ⁽¹⁾ sur la vapeur de potassium, en confirmant cette dernière formule, démontrent immédiatement l'orientation exclusive des axes magnétiques dans la direction du champ. La formule (6 a) conduit au même résultat que l'application directe de (6) au cas particulier des métaux alcalins :

$$p = 4,97 \sqrt{3} = 8,6.$$

Cette valeur coïncide avec celle que donne la formule (2) de Pauli pour $k = 1$, et que nous avons utilisée dans le cas de NO.

Un terme S de triplet donnerait au contraire, d'après (6), pour $j = 1$, $g = 2$,

$$p = 4,97 \cdot 2 \sqrt{2} = 14,0.$$

Il apparaît ici une différence avec le résultat de Pauli pour $k = 2$, et dans un sens tel que la nouvelle valeur est plus voisine que celle de Pauli du résultat expérimental indiqué plus haut pour O₂.

Si l'on compare d'une manière générale les formules (2) et (6) en identifiant dans (6) jg avec k et en posant $g = 2$ (termes S), on obtient

$$\sqrt{k(k+2)} \quad \text{pour (6)} \quad \text{et} \quad \sqrt{(k+1)\left(k+\frac{1}{2}\right)} \quad \text{pour (2).}$$

L'écart entre ces deux expressions est généralement faible; de plus elles coïncident à la fois pour $k = 1$ et pour $k = \infty$. Il en résulte que les observations d'Epstein et de Gerlach sur la distribution des nombres de magnétons dans l'échelle de Weiss s'appli-

⁽¹⁾ Congrès de Côme, 1927.

quent encore au moins qualitativement à notre nouveau point de vue.

3. *Les nombres de magnétons des terres rares.* — Le calcul des « nombres de magnétons spectroscopiques », qui rencontre des difficultés dans le groupe de fer, conduit à un accord complet, comme l'a montré Hund ⁽¹⁾, pour les ions des terres rares, plus stables et mieux protégés contre les perturbations extérieures. Les considérations qui suivent vont plus loin que celles de Hund en ce qu'elles donnent la série des nombres de magnétons par une, ou plutôt par deux formules générales applicables chacune dans l'un des deux sous-groupes de Stoner entre lesquels se partage l'ensemble des terres rares ⁽²⁾.

On sait qu'à travers la série des terres rares se complète le groupe N ($n = 4$) avec des électrons f , c'est-à-dire de nombre quantique azimutal l égal à 3 (dans le groupe du fer il s'agira au contraire d'électrons d avec l égal à 2). Comme nous nous occuperons exclusivement des ions trivalents de cette série, les électrons de valence du groupe P n'interviendront pas, non plus que ceux du groupe O qui constituent une couche complète de huit électrons.

Le nombre total d'électrons f est, d'après le principe d'exclusion de Pauli, égal à $2(2l + 1) = 14$. Nous désignerons par z le nombre des électrons f contenus dans chacun des ions considérés et utiliserons aussi le nombre z' des électrons nécessaires pour compléter le groupe, de sorte qu'on aura

$$z + z' = 2(2l + 1) = 14,$$

z et z' sont les variables en fonction desquelles nous allons chercher à construire notre courbe des nombres de magnétons.

On sait que la règle de Hund, pour la détermination du terme fondamental d'une configuration donnée d'électrons, est la suivante : les nombres quantiques individuels s et l (s nombre quantique de pivotement, l nombre quantique de circulation) des diffé-

⁽¹⁾ *Z. Physik*, t. 33, 1925, p. 855.

⁽²⁾ Cf. une note de l'auteur dans les *Berichte der Wiener Akademie*, janvier 1930.

rents électrons sont combinés de manière que les nombres quantiques résultants pour le groupe, en premier lieu \mathcal{S} et en second lieu \mathcal{L} , prennent les plus grandes valeurs possibles. La combinaison doit être supposée réalisée en présence d'un champ magnétique par rapport auquel sont définis les « nombres quantiques magnétiques » m_s et m_l . On calcule ainsi :

$$\mathcal{S} = \sum m_s, \quad \mathcal{L} = \sum m_l.$$

Les m_s ne peuvent prendre que les valeurs $\pm \frac{1}{2}$; on obtient donc pour \mathcal{S} un maximum seulement quand tous les m_s sont choisis égaux à $+\frac{1}{2}$. Cette valeur maxima est

$$(7) \quad \mathcal{S} = \frac{z}{2}.$$

Des quatre nombres quantiques individuels n , l , m_s , m_l , à l'ensemble desquels le principe de Pauli s'applique, les trois premiers se trouvent ainsi être les mêmes pour tous les z électrons f , soit

$$n = 4, \quad l = 3, \quad m_s = +\frac{1}{2}.$$

Il en résulte que tous les m_l individuels doivent être différents en vertu du principe de Pauli. Les m_l ne pouvant prendre que les valeurs

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots, -(l-1), -l,$$

on obtient la plus grande valeur possible pour l en choisissant pour les z valeurs de m_l les z plus grandes de la série précédente. On obtient ainsi :

$$(7a) \quad \mathcal{L} = l + (l-1) + (l-2) + \dots + (l-z+1) = \frac{z}{2}(2l-z+1).$$

Le fait que le nombre des valeurs possibles pour m_l est égal à $2l+1$ limite à ce nombre les valeurs de z pour lesquelles le raisonnement précédent s'applique, c'est-à-dire à la première moitié du groupe complet.

Pour $z > 2l+1$, nous devons porter notre attention, non sur les électrons présents, mais sur ceux qui manquent pour compléter

le groupe et remplacer par conséquent z par z' . On obtient ainsi :

$$(7b) \quad \mathcal{S} = \frac{z'}{2}, \quad \mathcal{L} = \frac{z'}{2} (2l - z' + 1) \quad (z' \leq 2l + 1).$$

On sait qu'à l'intérieur d'un multiplet, j parcourt la série des valeurs depuis $j_{\min} = \mathcal{L} - \mathcal{S}$ jusqu'à $j_{\max} = \mathcal{L} + \mathcal{S}$. Pour compléter la règle de Hund, nous devons ajouter : dans la première moitié du groupe, le niveau d'énergie le plus bas du multiplet fondamental correspond au nombre quantique interne j_{\min} (multiplet régulier) et dans la seconde moitié à j_{\max} (multiplet inversé). Les formules (7) donnent par conséquent pour le nombre j qui doit être introduit dans l'équation (6) :

$$(8) \quad \begin{cases} z < 2l + 1, & j = j_{\min} = |\mathcal{L} - \mathcal{S}| = \mathcal{L} - \mathcal{S} = \frac{z}{2} (2l - z); \\ z \geq 2l + 1, & j = j_{\max} = \mathcal{S} + \mathcal{L} = \frac{z'}{2} (2l - z' + 3). \end{cases}$$

D'autre part, le facteur g qui figure dans (6) a pour valeur :

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + \mathcal{S}(\mathcal{S}+1) - \mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{2j(j+1)} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{(\mathcal{S} - \mathcal{L})(\mathcal{S} + \mathcal{L} + 1)}{j(j+1)}.$$

On obtient facilement, en utilisant les relations (7),

$$(8a) \quad z < 2l + 1, \quad g(j+1) = \frac{z}{2} (2l - z - 1) + 1;$$

$$(8b) \quad z \geq 2l + 1, \quad gj = \frac{z'}{2} (2l - z' + 3).$$

L'introduction des expressions (8) dans (6) donne :

$$(9a) \quad z < 2l + 1, \quad \frac{p}{4,97} = \sqrt{\frac{z(2l-z)}{z(2l-z)+2} \left[\frac{z}{2} (2l-z-1) + 1 \right]},$$

$$(9b) \quad z \geq 2l + 1, \quad \frac{p}{4,97} = \sqrt{\frac{z'(2l-z'+2)+2}{z'(2l-z'+2)} \frac{z'}{2} (2l-z'+3)}.$$

D'après (9 a), p est nul pour $z = 0$, c'est-à-dire pour le lanthane, et pour $z = 2l$, c'est-à-dire pour l'euporium, et passe dans l'intervalle par un maximum. Pour $z > 2l$, cette expression devient imaginaire. Pour cette raison la branche de courbe correspondant à (9 a) s'arrête pour $z = 2l$. D'après (9 b) p s'annule pour $z' = 0$ (cas du lutétium); pour $z' = 2l + 1$ (cas du gadolinium) le second

membre de (9 b) devient égal à $\sqrt{(2l+1)(2l+3)}$, c'est-à-dire à $\sqrt{63}$ pour $l=3$, après avoir pris dans l'intervalle une valeur maximum entre le didyme et l'holmium. Au delà de $z' = 2l+1$ nous avons tracé la courbe en pointillé pour montrer qu'elle cesse d'être valable.

L'accord avec les résultats expérimentaux de Stefan Meyer et de Cabrera est partout satisfaisant, comme l'a montré le travail de Hund, excepté pour le samarium et l'euporium. M. van Vleck exposera de quelle façon ces écarts s'expliquent.

De toute manière le partage de la courbe expérimentale en deux parties correspondant aux deux sous-groupes de Stoner est très caractéristique; il établit sans aucun doute que la théorie spectroscopique atteint l'essentiel en ce qui concerne les terres rares.

4. *Les difficultés dans le groupe de fer. Multiplets larges et multiplets étroits. Influence de la température.* — On pourrait s'attendre à retrouver des résultats analogues dans le groupe du fer (avec $l=2$ au lieu de 3). Le fait qu'il n'en est pas ainsi provient tout d'abord de la différence suivante : les multiplets des terres rares sont des multiplets larges :

$$h \Delta\nu > kT$$

et ceux du groupe de fer, des multiplets étroits :

$$h \Delta\nu < kT \text{ ou } \sim kT.$$

Il en résulte que nous pouvons admettre, dans le cas des terres rares, que le niveau le plus bas du multiplet intervient seul pour le calcul du coefficient d'aimantation, tandis que dans le groupe du fer, plusieurs niveaux ou même tous doivent intervenir dans le calcul.

La distinction entre multiplets larges et étroits fait intervenir la température. Au lieu de $\Delta\nu$ grand ou petit, on peut dire aussi température basse ou élevée.

Laporte et l'auteur ⁽¹⁾ ont cherché à rendre compte, à ce point de vue, des nombres de magnétons dans le groupe du fer.

(1) *Z. Physik*, t. 40, 1926, p. 333.

On peut remarquer tout d'abord que, dans le milieu du groupe, $z = 2l + 1 = 5$ (Fe^{+++} ou Mn^{++}) ou, d'après (7 a) $\mathcal{L}^0 = 0$, il s'agit d'un terme S. La valeur expérimentale et la valeur calculée par la formule (6) $p = 29,5$ sont en bon accord [d'après (7) et (8), j est ici égal à $5/2$, c'est-à-dire correspond à un terme S de sextuplet]. En fait, pour les termes S, la différence disparaît entre les multiplets larges et étroits puisqu'un terme S est toujours simple. Ce résultat conduit à attribuer à la multiplicité de termes les écarts qui apparaissent dans les autres cas du groupe du fer.

Si l'on admet que chaque niveau est représenté par un nombre d'ions proportionnel au facteur de Boltzmann :

$$N_j = (2j + 1) e^{-\frac{h\nu_j}{kT}},$$

où $2j + 1$ est le poids statistique, on obtient au lieu de (5)

$$\chi = \frac{\sum_j N_j j(j+1)g^2}{\sum_j N_j} \frac{\mu_B^2}{3RT}$$

et, par suite, d'après (6),

$$(10) \quad p = 4,97 \sqrt{\frac{\sum N_j j(j+1)g^2}{\sum N_j}}.$$

Ici et dans ce qui suit, la sommation doit s'étendre depuis $j = \mathcal{L} - \mathcal{S}$ jusqu'à $j = \mathcal{L} + \mathcal{S}$. Si l'on divise le numérateur et le dénominateur de la fraction sous le radical par le facteur de Boltzmann correspondant au niveau fondamental et si l'on représente par $\Delta\nu_j$ les différences de fréquence à partir de ce niveau, si l'on mesure en outre pour plus de commodité ces différences en nombre d'ondes par centimètre, qui diffèrent par le facteur c des différences de fréquence, on est conduit à donner par la suite aux N_j la signification

$$(10a) \quad N_j = (2j + 1) e^{-\frac{hc \Delta\nu_j}{kT}}.$$

Pour les multiplets *très larges*, (10) se confond évidemment avec (6) puisque tous les N_j s'annulent sauf celui de l'état fondamental, qui disparaît des deux termes de la fraction. Pour les multiplets *très étroits* on peut, au contraire, supposer toutes les

exponentielles égales à l'unité et l'on obtient

$$(11) \quad P = 4,97 \sqrt{\frac{\sum (2j+1)j(j+1)g^2}{\sum (2j+1)}}.$$

Les deux cas limites (6) et (11) sont représentés dans la figure 1; la signification de la courbe (13) sera indiquée au paragraphe

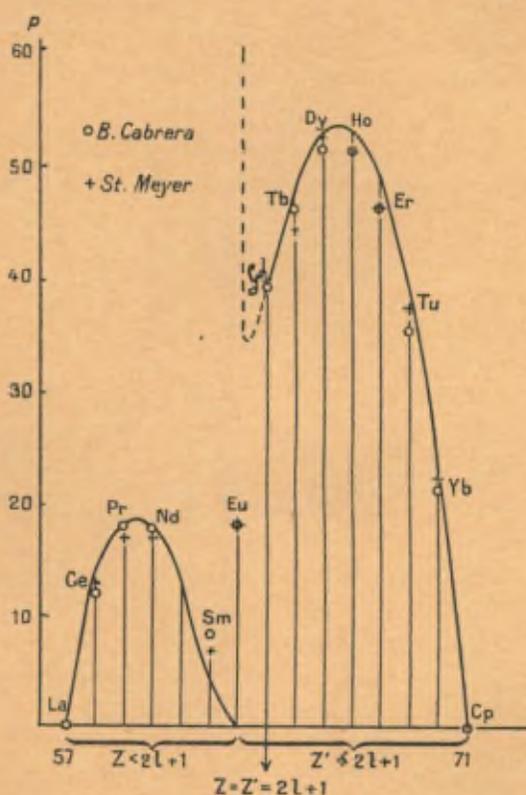


Fig. 1.

suivant. La courbe (6) a la même allure que pour les terres rares et se montre *dissymétrique* par rapport au milieu. La courbe (11) est au contraire *symétrique* parce que la raison qui créait la dissymétrie (terme régulier dans la première moitié et terme inversé dans la seconde) disparaît à cause de la sommation par rapport à j . Par suite de cette symétrie, la courbe (11) se rapproche davan-

tage des résultats expérimentaux, où rien ne subsiste pour le groupe du fer de la décomposition en deux sous-groupes de Stoner, et qui se présentent comme approximativement symétriques par rapport au milieu. Nos considérations font prévoir que les points expérimentaux doivent se placer entre les deux courbes limites (6) et (11). C'est bien le cas pour la première moitié, *mais pas pour la seconde*; ce n'est pas le cas, en particulier, pour Ni^{++} et Cu^{++} .

Un résultat qui apparaît sur notre figure est susceptible de vérification expérimentale. Dans la première moitié du groupe du fer, la constante de Curie ou, ce qui revient au même, la valeur expérimentale de p , doit avoir un coefficient de température positif et, dans la seconde moitié, un coefficient négatif puisque à température élevée on doit se rapprocher de la courbe (11) qui est au-dessus de la courbe (6) dans la première moitié et au-dessous dans la seconde. Toutefois, nous serons conduits au paragraphe suivant, à partir d'autres considérations, à prévoir une variation avec la température qui correspond à un coefficient plus faible et toujours positif.

Pour établir la formule (11) on a admis le « couplage normal » de \mathcal{L} et de \mathcal{S} pour donner j et l'orientation de ce dernier vecteur dans le champ magnétique conformément aux conditions de quantification dans l'espace. Pour les multiplets très étroits, il est naturel d'admettre que le couplage entre \mathcal{L} et \mathcal{S} disparaît et que ces deux vecteurs peuvent s'orienter dans le champ magnétique indépendamment l'un de l'autre. Dans cette dernière hypothèse, on obtient au lieu de (11) la formule plus simple :

$$(11a) \quad p = 4,97 \sqrt{4\mathcal{S}(\mathcal{S}+1) + \mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}$$

qui s'établit de la manière suivante : aux moments de quantité de mouvement \mathcal{S} et \mathcal{L} correspondent respectivement les moments magnétiques

$$\mu_s = 2\mathcal{S}\mu_B \quad \text{et} \quad \mu_l = \mathcal{L}\mu_B.$$

Par projection sur la direction de H, on obtient

$$(12) \quad \mu_H = \mu_s \cos \theta_s + \mu_l \cos \theta_l.$$

Pour le calcul du coefficient d'aimantation, il faudra évaluer,

comme pour (1) et (4),

$$(12 a) \quad \overline{\mu_H^2} = (4 \mathcal{S}^2 \overline{\cos^2 \theta_s} + 4 \mathcal{S} \overline{\cos \theta_s} \mathcal{L} \overline{\cos \theta_l} + \mathcal{L}^2 \overline{\cos^2 \theta_l}) \mu_B^2,$$

mais on a

$$\mathcal{S} \overline{\cos \theta_s} = m_s, \quad \mathcal{L} \overline{\cos \theta_l} = m_l,$$

où les nombres de quanta magnétiques partiels m_s et m_l prennent toutes les valeurs comprises respectivement entre $-\mathcal{S}$ et $+\mathcal{S}$ et entre $-\mathcal{L}$ et $+\mathcal{L}$, avec des différences entières. Il en résulte :

$$(12 b) \quad \overline{\mu_H^2} = \left(4 \sum_{-s}^{+s} \frac{m_s^2}{2\mathcal{S}+1} + \sum_{-l}^{+l} \frac{m_l^2}{2\mathcal{L}+1} \right) \mu_B^2.$$

Nous avons supprimé le troisième terme puisque $\overline{\cos \theta_l}$ et $\overline{\cos \theta_s}$ s'annulent. Comme pour (4), on a

$$\sum_{-s}^{+s} \frac{m_s^2}{2\mathcal{S}+1} = \frac{\mathcal{S}(\mathcal{S}+1)}{3}, \quad \sum_{-l}^{+l} \frac{m_l^2}{2\mathcal{L}+1} = \frac{\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)}{3};$$

d'où

$$\overline{\mu_H^2} = [4\mathcal{S}(\mathcal{S}+1) + 4\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)] \frac{\mu_B^2}{3}.$$

Ceci est équivalent à (11 a) puisque le facteur 3 compense le 3 de la formule de Langevin utilisée pour la définition de p .

Van Vleck a vérifié numériquement que la différence est très faible entre les expressions (11) et (11 a). Nous utiliserons par la suite la même courbe (11) de la figure 2 pour représenter (11 a). Il est remarquable que la mécanique ondulatoire pour les multiplets très étroits conduit directement à la formule (11 a) sans hypothèse particulière sur le couplage entre \mathcal{L} et \mathcal{S} (cf. § 9 ci-après).

Quelque naturelle et nécessaire que soit la distinction entre multiplets larges et étroits, elle ne suffit pas, comme nous venons de le voir, pour écarter les difficultés qui se présentent dans le groupe du fer. Ceci a été confirmé de manière précise par Laporte (1) qui, là où les $\Delta\nu$ des ions ne sont pas connus expérimentalement, les a calculés par les formules passablement sûres des doublets de relativité (en admettant des valeurs convenables

(1) *Z. Physik*, t. 47, 1928, p. 761.

pour les effets d'écran). Les valeurs ainsi obtenues pour les nombres de magnétons se trouvent au-dessous des nombres expérimentaux dans la première moitié du groupe du fer et au-dessus dans la seconde. Il est également surprenant que la loi du déplacement de Kossel ne se retrouve pas dans le résultat de ces calculs : les nombres de magnétons des ions trivalents sont un peu

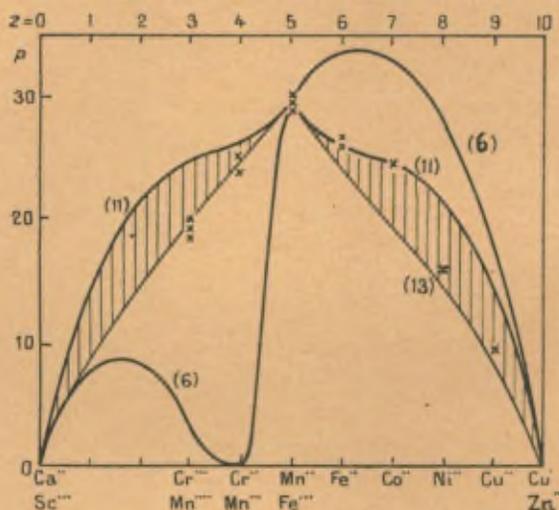


Fig. 3.

inférieurs à ceux des ions divalents pour le même nombre d'électrons, tandis qu'ils devraient coïncider d'après la loi de Kossel.

Il est naturellement hasardeux d'utiliser dans le cas des solutions ou des cristaux les $\Delta\nu$ calculés pour les ions à l'état gazeux. Joos⁽¹⁾ a insisté sur le fait que la coloration des solutions du groupe du fer, associée initialement par Ladenburg aux propriétés paramagnétiques des ions, ne peut pas être admise pour les ions à l'état gazeux. En effet, les spectres d'étincelle correspondants ne présentent aucune raie d'absorption dans le spectre visible; les longueurs d'onde des raies observées sont toutes inférieures à 1700 Å. Joos en conclut que la coloration doit être due à la formation d'ions complexes où interviennent des liaisons très

(1) *Ann. der Phys.*, t. 81, 1926, p. 1076.

labiles. Nous n'irons cependant pas jusqu'à conclure que les propriétés paramagnétiques doivent être attribuées à des complexes et non aux ions eux-mêmes.

5. *Influences extérieures fortes ou faibles.* — A côté de la distinction entre multiplets larges et étroits, M. Stoner ⁽¹⁾ et M^{lle} Brunetti ⁽²⁾ introduisent celle des multiplets faiblement et fortement perturbés. Les niveaux d'énergie des terres rares sont non seulement *largement séparés*, mais encore *faiblement perturbés*, puisque leurs électrons magnétiquement actifs appartiennent au groupe N et sont protégés contre les actions extérieures par la couche complète et magnétiquement inactive des huit électrons du groupe O. Il en est autrement pour le groupe du fer où les électrons magnétiquement actifs appartiennent à la couche M et où les deux électrons du groupe N qui apparaissent à partir du calcium sont absents dans les ions des éléments suivants. On doit prévoir ici une influence importante des conditions extérieures sur les électrons magnétiquement actifs.

Stoner admet que cette influence s'exerce essentiellement par l'intermédiaire du nombre quantique de circulation l à l'exclusion du nombre quantique de pivotement s et qu'elle se traduit par une diminution de l . Il suppose par suite, dans l'équation (11 a) qui, comme nous l'avons dit, diffère très peu de (11), que le maximum d'influence extérieure conduit à prendre l égal à 0. Alors que la relation (11 a) doit subsister pour les multiplets *faiblement séparés* et *faiblement perturbés*, elle doit être remplacée pour les multiplets *faiblement séparés* et *fortement perturbés* par

$$(13) \quad p = 4,97 \sqrt{4s(s+1)}.$$

Les équations (7) et (7 b) donnent alors respectivement dans la première et dans la seconde moitié de la période :

$$(13 a) \quad \begin{cases} p = 4,97 \sqrt{s(s+2)} & \text{pour } s < 2l+1, \\ p = 4,97 \sqrt{s'(s'+2)} & \text{pour } s' < 2l+1. \end{cases}$$

⁽¹⁾ *Phil. Mag.*, t. 8, 1929, p. 250.

⁽²⁾ *Rendic. Acc.-Linc.*, t. 9, 1929, p. 754.

La courbe limite ainsi obtenue est, comme la précédente (11), symétrique par rapport au milieu. La région comprise entre elle et (11) a été hachurée sur la figure 2. Les points expérimentaux doivent se trouver dans ce domaine plus ou moins haut suivant l'importance de la perturbation extérieure et, dans le cas du groupe du fer, plus près de (13) que de (11) puisqu'il y a lieu d'y admettre une forte perturbation. Cela semble en effet confirmé par la figure 2. De plus, Stoner montre par un raisonnement simple que les résultats doivent s'approcher de (13) aux basses températures et de (11) aux températures élevées. L'influence de la température doit être ainsi plus faible qu'il n'était prévu par les considérations du paragraphe précédent et le coefficient de température doit être positif dans les deux moitiés du groupe du fer. Les équations (11) et (13) doivent naturellement coïncider pour le milieu et pour les extrémités du groupe puisqu'on y a un terme S pour lequel l est égal à 0.

La courbe (13) est à peu près rectiligne parce que dans (13 a) le z peut être négligé devant les valeurs de z ou de z' . Ceci explique les différences entières signalées autrefois par l'auteur de ce rapport entre les nombres de magnétons des ions de divers ordres d'un même élément ⁽¹⁾. Le contenu de la formule (13) peut aussi s'exprimer de la manière suivante : les nombres de magnétons, dans le cas de fortes perturbations externes, sont les mêmes que si l'état de l'atome correspondait toujours à un terme S.

Les considérations de Stoner s'appliquent aussi au cas des solutions. Celui des cristaux a été étudié par H. Bethe ⁽²⁾. Il trouve aussi que l'action mutuelle des atomes voisins dans le réseau cristallin influe davantage sur les moments de circulation, pour les adapter au réseau, que sur les moments de rotation. Ceci est confirmé par l'aspect du phénomène de Zeeman (J. Becquerel).

Les travaux de D. M. Bose ⁽³⁾ aboutissent au même résultat que ceux de Stoner et confirment l'hypothèse d'une action

⁽¹⁾ *Z. Physik*, t. 19, 1923, p. 221.

⁽²⁾ *Ann. der Phys.*, t. 43, 1929, p. 133.

⁽³⁾ *Z. Physik*, t. 43, 1927, p. 864, et *Congrès de Côme*, 1927.

mutuelle importante des atomes à des températures même peu élevées. Bose peut, au moyen des formules (13) et (13 a), interpréter de manière assez satisfaisante les faits expérimentaux dans le groupe du fer.

6. *Extension au cas des molécules diatomiques.* — Les formules utilisées dans ce paragraphe ont été déduites par J. H. Van Vleck ⁽¹⁾ grâce aux nouvelles méthodes de la dynamique des quanta. Nous les traduirons dans le langage de l'ancienne théorie.

Nous devons supposer que le moment de circulation \mathcal{L} est lié aux atomes qui composent la molécule et par conséquent à l'axe de figure de celle-ci (ligne joignant les deux noyaux) et qu'il effectue autour de cette ligne un rapide mouvement de précession, par une sorte d'effet Stark, sous l'action du champ électrique qui maintient l'unité de la molécule. La composante de \mathcal{L} perpendiculaire à l'axe de figure est par conséquent variable en direction et seule la composante dans la direction de cet axe est fixe et quantifiée; nous la désignerons par λ . La valeur de λ détermine le caractère du terme: $\lambda = 0$, terme S; $\lambda = 1$, terme P, etc.

Au contraire, le moment de pivotement \mathcal{S} , peu influencé par le champ électrique intérieur à la molécule, s'oriente dans l'espace de telle manière que non seulement \mathcal{S} , mais aussi sa composante σ dans la direction de l'axe de figure soient quantifiées, \mathcal{S} et σ étant en même temps des entiers ou des entiers plus un demi. Il y a $2\mathcal{S} + 1$ orientations de \mathcal{S} par rapport à l'axe de figure, caractérisées par les valeurs de σ :

$$\sigma = \mathcal{S}, \mathcal{S} - 1, \dots, -\mathcal{S}.$$

C'est donc la valeur de \mathcal{S} qui détermine la multiplicité du terme: $\mathcal{S} = 0$, singulet; $\mathcal{S} = \frac{1}{2}$, doublet; $\mathcal{S} = 1$, triplet; etc.

Les valeurs entières de \mathcal{S} donnent des multiplicités impaires et les valeurs entières plus un demi des multiplicités paires. Comme pour les atomes, le nombre total des électrons dans la molécule détermine le caractère de \mathcal{S} et par conséquent la parité de la multiplicité: nombre pair d'électrons, multiplicité impaire et inversement.

(1) *Phys. Rev.*, t. 29, 1927, p. 727; t. 30, 1927, p. 31; t. 31, 1928, p. 587.

Le moment de quantité de mouvement total de la molécule se compose à partir de S , λ et du moment de rotation de la molécule, dirigé perpendiculairement à l'axe de figure. Ce dernier moment, même pour les faibles vitesses angulaires, est grand en raison du grand moment d'inertie moléculaire. Le moment résultant, et non sa composante perpendiculaire à l'axe de figure, est quantifié; son nombre quantique varie de l'une à l'autre des raies qui composent une bande du spectre de la molécule.

Un multiplet correspond à une valeur constante de λ associée aux diverses orientations de S par rapport à l'axe de figure, c'est-à-dire aux diverses valeurs de σ . La structure du multiplet se reproduit pour les diverses raies d'une même bande de rotation ⁽¹⁾. Nous avons ici encore à distinguer entre les multiplets larges et étroits.

Dans le cas d'un multiplet large, le niveau le plus bas intervient seul au point de vue magnétique. Il correspond à $\sigma = \mp S$ suivant qu'il s'agit d'un multiplet régulier ou inversé. Dans les deux cas S est dirigé suivant l'axe de figure, en sens inverse de λ ou dans le même sens, respectivement. Le moment magnétique a cette même direction et prend la valeur :

$$(14) \quad \mu = (2\sigma + \lambda) \frac{e}{m} \frac{h}{4\pi}.$$

Comme l'axe de figure ne s'oriente pas magnétiquement à cause de la grande valeur du moment d'inertie moléculaire, mais peut prendre avec une égale probabilité toutes les directions par rapport à celle du champ magnétique, on a $\overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3}$ et la formule de Langevin s'applique exactement. Il en résulte pour le nombre de magnétons de Weiss des valeurs qui correspondent à des nombres entiers de magnétons de Bohr :

$$(14 a) \quad p = 4,97(2\sigma + \lambda).$$

⁽¹⁾ Ceci est exact de manière générale, avec des écarts systématiques d'une raie à l'autre d'une bande, en passant du cas (a) de Hund pour les petits nombres de quanta de rotation au cas (b) des grands nombres de quanta. Nous ferons abstraction dans ce qui suit du changement correspondant des conditions du couplage dont une théorie complète devrait tenir compte.

Comme application, considérons le cas de la molécule NO. Le nombre total d'électrons est $7 + 8 = 15$, c'est-à-dire impair. L'état fondamental est un terme 2P avec $\Delta\nu = 121 \text{ cm}^{-1}$ entre les deux composantes du doublet qui est ici régulier : le niveau ${}^2P_{\frac{1}{2}}$, avec $\sigma = -\frac{1}{2}$, $\lambda = 1$, est plus bas que le niveau ${}^2P_{\frac{3}{2}}$ avec $\sigma = \frac{1}{2}$, $\lambda = 1$. Pour les températures très basses, telles que $kT \ll hc \ 121$, le doublet peut être considéré comme large. L'application de la formule (14) donne alors $2\sigma + \lambda = 0$ et $p = 0$. NO doit par conséquent, aux basses températures, tendre vers l'état diamagnétique.

Pour un multiplet étroit, nous devons tenir compte de tous les niveaux, qui, pour une même valeur de σ , correspondent à toutes les valeurs de λ . Nous devons procéder ici comme dans le cas de la formule (12), avec cette différence qu'au lieu d'orientations par rapport au champ magnétique, il s'agit ici d'orientations par rapport à l'axe de figure. Nous écrivons par analogie avec (12) :

$$(15) \quad \mu_F = (2S \cos \theta_s + \lambda) \mu_B,$$

où θ_s représente l'angle de S avec l'axe de figure, λ étant dirigé suivant cet axe. D'où

$$(15 a) \quad \overline{\mu_F^2} = (4S^2 \overline{\cos^2 \theta_s} + 4S \overline{\cos \theta_s} \lambda + \lambda^2) \mu_B^2.$$

Comme le deuxième terme du second membre s'annule et que $S \cos \theta_s$ est égal à σ , on a

$$(15 b) \quad \overline{\mu_F^2} = \left(4 \sum_{-\sigma}^{+\sigma} \frac{\sigma^2}{2S + 1} + \lambda^2 \right) \mu_B^2 = \left[\frac{4s(s+1)}{3} + \lambda^2 \right] \mu_B^2.$$

À côté de la composante σ suivant l'axe de figure, il est nécessaire de faire intervenir la composante S_n perpendiculaire à cet axe, dont l'effet n'est pas détruit par une précession rapide comme pour la composante analogue de L^2 . Si θ' est l'angle entre S_n et la direction du champ magnétique et θ l'angle entre l'axe de figure et cette même direction du champ, on a

$$\mu_H = 2S_n \cos \theta' + \mu_F \cos \theta,$$

d'où

$$(15 c) \quad \overline{\mu_{\parallel}^2} = \frac{1}{3} (4 S \overline{\mu_{\parallel}^2} + \overline{\mu_{\perp}^2}).$$

Le facteur $1/3$ est dû à ce que la direction de l'axe de figure aussi bien que sa normale S_n peuvent prendre indifféremment toutes les orientations dans l'espace. On a, de plus,

$$S_n^2 = |S|^2 - \sigma^2, \quad \overline{S_n^2} = |S|^2 - \overline{\sigma^2}.$$

$\overline{\sigma^2}$ est égal, comme dans (15 b), à $\frac{\mathfrak{S}(\mathfrak{S}+1)}{3}$. Pour la grandeur S^2 nous devons admettre, en utilisant un résultat de la dynamique des quanta, $|S|^2 = \mathfrak{S}(\mathfrak{S}+1)$. Par suite,

$$\overline{S_n^2} = \mathfrak{S}(\mathfrak{S}+1) - \frac{\mathfrak{S}(\mathfrak{S}+1)}{3} = \frac{2}{3} \mathfrak{S}(\mathfrak{S}+1).$$

En introduisant ce résultat ainsi que (15 b) dans (15 c), on obtient

$$(16) \quad \overline{\mu_{\parallel}^2} = \frac{1}{3} [4 \mathfrak{S}(\mathfrak{S}+1) + \lambda^2] \mu_{\parallel}^2.$$

La transformation en magnétons de Weiss donne la formule, analogue à (11 a) :

$$(16 a) \quad p = 4,97 \sqrt{4 \mathfrak{S}(\mathfrak{S}+1) + \lambda^2}.$$

La différence avec (11 a) tient à ce que \mathcal{L} figure maintenant par sa composante quantifiée λ au lieu de figurer par sa « valeur absolue » $\mathcal{L}(\mathcal{L}+1)$.

Dans le cas de NO, la formule (16 a) donne comme valeur limite pour les températures élevées telles que $kT \gg hc\Delta\nu$, où les deux niveaux du doublet sont représentés proportionnellement à leurs poids statistiques :

$$p = 2,4,97.$$

NO ne doit par conséquent pas suivre la loi de Curie; son nombre de magnétons doit augmenter depuis 0 pour $T = 0$ jusqu'à environ 10 pour $T = \infty$. La valeur, calculée par Pauli, du paragraphe 1, $p = 8,6$ pour $k = 1$, n'est à peu près conforme à l'expérience que pour la température ordinaire et ne se confirme pas de manière générale.

Le cas de O_2 fournit un autre exemple. Le terme fondamental

est un terme 3S de triplet étroit ⁽¹⁾ ($L^2=0, \lambda=0, S=1, \sigma=\pm 1$ ou 0 , d'où trois niveaux). La formule (16 a) est ici valable jusqu'aux plus basses températures et donne

$$p = 4,97 \cdot 2 \sqrt{2}, \quad p = 14,0,$$

en accord complet avec l'expérience et avec l'exacte validité de la loi de Curie. La formule (6), pour un terme 3S d'atome, donne le même résultat, ce qui tient à ce que pour un terme S , L^2 et λ s'annulent.

Dans le cas de NO, van Vleck a calculé une formule générale applicable aux températures intermédiaires, qui s'écrit avec nos notations :

$$(16 b) \quad p = 4,97 \cdot 2 \sqrt{\frac{1 - e^{-x} + x e^{-x}}{x(1 + e^{-x})}},$$

où

$$x = \frac{hc \Delta\nu}{kT} \quad \text{et} \quad \Delta\nu = 121 \text{ cm}^{-1}.$$

Cette formule représente l'analogie de notre équation (10), complétée par application de la nouvelle dynamique des quanta au cas particulier de NO.

On en déduit les valeurs limites obtenues plus haut :

$$\begin{array}{lll} \text{Pour } T = 0 \dots\dots\dots & x = \infty & p = 0 \\ \text{Pour } T = \infty \dots\dots\dots & x = 0 & p \sim 10 \end{array}$$

Pour quelques températures intermédiaires, on a obtenu des résultats expérimentaux ⁽²⁾ en très bon accord avec la formule (16 b).

⁽¹⁾ R. S. MULLIKEN, *Phys. Rev.*, t. 32, 1928, p. 880. Il est remarquable que le caractère de ce terme avait été prévu magnétiquement par Van Vleck en s'appuyant sur la relation (16).

⁽²⁾ BITTER, *Proc. Nat. Ac. of Sciences*, t. 15, 1929, p. 368; AHARONI et SCHERRER, *Z. Physik*, t. 58, 1929, p. 749.

DEUXIÈME PARTIE.

INTRODUCTION DE LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE.

Dans cette partie, nous avons essentiellement à suivre l'important travail déjà cité de van Vleck. Il part d'une équation de propagation d'ondes dans laquelle figurent les trois angles d'Euler liés à l'électron tournant. Ceci n'est pas très satisfaisant (« *too generous* » selon Darwin), puisque parmi les ∞^3 combinaisons possibles des variables, on n'en conserve ultérieurement que deux. Nous modifierons pour cette raison les calculs de van Vleck en utilisant la méthode de Dirac. Notre intention était tout d'abord de substituer la méthode de Pauli à celle de Dirac, mais il est apparu très vite que la théorie exacte de Dirac conduisait à des calculs plus simples que l'approximation de Pauli. On a dû se limiter au cas d'un seul électron, c'est-à-dire à l'étude de l'atome d'hydrogène ou, à la rigueur, d'un atome alcalin. L'extension aux systèmes de plusieurs électrons ne peut venir qu'ensuite et seulement de manière approximative. Remarquons encore que, comme l'a montré F. Sauter ⁽¹⁾, nous n'aurons pas besoin d'introduire explicitement les matrices de Dirac, mais seulement des opérateurs α_k définis par leurs règles de commutation.

7. *La perturbation magnétique d'après l'équation de Dirac.* — Nous écrirons l'équation de Dirac sous la forme :

$$(17) \quad \Lambda u = 0, \quad \text{où } \Lambda = \sum_1^4 \alpha_k \left(\frac{\partial}{\partial x_k} + i\Phi_k \right) + B \text{ avec } \Phi_k = \frac{2\pi}{hc} (\bar{A}, iV).$$

⁽¹⁾ *Z. Physik*, 1930, t. 63, p. 803; t. 64, p. 295. Cf. aussi G. TEMPLE, *Proc. Roy. Soc.*, t. 127, 1930, p. 339. Je remercie M. Sauter bien vivement pour son aide au cours des calculs, et surtout M. C. Bechert pour sa collaboration à l'étude des travaux de van Vleck et à leur interprétation en mécanique ondulatoire. Ce qui est nouveau dans l'exposé donné est dû principalement à M. Bechert.

V représente le potentiel scalaire et A le potentiel vecteur, ce qui correspond, dans le cas d'un champ magnétique uniforme H suivant l'axe des z, aux composantes

$$\vec{A} = \left(-\frac{yH}{2}, \frac{xH}{2}, 0 \right).$$

B est la constante habituelle :

$$B = \frac{2\pi}{hc} m_0 c^2.$$

Nous ne supposons rien d'autre sur les opérateurs α que les règles de commutation :

$$\alpha_i \alpha_k + \alpha_k \alpha_i = 3 \delta_{ik}$$

avec la signification ordinaire de δ_{ik} .

Nous mettrons la solution de l'équation (17) sous la forme

$$u = \Psi e^{i\Omega t}$$

et nous développerons les diverses grandeurs suivant les puissances de H :

$$\begin{aligned} \Psi &= \psi + H\varphi + H^2\chi + \dots, \\ \Omega &= \omega + H\eta + H^2\delta + \dots, \\ \Lambda &= L + H \left(\sum_1^3 \alpha_k \nu_k + \alpha_3 \frac{\eta_1}{c} \right) + H^2 \alpha_4 \frac{\delta}{c}, \end{aligned}$$

avec, à cause de $x_4 = ict$,

$$\begin{aligned} L &= \sum_1^3 \alpha_k \frac{\partial}{\partial x_k} + \alpha_3 \left(\frac{\omega}{c} + i\Phi_3 \right) + B, \\ \nu_1 &= -\frac{2\pi i}{hc} \frac{y}{2}, \quad \nu_2 = +\frac{2\pi i}{hc} \frac{x}{2}. \end{aligned}$$

La condition $\Lambda u = 0$ exige, si l'on néglige les puissances supérieures à H^2 ,

$$\begin{aligned} 0 &= L(\psi + H\varphi + H^2\chi) + H \sum_1^3 \alpha_k \nu_k (\psi + H\varphi) \\ &\quad + H \alpha_4 \frac{\eta_1}{c} (\psi + H\varphi) + H^2 \alpha_4 \frac{\delta}{c} \varphi \end{aligned}$$

et par conséquent, aux ordres d'approximation 0, 1 et 3 :

$$(17 a) \quad L(\psi) = 0,$$

$$(17 b) \quad L(\bar{\varphi}) + \left(s + x_1 \frac{\eta}{c}\right) \bar{\psi} = 0,$$

$$(17 c) \quad L(\chi) + x_1 \frac{\delta}{c} \psi + \left(s + x_1 \frac{\eta}{c}\right) \bar{\varphi} = 0.$$

La « fonction perturbatrice » est représentée ici par

$$(17 d) \quad s = \frac{i\pi e}{hc} (x_2 x - x_1 y).$$

Pour calculer tout d'abord η , nous introduirons l'opérateur différentiel $M(v)$ adjoint à $\Lambda(u)$ et défini par

$$(18) \quad v \Lambda(u) - M(v)u = \sum_1^4 \frac{d}{dx_k} v x_k u.$$

On en déduit

$$(18 a) \quad M(v) = \sum_1^4 \left(-\frac{\partial v}{\partial x_k} x_k + i v x_k \Phi_k \right) + v B.$$

Si l'on fait

$$H = 0, \quad u = \psi e^{i\omega t}, \quad v = \bar{\psi} e^{i\omega' t},$$

où $\bar{\psi}$ ne représente pas, en général, l'imaginaire conjuguée de ψ , et si l'on pose, par analogie avec (17 a),

$$(18 b) \quad M(\bar{\psi}) = \sum_1^4 \left(-\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_k} x_k \right) + \bar{\psi} x_1 \left(\frac{\omega'}{c} + i \Phi_1 \right) + B \bar{\psi} = 0,$$

il résulte de (18)

$$(18 c) \quad \bar{\psi} L(\psi) - M(\bar{\psi}) \psi = \sum_1^3 \frac{d}{dx_k} \bar{\psi} x_k \psi + \frac{\omega - \omega'}{c} \bar{\psi} x_1 \psi.$$

Si l'on tient compte de $L(\psi) = 0$, $M(\bar{\psi}) = 0$ et si l'on intègre dans le domaine x_1, x_2, x_3 depuis $-\infty$ jusqu'à $+\infty$, on obtient

$$\frac{\omega - \omega'}{c} \int \bar{\psi} x_1 \psi d\tau = 0.$$

Il en résulte, pour $\omega' \neq \omega$, la condition d'orthogonalité

$$(18 d) \quad \int \bar{\psi} x_1 \psi d\tau = 0.$$

Pour $\omega' = \omega$, on peut introduire la condition de normalisation ⁽¹⁾

$$(18\ e) \quad \int \bar{\psi} \alpha_i \psi \, d\tau = 1.$$

Si l'on remplace dans (18 e) ψ par φ , $L(\varphi)$ étant différent de 0 en général, et si l'on y suppose $\omega' = \omega$ en conservant $M(\bar{\psi}) = 0$, on obtient par intégration

$$(18\ f) \quad \int \bar{\psi} L(\varphi) \, d\tau = 0.$$

On déduit de (17 b), en tenant compte de (18 e) et de (18 f),

$$(19) \quad \frac{\eta}{c} = - \int \bar{\psi} s \psi \, d\tau.$$

La perturbation de l'énergie au premier ordre η (plus exactement la perturbation de la fréquence) s'obtient donc ici encore comme moyenne ondulatoire de la fonction perturbatrice.

Si l'on remplace maintenant dans (18 e) ψ par χ , on obtient, de manière analogue à (18 f),

$$\int \bar{\psi} L(\chi) \, d\tau = 0$$

et l'on en déduit, d'après (17 c), la perturbation de l'énergie au second ordre :

$$(19\ a) \quad \frac{\delta}{c} = - \int \bar{\psi} \left(s + \alpha_i \frac{\eta}{c} \right) \varphi \, d\tau.$$

Si l'on distingue par l'indice k l'état initial non perturbé ψ , $\bar{\psi}$, ω des autres états non perturbés possibles ψ_l , $\bar{\psi}_l$, ω_l , on peut introduire le développement

$$\left(s + \alpha_i \frac{\eta}{c} \right) \psi_k = \sum \alpha_i \alpha_l \psi_l,$$

(1) Le premier membre de (18 e) n'est pas un nombre pur, mais dépend des opérateurs α . Par conséquent le 1 du second membre représente le produit de l'unité par l'opérateur du premier membre. Nous n'écrivons pas cet « opérateur de normalisation » dans ce qui suit puisqu'il figurerait en facteur dans les deux membres des équations telles que (19), (19 a), (19 b) dans lesquelles on aura fait usage de la condition de normalisation. Pour plus de détails, voir le second mémoire cité de Sauter.

où

$$(19 b) \quad a_l = \int \bar{\Psi}_l \left(s + x_1 \frac{\eta}{c} \right) \psi_k d\tau$$

et, en particulier, $a_k = 0$, en vertu de (19).

On déduit alors de (17 b) comme d'ordinaire

$$\bar{\eta} = \sum_l' \frac{c}{\omega_l - \omega_k} a_l \psi_l \quad \text{pour } l \neq k.$$

La substitution de ce résultat dans (19 a) donne, puisque le terme en η disparaît à cause de (18 b),

$$(19 c) \quad \frac{\delta}{c} = \sum_l' \frac{c a_l}{\omega_k - \omega_l} \int \bar{\Psi}_k s \psi_l d\tau.$$

En posant

$$(19 d) \quad \begin{cases} M_{lk} = \int \bar{\Psi}_l s \psi_k d\tau, \\ M_{kl} = \int \bar{\Psi}_k s \psi_l d\tau, \\ M_{kk} = \int \bar{\Psi}_k s \psi_k d\tau, \end{cases}$$

c'est-à-dire en introduisant les éléments de la matrice qui correspond à la fonction perturbatrice, on obtient, en tenant compte de la condition d'orthogonalité (18 d) et de (19 b),

$$a_l = M_{lk} \quad \text{pour } l \neq k$$

et, d'après (19) et (19 c),

$$(20) \quad \eta_1 = -c M_{kk}, \quad \delta = \sum_l' \frac{c_2}{\omega_k - \omega_l} M_{lk} M_{kl}.$$

8. *Expression générale du coefficient d'aimantation. Partie paramagnétique et partie diamagnétique.* — Soient E l'énergie perturbée, E_k l'énergie non perturbée :

$$E = \frac{h}{2\pi} \Omega, \quad E_k = \frac{h}{2\pi} \omega,$$

on a, en raison de l'expression admise pour Ω ,

$$(21) \quad E = E_k + \frac{h}{2\pi} (H \eta_1 + H^2 \delta).$$

Le moment magnétique de l'atome dans la direction de H est défini par

$$\mu_H = - \frac{\partial E}{\partial H} = - \frac{h}{2\pi} (\gamma + 2H\delta).$$

Il en résulte, en vertu de (19 d),

$$(21 a) \quad \mu_H = \frac{hc}{2\pi} \left(M_{kk} - 2cH \sum_l \frac{M_{lk}M_{kl}}{\omega_k - \omega_l} \right).$$

Les calculs précédents ont été développés dans l'hypothèse d'un système non dégénéré. Même lorsqu'on envisage l'atome d'hydrogène au point de vue relativiste, la dégénérescence subsiste par suite de la coïncidence des niveaux correspondant au nombre magnétique m et à la paire des nombres (l, j) , $(l+1, j)$. Nous devons, en principe, supposer cette dégénérescence écartée par l'introduction d'un faible champ magnétique H_0 et d'un potentiel V différent de celui de Coulomb. Dans le système non dégénéré ainsi obtenu, chaque terme, caractérisé jusqu'ici par le seul indice k ou l , exige pour sa définition l'emploi des quatre nombres quantiques n, l, j, m .

Ce que nous devons entendre par terme fondamental dépend de la structure du multiplet. Comme précédemment, nous distinguerons deux cas :

A, multiplet large : n, l, j sont fixes, m variable;

B, multiplet étroit : n, l sont fixes, j, m variables.

Pour traiter tout d'abord les deux cas simultanément, nous désignerons par \sum_j une sommation relative à m seul dans le cas A, et dans le cas B, une sommation double par rapport à m et j . Dans ces conditions, on obtient le moment magnétique χH de l'atome-gramme par sommation du moment magnétique μ_H pour tous les niveaux du « terme fondamental » et l'on a, si N représente le nombre d'Avogadro,

$$(21 b) \quad \chi H = N \frac{\sum_j \mu_H e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum_j e^{-\frac{E}{kT}}}.$$

D'après (21) et (21 a), E et μ_H dépendent de H. Le numérateur de la fraction devient, si l'on néglige les termes en H^2 ,

$$\frac{hc}{2\pi} \sum_f \left[M_{kk} e^{-\frac{E_k}{kT}} \left(1 - \frac{h}{2\pi} \frac{\gamma H}{kT} + \dots \right) - 2cH \sum_l' \frac{M_{lk} M_{kl}}{\omega_k - \omega_l} e^{-\frac{E_k}{kT}} (1 - \dots) \right]$$

ou, en tenant compte de (30),

$$(21c) \quad \frac{hc}{2\pi} \sum_f M_{kk} e^{-\frac{E_k}{kT}} + \left(\frac{hc}{2\pi} \right)^2 \frac{H}{kT} \sum_f M_{kk}^2 e^{-\frac{E_k}{kT}} \\ - \frac{2hc^2}{2\pi} H \sum_f \sum_l' \frac{M_{lk} M_{kl}}{\omega_k - \omega_l} e^{-\frac{E_k}{kT}}.$$

Le premier terme, indépendant de H, doit s'annuler puisque la substance n'a pas d'aimantation rémanente. Dans le troisième terme figurent des éléments que nous devons joindre au second terme : ce sont ceux qui dépendent exclusivement du terme fondamental, c'est-à-dire ceux pour lesquels l correspond à un niveau de ce terme fondamental. La sommation Σ' exclut seulement le niveau $l = k$ du terme fondamental, et l'on doit ensuite faire varier k pour la sommation \sum_f .

Associons, dans le troisième terme, les éléments de la double sommation par couples de la forme

$$k = 1, \quad l = 2 \quad \text{et} \quad k = 2, \quad l = 1;$$

la somme des éléments d'un semblable couple a pour valeur, les M étant commutables,

$$(22) \quad \frac{M_{12} M_{21}}{\omega_1 - \omega_2} e^{-\frac{E_1}{kT}} + \frac{M_{21} M_{12}}{\omega_2 - \omega_1} e^{-\frac{E_2}{kT}} = \frac{M_{12} M_{21}}{\omega_1 - \omega_2} \left(e^{-\frac{E_1}{kT}} - e^{-\frac{E_2}{kT}} \right).$$

A l'intérieur du terme fondamental, les dénominateurs $\omega_1 - \omega_2$ sont petits; on peut les faire disparaître par développement en série :

$$e^{-\frac{E_2}{kT}} = e^{-\frac{E_1}{kT}} \left[1 + \frac{E_1 - E_2}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{E_1 - E_2}{kT} \right)^2 + \dots \right],$$

d'où

$$\begin{aligned} e^{-\frac{E_1}{kT}} - e^{-\frac{E_2}{kT}} &= -\frac{E_1 - E_2}{kT} \left(1 + \frac{E_1 - E_2}{2kT} \right) e^{-\frac{E_1}{kT}} \\ &\approx -\frac{E_1 - E_2}{2kT} \left(e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}} \right) \\ &= -\frac{h}{2\pi} \frac{\omega_1 - \omega_2}{2kT} \left(e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}} \right), \end{aligned}$$

et par conséquent (22) peut être écrit sous la forme

$$-\frac{h}{2\pi} \sum_{\substack{k=1, l=2 \\ k=2, l=1}} \frac{M_{lk} M_{kl}}{2kT} e^{-\frac{E_1}{kT}}.$$

L'ensemble de tous les éléments de notre troisième terme de (21 c) qui concernent exclusivement le terme fondamental se présente sous la forme suivante, où nous rétablissons les indices k et l toujours différents l'un de l'autre et où chaque combinaison k, l ne doit figurer qu'une fois

$$(22 a) \quad 2 \left(\frac{hc}{2\pi} \right)^2 \frac{H}{kT} \sum_k \sum_l M_{lk} M_{kl} e^{-\frac{E_k}{kT}}.$$

Cette expression se combine avec le second terme de (21 c) sous la forme

$$(22 b) \quad \left(\frac{hc}{2\pi} \right)^2 \frac{H}{kT} \sum_f \sum_f M_{lk} M_{kl} e^{-\frac{E_k}{kT}},$$

où les sommations doivent être étendues sans restriction à tous les indices du terme fondamental, les carrés dans la double somme correspondant au second terme de (21 c) et les doubles produits à (22 a).

Le numérateur de la fraction dans (21 b) contenant H en facteur, on peut, aux termes en H^2 près, remplacer le dénominateur par

$$\sum_f e^{-\frac{E_k}{kT}}.$$

En supprimant le facteur H dans les deux membres de (21 b), on obtient comme conséquence des transformations précédentes :

$$\chi = \chi_{\text{par}} + \chi_{\text{dia}}$$

avec

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} \chi_{\text{par}} &= \left(\frac{hc}{2\pi} \right)^2 \frac{N}{kT} \sum_f^k \sum_f^l M_{lk} M_{kl} \frac{e^{-\frac{E_k}{kT}}}{\sum_f e^{-\frac{E_k}{kT}}}, \\ \chi_{\text{dia}} &= - \frac{hc^2}{\pi} N \sum_f^k \sum_f^l \frac{M_{lk} M_{kl}}{\omega_k - \omega_l} \frac{e^{-\frac{E_k}{kT}}}{\sum_f e^{-\frac{E_k}{kT}}}. \end{aligned} \right.$$

Dans la partie diamagnétique ⁽¹⁾, le deuxième signe de sommation Σ' ne concerne que les niveaux n'appartenant pas au terme fondamental. Les $\omega_k - \omega_l$ n'y sont plus à traiter comme de petites quantités par rapport à kT . On y peut par conséquent, dans les exponentielles, remplacer les E_k , qui concernent tous des niveaux du terme fondamental, par un niveau moyen de ce terme fondamental. L'exponentielle correspondante disparaît des deux termes de la fraction et il reste au dénominateur le poids quantique du terme fondamental. La partie diamagnétique se montre ainsi indépendante de la température en première approximation.

9. *Le terme paramagnétique dans le cas d'un multiplet large.* —

Dans le cas A d'un multiplet large, la sommation \sum_j ne concerne que la variable m ; j reste fixe et correspond au niveau le plus bas du multiplet. E_k ne dépend pas de m et par conséquent le facteur exponentiel disparaît ici aussi des deux termes de la fraction en laissant seulement au dénominateur le poids quantique $2j + 1$, nombre des orientations possibles à ce niveau dans le champ magnétique. Pour k et l on peut écrire m et m' et pour M_{kl} et M_{lk} , respectivement $M(m, m')$ et $M(m', m)$. Il en résulte

$$(24) \quad \chi_{\text{par}} = \left(\frac{hc}{2\pi} \right)^2 \frac{N}{kT} \sum_m \sum_{m'} \frac{M(m, m') M(m', m)}{2j + 1}.$$

Nous démontrerons, dans une note finale, que

$$(25) \quad M(m, m') = 0, \quad \text{excepté pour } m = m'.$$

⁽¹⁾ La séparation en une partie paramagnétique et une partie diamagnétique est faite en tenant compte uniquement de l'influence de la température. Il n'en résulte pas que χ_{dia} ne puisse contenir des termes positifs. Pour de plus amples détails, voir le rapport de M. van Vleck.

La somme double de (24) se réduit par suite à une somme simple :

$$(26) \quad \chi_{\text{par}} = \left(\frac{hc}{2\pi}\right)^2 \frac{N}{kT} \sum_m \frac{M^2(m, m)}{2j+1}.$$

En vertu de (20) et (21) on a

$$(26 a) \quad M(m, m) = -\frac{\eta}{c} = -\frac{2\pi}{hc} \Delta E,$$

en désignant par ΔE la perturbation magnétique de l'énergie au premier ordre. Celle-ci se déduit empiriquement de l'observation du phénomène de Zeeman :

$$(26 b) \quad \Delta E = \bar{m}_g \frac{\mu_B}{N}.$$

g est le facteur de Landé, relatif ici à un système de doublet et \bar{m} le « nombre magnétique spectroscopique », entier plus un demi dans le cas de l'hydrogène, alors que m est entier, de sorte que $-j \leq \bar{m} \leq j$; $\frac{\mu_B}{N}$ est le magnéton atomique. La substitution de (26 a), (26 b) dans (26) donne, en tenant compte de $Nk = R$,

$$(27) \quad \chi_{\text{par}} = \frac{g^2 \mu_B^2}{RT} \frac{\sum_{-j}^{+j} \bar{m}^2}{2j+1} = \frac{j(j+1)}{3RT} g^2 \mu_B^2.$$

L'identité se trouve ainsi établie entre les résultats de la mécanique ondulatoire et ceux de nos calculs antérieurs du paragraphe 2. Les hypothèses particulières sur l'orientation du moment de quantité de mouvement ont cessé d'intervenir explicitement; elles sont contenues dans les principes mêmes de la mécanique ondulatoire. C'est seulement pour abrégé l'exposé que nous avons fait appel à l'expérience pour connaître la valeur de $M(m, m)$ au lieu de la calculer en effectuant l'intégration qui la définit. On sait que les calculs de mécanique ondulatoire, effectués par Dirac et Darwin, conduisent au même résultat. Nous avons maintenu à la formule (27) sa forme générale en fonction de g pour rappeler qu'elle est valable dans le cas d'une multiplicité quelconque, bien que nous l'ayons établie seulement pour un doublet. Dans ce dernier cas, on a $g = \frac{2j+1}{2(j+1)}$ ou $\frac{2j+1}{2j}$ suivant qu'il s'agit du niveau inférieur ou du niveau supérieur du doublet ($j = l - \frac{1}{2}$ ou $j = l + \frac{1}{2}$).

10. *Le terme paramagnétique dans le cas d'un multiplet étroit.* — La sommation pour l'ensemble du terme fondamental représente ici une sommation par rapport à m et à j ; dans le cas du doublet auquel nous devons à nouveau nous limiter, j ne peut prendre que les deux valeurs $j_1 = l + \frac{1}{2}$, $j_2 = l - \frac{1}{2}$, qui viennent d'être indiquées. Les exponentielles qui figurent dans l'expression (23) peuvent être considérées comme égales dans le cas d'un doublet étroit, et s'éliminent par division. La sommation double, si l'on tient compte de ce qu'ici encore le résultat démontré dans la note finale s'applique, $M(mm') = 0$ pour $m \neq m'$, se décompose en trois parties :

$$(28) \quad \sum_p \sum_f M_{lk} M_{kl} = \Sigma M_{11}^2 + \Sigma M_{22}^2 + 2 \Sigma M_{12} M_{21}$$

avec les notations

$$M_{lk} = M(j_l, m; j_k, m), \quad \text{où} \quad i, k = 1, 2).$$

Les deux premières parties se calculent comme au paragraphe précédent et donnent, d'après (26 a) et (26 b),

$$\begin{aligned} \sum M_{11}^2 &= C g_1^2 \sum_{-j_1}^{+j_1} \overline{m^2} = C g_1^2 \frac{j_1(j_1+1)(2j_1+1)}{3}, \\ \sum M_{22}^2 &= C g_2^2 \sum_{-j_2}^{+j_2} \overline{m^2} = C g_2^2 \frac{j_2(j_2+1)(2j_2+1)}{3}, \end{aligned}$$

avec

$$C = \left(\frac{2\pi}{hc}\right)^2 \left(\frac{\mu_B}{N}\right)^2, \quad g_1 = \frac{2(l+1)}{2l+1}, \quad g_2 = \frac{2l}{2l+1};$$

en utilisant les valeurs indiquées pour j_1 et j_2 on obtient

$$\begin{aligned} \sum M_{11}^2 &= \frac{4}{3} C \frac{(l+1)^2 \left(l + \frac{3}{2}\right)}{2l+1}, \\ \sum M_{22}^2 &= \frac{4}{3} C \frac{l \left(l - \frac{1}{2}\right)}{2l+1}. \end{aligned}$$

La troisième somme ne peut pas se déduire de l'observation du phénomène de Zeeman, mais elle a été calculée théoriquement

par Darwin ⁽¹⁾ qui obtient

$$M_{12} M_{21} = C \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \bar{m}^2}{(2l+1)^2} = \frac{C}{4} \left[1 - \frac{\bar{m}^2}{(2l+1)^2} \right],$$

d'où

$$2 \sum_{-l}^{+l} M_{12} M_{21} = 2 \sum_{-l}^{+l} M_{12} M_{21} = \frac{C}{2} \left[2l - \frac{2l}{3} \frac{l - \frac{1}{3}}{l + \frac{1}{3}} \right] = \frac{4}{3} C \frac{l(l+1)}{2l+1}.$$

On obtient par suite pour (28) :

$$(29) \quad \frac{4}{3} \frac{C}{2l+1} \left[(l+1)^2 \left(l + \frac{3}{2}\right) + l^2 \left(l - \frac{1}{2}\right) + l(l+1) \right].$$

En représentant l'expression entre crochets par $f(x)$ avec $x = l + \frac{1}{2}$, on démontre facilement que

$$f(0) = f'(0) = f''(0) = 0, \quad f'''(0) = 11, \quad f^{(4)}(0) = 48;$$

d'où, pour cette expression, la valeur

$$2x^2 \left(\frac{11}{4} + x^2 \right) = \frac{(2l+1)^2}{2} [3 + l(l+1)]$$

et, par conséquent, au lieu de (29),

$$\frac{2}{3} C(2l+1)[3 + l(l+1)].$$

Le dénominateur dans l'expression (23) pour χ_{par} devient, après suppression des exponentielles, égal à la somme des poids quantiques de j_1 et j_2 , c'est-à-dire à $2(2l+1)$; il en résulte, si l'on tient compte de la valeur de C ,

$$(30) \quad \chi_{\text{par}} = \frac{\mu_B^2}{3RT} [3 + l(l+1)].$$

Dans l'expression entre crochets, le 3 peut être remplacé par $4s(s+1)$ puisque pour un système de doublet s est égal à $\frac{1}{2}$. Généralisant le résultat de cette substitution, nous admettrons qu'il s'applique de manière au moins approchée pour les

(1) *Proc. Roy. Soc.*, t. 118, 1928. Cf. en particulier les formules de la page 679.

autres degrés de multiplicité. La formule (30) ainsi modifiée, devient, traduite en magnétons de Weiss :

$$(30a) \quad p = 4,97 \sqrt{4s(s+1) + l(l+1)}.$$

Ce résultat concorde de manière exacte avec la formule (11 a) et approximativement avec (11). Obtenu ici autrement que ne l'avait fait van Vleck il est remarquable pour les raisons suivantes.

Notre calcul des perturbations a été effectué en utilisant les formules du phénomène de Zeeman anomal, et par conséquent dans l'hypothèse de champs magnétiques assez faibles pour que la séparation magnétique $\Delta\nu_H$ soit petite par rapport à l'intervalle initial $\Delta\nu$ des composantes du doublet. Dans ce cas, le point de vue du paragraphe 4 nous aurait fait prévoir la formule (11) et non (11 a). Au contraire, dans le cas de champs magnétiques intenses où l'effet Paschen-Back apparaît et où le couplage des vecteurs s et l avec le champ magnétique devient plus important que leur couplage réciproque, notre ancien point de vue nous a conduits à la formule (11 a). Le fait que nous obtenons ici cette même équation dans le cas des champs faibles représente un écart important à partir de l'ancienne théorie des quanta et apporte une grande simplification de fait et de principe. On pourrait reprendre le calcul de la mécanique ondulatoire dans le cas des champs intenses tels que $\Delta\nu_H > \Delta\nu$ et l'on aboutirait encore au résultat (30 a) ou (11 a). On aurait dans ce cas à modifier l'application de la méthode des perturbations et à introduire ensemble dès le début les deux niveaux 1 et 2 du doublet comme dans un cas de quasi-dégénérescence. Les valeurs perturbées de l'énergie n'apparaîtraient pas séparément mais simultanément comme racines d'une équation quadratique. Nous ne donnerons pas ici ce calcul dont il est facile de prévoir le résultat, tandis qu'il est passablement surprenant d'obtenir ce même résultat par la voie que nous venons de suivre.

L'origine de la différence entre la nouvelle et l'ancienne théorie est facile à déterminer dans nos formules : elle se trouve dans le troisième terme de la somme (28). Ce terme, qui ne figurait pas dans les formules en $\overline{\cos^2\theta}$ de l'ancienne théorie, correspond à une action mutuelle entre les niveaux voisins 1 et 2 qui s'introduit

automatiquement en mécanique ondulatoire pour déterminer le terme paramagnétique. Le terme diamagnétique correspond, d'après sa forme, à des actions mutuelles analogues entre les niveaux plus éloignés.

NOTE.

DÉMONSTRATION DE L'ÉQUATION (25).

Il est remarquable que cette démonstration peut s'obtenir sans qu'il soit nécessaire de préciser davantage les opérateurs α ni les fonctions propres ψ .

Nous pouvons mettre ψ sous la forme

$$(31) \quad \psi = e^{i\mu\varphi} f(\theta, r),$$

μ étant un nombre entier, φ l'angle azimutal autour de l'axe des z , c'est-à-dire de la direction du champ magnétique. On sait que la loi des aires par rapport à cet axe s'écrit

$$(32) \quad -\frac{\hbar}{2\pi i} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} + \frac{i}{2} \alpha_1 \alpha_2 \psi \right) = C \psi,$$

où le premier terme à gauche correspond au moment de circulation et le second au moment de pivotement. C est une constante ordinaire, indépendante des α . L'introduction de la forme (31) donne

$$\left[\left(\mu - \frac{2\pi}{\hbar} C \right) - \frac{i}{2} \alpha_1 \alpha_2 \right] f = 0.$$

Pour obtenir C , il suffit de multiplier *antérieurement* par l'opérateur

$$\left[\left(\mu - \frac{2\pi}{\hbar} C \right) + \frac{i}{2} \alpha_1 \alpha_2 \right],$$

Il en résulte

$$\left[\left(\mu - \frac{2\pi}{\hbar} C \right)^2 - \frac{1}{4} \right] f = 0, \quad \text{d'où } \mu = \frac{2\pi}{\hbar} C \pm \frac{1}{2}.$$

On obtient ainsi deux valeurs pour μ qui diffèrent entre elles d'une unité; on peut les désigner par m et $m + 1$. Ceci correspond pour C

à la valeur unique

$$\frac{2\pi}{h} C = m + \frac{1}{2}.$$

Si au lieu de l'équation de Dirac $\Lambda = 0$ on part de l'équation adjointe $M = 0$ (18 b), on obtient, au lieu de (32),

$$(33) \quad \frac{h}{2\pi i} \left(-\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \varphi} - \frac{1}{2} \bar{\psi} \alpha_2 \alpha_1 \right) = \bar{C} \bar{\psi},$$

et si l'on pose

$$\bar{\psi} = e^{-i\mu' \varphi} \bar{f}(\theta, r),$$

on obtient comme ci-dessus

$$\mu' = m' \text{ ou } m' + 1,$$

$$\frac{2\pi}{h} \bar{C} = m' + \frac{1}{2}.$$

Si l'on multiplie (32) antérieurement par $\bar{\psi} s$ et (33) postérieurement par $s \bar{\psi}$, on obtient par soustraction, en tenant compte des valeurs obtenues pour C et C' ,

$$(34) \quad \bar{\psi} s \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} + \frac{1}{2} \bar{\psi} s \alpha_1 \alpha_2 \psi + \frac{1}{2} \bar{\psi} \alpha_2 \alpha_1 s \psi + \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial \varphi} s \psi = (m - m') \bar{\psi} s \psi.$$

L'équation (17 d) peut d'ailleurs s'écrire

$$s = q(\alpha_2 \cos \varphi - \alpha_1 \sin \varphi), \quad \text{avec} \quad q = \frac{\pi i e}{h c} r \cos \theta.$$

Il en résulte

$$s \alpha_1 \alpha_2 = \alpha_2 \alpha_1 s = q(-\alpha_1 \cos \varphi - \alpha_2 \sin \varphi) = \frac{ds}{d\varphi}.$$

Le deuxième et le troisième terme dans le premier membre de (34) sont ainsi égaux et leur somme est

$$\bar{\psi} \frac{ds}{d\varphi} \psi.$$

Le premier membre entier devient ainsi la dérivée par rapport à φ de $\bar{\psi} s \psi$ et s'annule par intégration entre $\varphi = 0$ et $\varphi = 2\pi$.

Il en résulte

$$(m - m') \int_0^{2\pi} \bar{\psi} s \psi d\varphi = 0.$$

Étant donnée la signification de $M(m, m')$ ou de M_{kl} d'après (19 *d*), on a aussi

$$(m - m') M(m, m') = 0.$$

Il en résulte, comme on voulait l'établir, que $M(m, m') = 0$ pour m différent de m' .

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. SOMMERFELD.

PREMIÈRE PARTIE.

M. KRAMERS. — Tout en reconnaissant dans ses grandes lignes l'exactitude de la théorie de Hund relative au paramagnétisme des ions des terres rares, je crois que dans certains cas il pourrait se présenter des écarts. Les expériences de de Haas et Becquerel sur la rotation paramagnétique dans les cristaux de terres rares m'ont notamment fait penser que dans la tysonite (CeFl_3) les forces interioniques sont tellement grandes que dans l'orbite $4p$ (ou $5p$) de l'électron le spin est détaché de l'orbite. Cela signifierait que le magnétisme de CeFl_3 à la température ordinaire ne peut pas être mis sur le compte d'un état $4p_{3/2}$.

M. SOMMERFELD. — La théorie des « nombres de magnétons spectroscopiques » prétend que nous pouvons calculer le paramagnétisme lorsque nous connaissons la nature spectroscopique du terme fondamental considéré. Ce terme fondamental est-il toujours déterminé exactement par la règle de Hund (multiplicité maxima, nombre quantique azimutal l maximum)? C'est là une autre question. Pour les atomes neutres il y a certainement des exceptions à la règle, par exemple pour Cr. Pour les ions, en particulier pour les ions trivalents des terres rares, je ne connais pas de contradiction jusqu'ici.

M. KRAMERS. — Aux basses températures (hydrogène bouillant et plus bas encore) le magnétisme ne se laisse certainement plus ramener aux propriétés magnétiques d'un ion libre. Cela résulte clairement des derniers résultats de de Haas et Gorter avec CeFl_3 .

M. SOMMERFELD. — La perturbation produite dans l'état de l'atome par l'entourage est évidemment plus critique et plus spécifique à basse température qu'aux températures élevées. Il me paraît donc fort naturel que la concordance avec la théorie

spectroscopique existe à la température ordinaire et qu'il se présente des écarts aux températures extrêmement basses.

M. VAN VLECK. — A-t-on fait des mesures simultanées de magnéto-rotation et d'aimantation? A-t-on fait des mesures de susceptibilité magnétique sur $CeFl_3$?

M. DE HAAS. — M. Gorter et moi avons fait de pareilles mesures. Aux températures élevées, nous avons trouvé un nombre de magnétons de 12,5 avec $\theta = -62$. A basse température se présentent des écarts.

M. KRAMERS. — Les mesures de MM. de Haas et Gorter sont d'accord avec la théorie de Hund, sauf aux très basses températures, où se présente une « anomalie cryomagnétique » qui est qualitativement et peut-être même quantitativement d'accord avec ce que les mesures de Becquerel et de Haas faisaient prévoir.

M. VAN VLECK. — Quel nombre de magnétons a-t-on trouvé?

M. DE HAAS. — A la température ordinaire celui de Hund, mais pas aux très basses températures.

M. CABRERA. — Les études faites sur la variation thermique de l'aimantation de différents composés des terres rares donnent une constante de Curie bien définie, dont on peut déduire le moment magnétique. Sa valeur pour chaque ion est indépendante de l'anion du sel. Il est du moins le même pour les sulfates anhydres et pour les sesquioxydes et ces valeurs coïncident avec celles obtenues avec les sulfates octohydratés, en admettant la validité de la loi de Curie. J'ajouterai encore que dans les composés M_2S_3 , où M est un des cations Ce^{+++} , Pr^{+++} , Nd^{+++} , Sm^{+++} , Gd^{+++} , Dy^{+++} , Er^{+++} , Yb^{+++} , W, etc., R. Mersel et H. H. v. Vogel (*Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem.*, t. 190, 1930, p. 133) ont trouvé des moments qui diffèrent de ceux des oxydes correspondants de quelques unités pour 100; la cause de ces différences réside dans les constantes k et Δ . Avec de tels résultats on ne comprend pas

que pour le CeF_3 le Ce^{+++} puisse donner un moment plus petit ⁽¹⁾.

Je n'ai pas encore étudié la variation thermique des composés de Ce^{+++} ; j'ai seulement déterminé à la température ordinaire la susceptibilité des sulfates anhydre et octohydraté. Cependant, l'uniformité du comportement des autres cations de cette famille nous autorise à prévoir le même moment pour tous les sels. Il n'est certainement pas impossible que le F^- ait une influence spécifique, mais il me paraît beaucoup plus probable que le système électronique qui est à la base des propriétés paramagnétiques des sels n'est pas tout à fait identique à celui qui intervient dans la rotation paramagnétique.

M. SOMMERFELD. — Dans la formule de Cabrera :

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

la constante Δ provient, selon moi, de la perturbation produite par l'entourage, tandis que conformément à une remarque de Sucksmith la constante k peut être mise en rapport avec la dépendance de la température indiquée par le facteur de Boltzmann.

M. KRAMERS. — M^{lle} Brunetti a mesuré le magnétisme de cristaux de sels de Ce à haute température et a cru trouver un magnétisme plus fort que ne le voudrait la théorie de Hund sous sa forme la plus simple.

M. VAN VLECK. — Les différences trouvées entre les susceptibilités observées aux très basses températures et les valeurs calculées par Hund ne doivent pas être considérées comme étant en contradiction avec la théorie de cet auteur. La théorie s'applique à des ions libres, de sorte que pour les solides elle n'est valable qu'aussi longtemps que les forces interatomiques qui tendent à orienter l'ion, sont faibles en comparaison de kT ; en d'autres termes, aussi longtemps que le travail nécessaire pour « retourner » un ion contre l'énergie interatomique est faible en comparaison de l'énergie d'équipartition kT . Il est évident que cette condition

⁽¹⁾ W. J. de HAAS et C. J. GORTER ont publié récemment l'étude magnétique de ce sel. Ils ont retrouvé le moment classique pour l'ion cérium.

n'est pas satisfaite aux très basses températures. Le fait que des écarts se présentent vers 60° K. signifie tout simplement que l'énergie d'orientation de l'ion dans le cristal est de l'ordre de 60 *k*.

M. SOMMERFELD. — La règle de Hund mise en discussion par M. Bauer était primitivement de nature hypothétique. Mais depuis elle a été établie sur les bases de la mécanique ondulatoire par Wigner et Slater. Wigner s'est servi de la théorie des groupes, mais Slater montra qu'on peut s'en passer.

M. VAN VLECK. — Slater a fait le calcul pour le fer.

M. LANGEVIN. — Quelle est la concordance entre les mesures du nombre de magnétons des terres rares en solution et dans les cristaux ?

M. CABRERA. — Les terres rares ont été étudiées à l'état dissous par H. Decker : La⁺⁺⁺, Ce⁺⁺⁺, Pr⁺⁺⁺ et Nd⁺⁺⁺ sous forme de nitrates, les autres (de Sm⁺⁺⁺ à Lu⁺⁺⁺) sous forme de sulfates. Les moments atomiques déduits des mesures faites au voisinage de 19° C., sur des solutions de concentrations variables entre les limites assez étendues, sont tous concordants avec ceux que nous avons obtenus précédemment. Les différences, qui sont de l'ordre de quelques centièmes, s'expliquent par la méthode expérimentale et les constantes *k* et Δ . C'est comme pour les solutions des sels de la famille du fer, pour lesquelles nous avons des séries de mesures beaucoup plus nombreuses et exactes.

M. WEISS. — Puisque la variation thermique du coefficient d'aimantation s'écarte de la loi de Curie, on peut incontestablement représenter cette variation thermique par un développement en $\frac{1}{T}$, dont le premier terme donne la loi de Curie et le deuxième la constante .

Mais cette interprétation ignore l'un des caractères essentiels du phénomène. On s'en rend le mieux compte au moyen d'une représentation graphique. La loi

$$(1) \quad \chi(T - \theta) = C \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - n$$

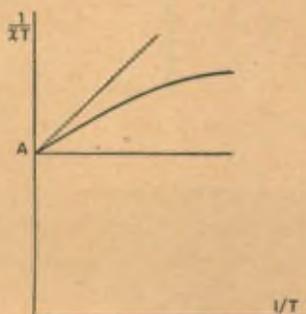
(où $\Theta = -\Delta$ et $n = \frac{\Theta}{C}$, le coefficient du champ moléculaire) peut encore s'écrire :

$$(2) \quad \frac{1}{\chi T} = \frac{1}{C} - \frac{n}{T},$$

ce qui est précisément le commencement du développement supposé :

$$(3) \quad \frac{1}{\chi T} = \frac{1}{C} - \frac{n}{T} + \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T^3} + \dots$$

Si l'on porte $\frac{1}{\chi T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (figure ci-dessus), le pre-



mier terme donne l'ordonnée à l'origine $OA = \frac{1}{C}$, le deuxième le coefficient angulaire $\tan \alpha = -n$, avec lequel la courbe s'écarte de A, l'allure de la courbe étant déterminée par les termes suivants.

Or, l'expérience enseigne que, d'une manière générale, cette courbe est une droite avec toute la précision des mesures (souvent voisine du millième), dans des intervalles de température qui vont de l'air liquide à $T = 800^\circ$. Il faut donc que, avec cette haute précision, les termes qui suivent le deuxième soient négligeables. Une théorie qui donne la valeur de $\Delta = -\Theta = -nC$ par le deuxième terme d'un développement en série n'explique pas le fait essentiel qu'est ce caractère rectiligne.

Il est vrai que l'on rencontre aux basses températures les écarts de la loi linéaire que Kamerlingh Onnes a désignés sous le nom de phénomènes cryomagnétiques. Ces phénomènes sont encore exceptionnels à la température de l'air liquide, fréquents dans

l'hydrogène et dans l'hélium liquides. Ils s'installent avec une brusquerie qui rappelle l'allure exponentielle des phénomènes de dégénérescence quantique et ne sont par conséquent pas représentables par un développement en $\frac{1}{T}$ où les coefficients des différents termes seraient du même ordre.

Ces phénomènes spéciaux aux très basses températures ne dispensent donc pas de chercher une théorie qui donne une loi linéaire exacte. On se rend compte facilement ⁽¹⁾ que la condition nécessaire et suffisante pour que cette loi soit satisfaite est que l'énergie dépende de l'aimantation par un terme $-\frac{1}{2}n\sigma^2$ et par ce terme seulement. Il s'agit donc dans chaque cas de trouver un mécanisme qui donne ce terme ⁽²⁾.

La constante de Curie que l'on tire des expériences satisfaisant à la loi linéaire générale (1) ou (2) est la même que celle que donnerait le paramagnétique pur formé des mêmes molécules et obéissant à la loi de Curie primitive $\chi = CT$.

Celui-ci, qui est l'analogue magnétique du gaz parfait, est caractérisé par l'énergie fonction de la seule température, c'est-à-dire indépendante de l'aimantation. En posant $n = 0$, on supprime l'énergie magnétique et avec elle les actions mutuelles des porteurs de moments, sans rien changer par ailleurs.

M. VAN VLECK. — Il me semble que l'explication du fait que les susceptibilités dans le groupe du fer ne sont pas d'accord avec les valeurs calculées pour des ions libres doit être cherchée dans la direction indiquée par Stoner (*Phil. Mag.*, t. 8, p. 250). La question fondamentale est celle-ci : jusqu'à quel point un ion peut-il être considéré comme libre dans un cristal ou dans une solution ? Pour appliquer la théorie des ions libres, l'énergie nécessaire pour effectuer une rotation de l'ion par rapport au milieu environnant doit être beaucoup plus petite que kT . Il semble que tel soit le cas dans la famille des terres rares, où la théorie de Hund est confirmée jusqu'aux températures très basses dans

⁽¹⁾ P. WEISS, *Journ. de Phys.*, 7^e série, t. 4, 1930, p. 1.

⁽²⁾ La théorie de Heisenberg fournit un terme de cette espèce dans le cas du ferromagnétisme.

certains cas, notamment dans le cas du gadolinium. D'un autre côté, pour les sels du groupe du fer, il est nécessaire de supposer que cette énergie est grande par rapport à kT . Stoner essaya l'hypothèse que les forces interatomiques agissent comme des champs magnétiques orientés au hasard, mais cette hypothèse n'était pas destinée à être prise à la lettre, puisque les forces qui relient les atomes entre eux sont principalement de nature plutôt électrostatique que magnétique. C'est pourquoi j'ai examiné si réellement les forces électrostatiques peuvent avoir pour effet de diminuer le moment angulaire orbital et je crois avoir trouvé un mécanisme plausible pour cette modification.

Selon Kramers et Bethe, le potentiel interatomique V , le potentiel du cristal, comme ils l'ont appelé, peut être développé en série de puissances des coordonnées de l'électron. Dans un cristal les termes d'ordre inférieur, qui ne disparaissent pas, sont d'ordinaire de la forme $Ax^2 + By^2 + Cz^2$. Si $|(A-B)x^2| \gg kT$, etc., ou en général si V n'a pas une symétrie plus élevée que rhomboïdale et est grand en comparaison de kT , on peut montrer qu'effectivement ces forces interatomiques étouffent le moment magnétique orbital. Pour que par conséquent la formule de Stoner soit valable, on doit montrer aussi que le spin est « libre » pour autant qu'il s'agisse des susceptibilités. On peut concevoir, en effet, que les forces interatomiques pourraient annuler le moment du spin aussi bien que le moment du mouvement orbital. Néanmoins, l'examen apprend que le spin possède le degré de liberté désiré si $\frac{(h\Delta\nu_M)^2}{h\Delta\nu_V} \ll kT$, où $h\Delta\nu_M$ et $h\Delta\nu_V$ sont respectivement de l'ordre de grandeur des intervalles des multiplets pour les ions libres et de la dissymétrie dans V . La satisfaction de ces deux conditions pour resserrer l'orbite et libérer le spin exige que de même $h\Delta\nu_V$ soit de l'ordre de 0,1 à 1 volt. Cela est qualitativement d'accord avec la coloration des sels de fer en solution, qui indique que l'ion est maintenu dans des complexes dont l'énergie de liaison est d'environ 1 ou 2 volts. Les sauts quantiques responsables de cette coloration doivent être associés à des changements dans les orientations relatives des atomes composant le complexe et ne peuvent être simplement des transitions intraatomiques, car pour les ions libres les raies d'absorption les plus molles sont dans l'ultraviolet.

M. LANGEVIN. — Cette interprétation fait prévoir des nombres de magnétons différents pour les cristaux et les solutions. Or, M. Cabrera dit qu'il n'a pas constaté de différence.

M. VAN VLECK. — Cela n'a aucune importance, du moment que le champ extérieur est suffisamment intense. En solution il y a un champ des molécules d'eau, qui peut produire une perturbation analogue. D'ailleurs, même en solution l'ion peut se trouver combiné dans des complexes.

M. KRAMERS. — Le problème de l'influence d'un faible champ électrique extérieur à potentiel $w = ax^2 + by^2 + cz^2$ sur un atome libre est mathématiquement identique au problème de la quantification du gyroscope asymétrique, sur lequel Ittmann et moi nous avons récemment publié quelques articles dans le *Zeitschrift für Physik*. Lorsque le nombre quantique j du moment d'impulsion de l'atome est entier le niveau fondamental doit se subdiviser en $2j + 1$ niveaux en général amagnétiques; lorsque j est entier et demi on obtient une décomposition en $j + \frac{1}{2}$ niveaux magnétiques doublement dégénérés. Lorsque le champ extérieur est fort on peut calculer en supposant que le vecteur s du spin est détaché du vecteur l du moment de quantité de mouvement de l'orbite et que le champ extérieur décompose en première approximation l'orbite à moment d'impulsion l en $2l + 1$ niveaux non magnétiques. C'est précisément ce que M. van Vleck a fait observer.

M. WEISS. — Je suis vivement frappé de la beauté des résultats obtenus par la transposition des principes de l'analyse spectrale aux problèmes du paramagnétisme. La manière dont la théorie de Hund reproduit les données expérimentales concernant les terres rares est tout à fait remarquable, surtout depuis que van Vleck a levé les difficultés qui subsistaient dans le cas du samarium et de l'euporium.

M. Sommerfeld a signalé les difficultés que rencontre la théorie spectroscopique dans le cas des ions de la famille du fer. Il a montré l'intérêt d'une idée émise récemment par Stoner, qui pense que si les moments de pivotement sont, dans les corps

denses, aussi libres que dans les atomes isolés, les moments orbitaux peuvent être plus ou moins bloqués par les atomes voisins. Les moments observés devraient donc être compris entre une limite inférieure (courbe 13 de la figure 2 de M. Sommerfeld), que l'on obtient en admettant les moments orbitaux entièrement bloqués, et une limite supérieure (courbe 11 de la même figure), obtenue en admettant qu'ils sont entièrement libres. Et en effet les points donnés par l'expérience se placent en général, mais pas toujours, entre les deux limites.

Mais les difficultés sont plus grandes qu'il n'a été dit et pour montrer que l'idée de Stoner ne suffit pas à les résoudre, je voudrais attirer l'attention sur le cas particulièrement simple de l'ion Mn^{2+} , dont le nombre atomique équivalent est 23 et qui est situé au milieu du diagramme, là où les limites inférieure et supérieure sont confondues. Ici l'ion est présumé être à l'état S, les moments de pivotement existent seuls et les complications ne peuvent être mises sur le compte du mécanisme de Stoner.

Pour cet ion, le moment calculé par la théorie spectroscopique est de 29,5 magnétons et le moment dominant donné par les mesures magnétiques de 29,0 magnétons. Ceci pourrait à première vue sembler une confirmation; cependant la différence de 1,5 pour 100 sur le moment et de 3 pour 100 sur la constante de Curie est hors de proportion avec l'erreur expérimentale possible. Mais on connaît encore avec certitude deux autres états de l'ion Mn^{2+} , celui à 28,0 magnétons, découvert par Cabrera et Dupérier dans les solutions, et celui à 30 magnétons observé indépendamment par Chatillon et par M^{lle} Serres sur le pyrophosphate anhydre de manganèse. Cette substance, adoptée comme étalon de paramagnétisme, a été étudiée avec un soin particulier. Il faudrait donc aussi attribuer à des erreurs d'expérience la différence de 6,7 pour 100 sur les moments et de 13,3 pour 100 sur les constantes de Curie de ces deux derniers états, ce qui paraît inadmissible.

Les phénomènes sont particulièrement simples dans les cas des atomes isolés de l'analyse spectrale. Cette simplicité semble se conserver dans les terres rares malgré la grande densité parce que, comme l'a remarqué Cabrera, l'étage porteur du magnétisme, situé dans la profondeur, n'est pas altéré par les atomes voisins.

On pourrait craindre que dans la famille du fer, où les électrons magnétogènes sont voisins de la surface, les phénomènes brouillés par les actions mutuelles n'eussent que des apparences confuses. Au lieu de cela on rencontre des phénomènes nets, d'allure quantitative, que l'on ne comprend pas encore.

M. DE HAAS. — La théorie de Laporte et Sommerfeld fait prévoir pour le nombre de magnétons à basse température le nombre de Hund. C'est pourquoi M. Gorter et moi nous avons mesuré à basse température la susceptibilité de l'alun de chrome. Nous avons trouvé que cette substance suit très bien la loi de Curie, et nous avons obtenu un nombre de magnétons qui s'accorde très bien avec les théories de Bose et Stoner. Il s'ensuit que seule la résultante des spins s'oriente. On trouve $p = 19,07$ pour le nombre de magnétons, tandis que la théorie de Hund conduit à 3,8, et celle de Bose-Stoner à 19,2. L'hypothèse de Laporte et Sommerfeld doit donc être abandonnée.

M. RICHARDSON attire l'attention sur l'effet gyromagnétique du chrome observé par Sucksmith. Ses expériences furent faites avec un sel paramagnétique, mais elles donnent pour le rapport gyromagnétique la même valeur que pour les substances ferromagnétiques, c'est-à-dire la valeur qui correspond au seul moment du spin. Elles semblent donc contraster vivement avec le cas de l'oxyde de dysprosium, la seule autre substance paramagnétique, dont le rapport gyromagnétique ait été mesuré; dans ce cas, le rapport est déterminé par la résultante des moments l et s .

M. VAN VLECK. — Les expériences de Sucksmith sur le chlorure de chrome (*Proc. Roy. Soc.*, t. 133, 1931, p. 179) sont bien d'accord avec l'idée de Stoner, que seul le spin contribue à la susceptibilité paramagnétique des sels du groupe du fer. Elles sont plus convaincantes que les expériences gyromagnétiques antérieures, parce qu'elles sont faites sur un sel paramagnétique au lieu d'un composé ferromagnétique.

M. CABRERA. — J'ai quelque difficulté à comprendre la différence essentielle qu'on veut établir entre la cause du paramagné-

tisme des atomes de la famille du fer, attribué à la seule intervention du moment de l'électron (s), et celui des atomes des terres rares, dont le moment atomique provient aussi du moment orbital (l). Si l'on pense que les actions de l'entourage du cation peuvent bloquer l'orbite et éliminer l'intervention de l dans la famille du fer, on ne comprend pas que dans les cations des terres rares les moments orbitaux ne soient pas fixés par les cations internes de l'atome même.

M. STERN. — Comment le champ des molécules environnantes peut-il faire disparaître le moment de quantité de mouvement de l'orbite ? Il y a pourtant des trajectoires plongeantes. Dans la partie externe on a bien un champ électrique asymétrique, mais à l'intérieur le champ est à symétrie sphérique et il devrait y avoir un reste des cas des terres rares.

M. VAN VLECK. — Chaque fois que l'électron pénètre dans l'atome l'orbite prend une orientation différente.

DEUXIÈME PARTIE.

M. PAULI rappelle les nouvelles mesures de R. Stössel faites à Zurich sur NO, presque jusqu'à la température de liquéfaction ⁽¹⁾. Elles vérifient bien la théorie de van Vleck.

M. DIRAC. — M. Sommerfeld a calculé la susceptibilité paramagnétique conformément à la nouvelle mécanique et il a trouvé que pour les multiplets étroits ($h\Delta\nu < kT$) la susceptibilité a la même valeur dans les deux cas d'un champ faible ($\frac{eH}{4\pi mc} < \Delta\nu$) et d'un champ fort ($\frac{eH}{4\pi mc} > \Delta\nu$). Ce résultat intéressant est une conséquence d'une propriété générale des matrices. Dans la formule pour la susceptibilité déduite par M. Sommerfeld [équ. (23), p. 32 de son rapport], l'expression principale est $\sum_{kl} M_{lk} M_{kl}$,

⁽¹⁾ Elles ont été publiées depuis (*Ann. d. Physik*, t. 40, 1931. p. 393).

qui est exactement la somme diagonale de la matrice M^2 . Quand on calcule la susceptibilité pour le cas d'un champ faible, on calcule en effet la valeur de cette somme diagonale dans une représentation des matrices dans laquelle j est diagonal, et quand on la calcule pour le cas d'un champ fort, on calcule la valeur de cette somme diagonale dans une représentation dans laquelle les composantes de s et l dans la direction du champ sont diagonales. Or, la somme diagonale d'une matrice est invariante pour toutes les représentations. Ainsi les deux susceptibilités doivent être égales.

L'ancienne mécanique quantique donnerait la même valeur pour la susceptibilité si l'on tenait compte de la contribution apportée par la composante du moment magnétique perpendiculaire à j , comme M. Sommerfeld l'a fait au paragraphe 6, pour les molécules. Cette contribution nécessiterait une petite correction dans l'équation (11), ce qui la remettrait d'accord avec (11 a) et avec la mécanique nouvelle.

M. WEISS. — Le cas de la molécule O_2 peut être envisagé de deux manières différentes. Ou bien on adopte la théorie de van Vleck, dans laquelle intervient l'orientation d'ensemble de la molécule O_2 , ou bien on admet, conformément à la pratique qui jusqu'à présent a été suivie uniformément pour tous les paramagnétiques, que chaque atome possède un aimant élémentaire subissant indépendamment la répartition statistique. M. Sommerfeld a dit que dans la première alternative le nombre p de magnétons expérimentaux calculés à partir de l'expérience avec la formule classique s'accorde avec la théorie. La deuxième donne aussi un résultat qui s'accorde avec les propriétés générales des moments : on trouve 9,980 magnétons expérimentaux par atome, c'est-à-dire avec une bonne approximation l'entier 10.

M. LANGEVIN. — Cela est-il d'accord avec la chaleur spécifique ?

M. WEISS. — La chaleur spécifique ne peut servir de criterium pour choisir entre les deux manières. Dans la première les mouvements de la molécule admis sont bien d'accord avec les 5 degrés de liberté que donne la chaleur spécifique, dans la seconde le

phénomène magnétique est supposé intraatomique et est, par conséquent, indépendant de l'orientation et de la chaleur spécifique qui y est liée. Il en est de même dans les métaux ferromagnétiques où la chaleur spécifique n'indique pas de rotation des atomes.

M. DEBYE. — Je ne crois pas que même dans un cristal on fasse une statistique de l'atome sans considérer l'entourage. Même dans les cristaux l'entourage intervient par le Δ , qui est une approximation pour représenter la liaison des atomes avec les voisins.

M. WEISS. — M. Debye, dans une étude remarquable ⁽¹⁾, a réuni les raisons très fortes pourquoi le phénomène paramagnétique n'est pas dû à l'orientation des molécules ou des atomes et doit, par conséquent, être tenu pour intraatomique. Parmi les raisons figure la difficulté de concevoir la libre rotation des atomes dans les cristaux. On peut y ajouter la suivante : le moment dominant de Fe^{III} , égal à 29 magnétons, a été trouvé un grand nombre de fois aussi bien dans les sels solides que dans les solutions. Or, dans les premiers la liberté de rotation n'existe pas et dans les dernières elle est entière. Dans ce cas la grandeur de la constante de Curie n'est donc pas influencée par la plus ou moins grande mobilité de l'ion.

M. SOMMERFELD. — On sait que dans O_2 l'état fondamental est un triplet très étroit, d'où l'on déduit 14 magnétons. Du moment magnétique de la molécule gazeuse O_2 on ne peut rien conclure quant au moment de l'atome. Si l'on pouvait observer à l'état de vapeur les molécules du groupe du fer, on pourrait s'attendre à trouver les nombres de magnétons de la courbe 6 de la figure 2 de mon rapport, non ceux de la courbe 13, qui se rapportent à des solutions ou à des cristaux. Mais même à l'état de vapeur les nombres de la courbe 6 ne sont valables que si les électrons magnétogènes de l'ion ne sont pas trop fortement troublés par la liaison moléculaire.

(1) P. DEBYE, *Phys. Zeitschr.*, t. 27, 1927, p. 67.

M. CABRERA. — A mon avis les molécules O_2 et NO doivent être traitées comme des atomes polynucléaires. Tout ce que nous savons relativement aux spectres optiques de ces molécules indique que la couche superficielle est constituée de façon semblable à la surface de certains atomes. Au-dessous il y a deux noyaux indépendants et les couches K respectives. Par conséquent, on ne peut pas considérer les moments individuels de chaque atome simple, comme Weiss l'a fait pour O_2 . Je suis d'accord avec M. Sommerfeld relativement à l'intérêt qu'aurait une étude du moment magnétique des molécules salines à l'état de vapeur. Il n'est pas sûr qu'on obtiendrait d'autres valeurs que pour les cations dans les cristaux ou les solutions, mais il est bien possible que les liaisons des atomes qui forment la molécule produisent une déformation sensible du cation.

M. WEISS. — On ne possède pas de mesures sur l'aimantation de solides et de gaz formés des mêmes molécules, mais des expériences récentes de Wels, dans lesquelles il a déterminé la constante de Curie de sels hydratés, cristallisés et fondus dans leur eau de cristallisation, sont instructives. Les moments de part et d'autre du point de fusion sont voisins mais non identiques; ils diffèrent en général de quantités de l'ordre de 1 ou 2 magnétons expérimentaux. Ce sont des différences comparables à celles que présentent les divers états magnétiques d'un même ion dans divers sels solides ou dans le même sel dans diverses régions de température. Ainsi l'ion Mn^{++} existe avec 29 magnétons dans le sulfate et 30 magnétons dans le pyrophosphate, l'ion Ni^{++} avec 16 ou 17 magnétons dans le sulfate, à différentes températures. Parmi les corps étudiés par Wels se trouve une terre rare, le nitrate de Ce. C'est le seul dont la constante de Curie ne varie pas par la fusion. Les électrons magnétogènes situés dans la profondeur de l'atome ne sont pas touchés par le changement d'état. Donc, d'une manière générale, la mobilité résultant de la fusion n'a qu'une influence subordonnée sur le moment.

NOTE

SUR LES

SUSCEPTIBILITÉS DES IONS SAMARIUM
ET EUROPIUM

PAR M. J. H. VAN VLECK.

Pour pouvoir calculer la partie de la susceptibilité qui est indépendante de l'intensité du champ magnétique H , il est nécessaire de connaître les énergies des états stationnaires avec une approximation du second ordre en H . Si l'énergie d'un état donné d'ordre n est

$$(1) \quad W_n = W_n^{(0)} + HW_n^{(1)} + H^2 W_n^{(2)},$$

le moment magnétique moyen qui lui correspond est

$$M_n = - \frac{\partial W_n}{\partial H} = - W_n^{(1)} - 2HW_n^{(2)}.$$

Le moment magnétique total s'obtient en ajoutant les moments des états individuels affectés de poids statistiques donnés par le facteur de Boltzmann. Le coefficient d'aimantation est ainsi :

$$(2) \quad \chi = \frac{N \sum_n M_n e^{-\frac{W_n}{kT}}}{H \sum_n e^{-\frac{W_n}{kT}}}.$$

On doit ensuite développer les facteurs exponentiels suivant les

puissances de H sous la forme

$$e^{-\frac{W_n}{kT}} = e^{-\frac{W_n^{(0)}}{kT}} \left(1 - \frac{W_n^{(1)}}{kT} H \dots \right).$$

On peut aussi admettre, sans diminuer la généralité, que

$$\sum W_n^{(1)} e^{-\frac{W_n^{(0)}}{kT}} = 0,$$

puisqu'autrement il existerait une aimantation permanente en l'absence de tout champ magnétique, ce que l'expérience ne donne jamais dans les milieux suffisamment raréfiés. On trouve ainsi, en laissant de côté les phénomènes de saturation et ne conservant que la partie de la susceptibilité indépendante de l'intensité du champ :

$$(3) \quad \chi = \frac{N \sum_n \left[\frac{(W_n^{(1)})^2}{kT} - 2 W_n^{(2)} \right] e^{-\frac{W_n^{(0)}}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{W_n^{(0)}}{kT}}}.$$

Il est important de noter, à propos de la formule (3), que $W_n^{(1)}$ n'y figure que par son carré, de sorte qu'il est tout à fait possible pour l'effet Zeeman du second ordre, mesuré par $W_n^{(2)}$, d'y jouer un rôle aussi important que celui du premier ordre.

En fait, pour la plupart des atomes paramagnétiques, la plus grande partie de la susceptibilité vient de $W_n^{(1)}$, et, pour cette raison, l'existence de la partie qui correspond à $W_n^{(2)}$ est d'ordinaire complètement oubliée. Nous allons voir cependant que, pour les ions du samarium et de l'euporium, le second terme dans (3) est plus important que le premier. Nous pouvons ajouter, incidemment, que l'influence de ce second terme est prédominante dans le cas du paramagnétisme des molécules ainsi que dans les calculs relatifs à la constante diélectrique des atomes ou des molécules. Nous n'envisagerons dans ce qui suit que des atomes avec le couplage habituel de Russel-Saunders. Le développement en série (1) prend alors la forme

$$(4) \quad W = W_n + M g_J \beta H + \beta^2 H^2 \left[\frac{f(J, M) F(J)}{h \nu(J, J-1)} - \frac{f(J+1, M) F(J+1)}{h \nu(J+1, J)} \right] + \frac{H^2 e^2}{8 m c^2} \sum (x^2 + y^2),$$

où L, S, J, M sont respectivement les nombres quantiques azimutal, de pivotement, interne et magnétique; β est le magnéton de Bohr $\frac{he}{4\pi mc}$. De plus, $h\nu(J, J-1)$ représente la différence d'énergie entre les composantes du multiplet de nombres quantiques internes J et $J-1$, et l'on a

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

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

$$f(J, M) = \frac{(J+M)(J-M)}{4J(2J-1)(2J+1)}.$$

Les termes du second ordre dans (4) sont de deux sortes. Ceux de la seconde sorte, proportionnels à $x^2 + y^2$, correspondent à l'effet diamagnétique usuel et peuvent être négligés pour notre objet actuel, le diamagnétisme étant d'ordinaire faible par rapport au paramagnétisme. Ceux de la première sorte, qui contiennent des différences de fréquences en dénominateur, correspondent à un début d'effet Paschen-Back et proviennent du fait que le moment magnétique de l'atome est proportionnel au vecteur $\vec{L} + 2\vec{S}$ et non à $\vec{L} + \vec{S}$. Les deux vecteurs $\vec{L} + 2\vec{S}$ et $\vec{L} + \vec{S}$ ne sont évidemment pas parallèles en général, et les termes du second ordre en question correspondent à l'effet de la partie du moment magnétique qui est perpendiculaire au moment de quantité de mouvement \vec{J} . Le terme du premier ordre dans (4), qui contient le facteur g_J de Landé et qui est seul envisagé d'ordinaire, ne correspond qu'à la partie du moment magnétique parallèle à $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. En vertu d'un théorème général de la théorie des perturbations, la perturbation de l'énergie au premier ordre ne fait intervenir que la partie diagonale, c'est-à-dire la moyenne non perturbée du moment magnétique, qui représente la partie parallèle à \vec{J} , tandis que la perturbation de l'énergie au second ordre dépend des termes non diagonaux, c'est-à-dire de la partie perpendiculaire à \vec{J} .

Landé lui-même [1] a calculé ces termes d'effet Zeeman du

second ordre (en négligeant le diamagnétisme) au point de vue de l'ancienne théorie des quanta et en relation avec la spectroscopie plutôt qu'avec le magnétisme. Les calculs analogues par les nouvelles méthodes ont été faits par E. Hill [2], avec des résultats naturellement assez différents de ceux de Landé pour les petits nombres quantiques. Indépendamment des effets magnétiques dont nous allons nous occuper, l'existence des termes du second ordre est confirmée par certains résultats d'observation de l'effet Zeeman dans les champs magnétiques intenses. Nous donnons ici le meilleur exemple de ce genre par le tableau suivant des valeurs du rapport q de l'écart des composantes adjacentes dans un champ de 38 900 gauss à la partie de cet écart due à l'effet du premier ordre pour le triplet du magnésium, ${}^3P - {}^3S$ (5180 Å). La différence de q avec l'unité mesure la dissymétrie du système des composantes dissociées par l'effet Zeeman, et correspond aux termes du second ordre dans (4) :

	σ_{18}	π_{17}	σ_{16}	σ_{18}	σ_{11}	π_{12}	π_{12}	σ_{11}	σ_{10}
$q_{obs} \dots \dots$	1,01	1,00		0,89	1,00	1,00	0,99	1,11	
$q_{anc} \dots \dots$	1,00	1,00		0,92	1,00	1,00	1,00	1,08	
$q_{nouv} \dots \dots$	1,00	1,00		0,89	1,00	1,00	1,00	1,11	

	σ_9	σ_8	σ_7	π_6	π_2	π_1	σ_3	σ_2	σ_1
$q_{obs} \dots \dots$	1,00	0,99	1,02	1,02	1,00	0,96	1,04	0,96	
$q_{anc} \dots \dots$	0,99	0,98	1,02	1,01	0,99	0,98	1,02	1,01	
$q_{nouv} \dots \dots$	0,99	0,98	1,02	1,02	1,00	0,96	1,04	0,97	

La notation des composantes est celle utilisée par Landé [1]. L'accord avec l'expérience paraît meilleur pour la nouvelle mécanique que pour l'ancienne.

Nous pouvons substituer l'expression (4) dans (3). En effectuant la sommation par rapport au nombre magnétique m et en négligeant la partie diamagnétique de (4), on trouve pour l'expression du coefficient d'aimantation :

$$(5) \quad \chi = \frac{N \sum_{J=|L-S|}^{J=L+S} \left[\frac{g_J^2 \beta^2 J(J+1)}{3kT} + \alpha_J \right] (2J+1) e^{-\frac{w_J}{kT}}}{\sum (2J+1) e^{-\frac{w_J}{kT}}}$$

avec

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

On peut vérifier que dans les cas limites de multiplets très étroits et très larges par rapport à kT , l'équation (5) prend respectivement les deux formes

$$(6) \quad \chi = \frac{N\beta^2}{3kT} [4S(S+1) + L(L+1)] \quad \text{et} \quad \chi = \frac{N\beta^2}{3kT} g_J^2 J(J+1).$$

Ces cas limites sont les seuls ordinairement envisagés, l'équation (5) étant en général plus compliquée.

Les coefficients d'aimantation pour les ions des terres rares ont été calculés la première fois par Hund à partir de sa théorie spectroscopique en admettant que les multiplets sont très larges par rapport à kT , ce qui permet l'emploi de la seconde des formules (6). Les résultats sont exposés dans le rapport de M. Sommerfeld et montrent un bon accord entre les valeurs théoriques et l'expérience à l'exception du samarium et de l'euporium. On a souvent pensé que la raison pour laquelle les valeurs théoriques de Hund sont beaucoup trop faibles dans ces deux cas est que les multiplets n'y sont pas réellement très larges par rapport à kT . Malheureusement, on manque de données expérimentales sur les multiplets des ions en question. On peut cependant, d'après Laporte, utiliser la loi théorique du cosinus ou « règle de Landé » qui caractérise le couplage de Russel-Saunders. Suivant cette loi, les énergies des diverses composantes du multiplet sont données par

$$W = W_0 + \frac{1}{2} \Gamma J(J+1),$$

où Γ est une constante et où W_0 a la même valeur pour toutes les composantes. La formule correspondante pour la séparation de deux composantes adjacentes est

$$(7) \quad h\nu(J+1, J) = \frac{(2J+2)(W_{\max} - W_{\min})}{J_{\max}(J_{\max}+1) - J_{\min}(J_{\min}+1)}.$$

Le second facteur au numérateur est ce que nous appellerons « la largeur totale du multiplet ».

L'état fondamental de Eu^{+++} est un multiplet ${}^3\text{F}$, et, par suite,

$$L = S = 3, \quad J_{\min} = 0, \quad J_{\max} = 6;$$

l'équation (7) montre que, dans ces conditions, l'intervalle $h\nu(1, 0)$ des deux niveaux les plus bas de l'ion europium est seulement $1/21$ de la largeur totale du multiplet. L'intervalle correspondant pour l'ion Sm^{+++} , $h\nu\left(\frac{7}{2}, \frac{5}{2}\right)$ est trouvé de la même manière égal aux $7/55$ de l'intervalle total. Ceci montre tout d'abord qualitativement que les ions de l'euporium et du samarium doivent se comporter autrement que les autres pour lesquels l'intervalle entre les deux niveaux les plus bas est une fraction de l'intervalle total plus important que $1/21$ ou $7/55$, et a par conséquent moins de chances d'être assez faible pour devenir comparable à kT .

La théorie de Goudsmit [4] pour les multiplets de configurations composées d'électrons équivalents donne pour expression théorique de la largeur totale $\frac{8\pi^4 m e^8 (2L+1)(Z-\sigma)^4}{c^2 h^3 n^3 l(l+1)(2l+1)}$. Ceci n'est d'ailleurs pas une expression générale pour la largeur totale d'un multiplet quelconque, mais concerne seulement ceux du type particulier aux termes fondamentaux pour lesquels L et S sont maximums. Par extrapolation de données relatives aux rayons X pour des atomes lourds comme le tungstène, on trouve (5) que la constante σ est approximativement égale à $3\frac{1}{4}$. Il en résulte que la largeur totale pour l'euporium est environ 5400 cm^{-1} et la séparation des deux niveaux les plus bas, environ $\frac{5400}{21} = 260 \text{ cm}^{-1}$. Cette quantité ne peut pas être considérée comme grande par rapport à kT qui, à la température ordinaire, correspond à 200 cm^{-1} .

Il est donc nécessaire d'utiliser la formule complète (5) au lieu de l'expression relative au cas limite des multiplets très larges. Cette correction pour les multiplets de largeur moyenne a été tentée tout d'abord par Laporte, mais il n'en a pas déduit pour Eu^{+++} un nombre théorique de magnétons aussi élevé que le nombre expérimental. Cela provient de ce qu'il a négligé le terme en α_1 , d'où proviennent, en fait, plus des trois quarts de la susceptibilité de l'ion europium. Une contribution si exceptionnellement élevée des termes du second ordre peut s'interpréter cinématiquement de la manière suivante. Quand \vec{J} est très petit

par rapport à ses composantes \vec{L} et \vec{S} , le cosinus de l'angle entre \vec{S} et \vec{J} doit être voisin de zéro et son sinus est presque égal à l'unité. D'où résulte que la composante de $\vec{L} + 2\vec{S}$ perpendiculaire à \vec{J} est exceptionnellement grande par rapport à la composante parallèle à cette direction.

Quand on utilise pour les calculs la formule complète (5), comme l'ont fait M^{lle} Frank et l'auteur [6], on trouve comme nombres théoriques de magnétons de Bohr pour Sm^{+++} et Eu^{+++} respectivement 1,65 et 3,51 au lieu des valeurs 0,85 et 0,00 obtenues en admettant des multiplets infiniment larges. Cabrera et Dupérier trouvent les nombres 1,54, 1,58 et 1,50 pour Sm^{+++} et 3,61, 3,54 et 3,32 pour Eu^{+++} [7] en s'adressant respectivement aux sulfates hydratés, aux sulfates anhydres et aux oxydes. D'autres valeurs obtenues pour Sm^{+++} par différents expérimentateurs sont 1,53 (Zernicke et James avec le sulfate hydraté); 1,63 (Decker avec une solution de sulfate) et 1,57 (Williams avec de l'oxyde) [8]. Les soins méticuleux pris par Cabrera et Dupérier dans leur récent travail [7] pour éliminer l'influence des impuretés en comparant des échantillons de diverses origines rendent très vraisemblable leur opinion que les valeurs 1,32 et 3,12 obtenues par Stefan Meyer sont trop faibles. Ils contestent, en particulier, que les valeurs de Stefan Meyer doivent être diminuées pour tenir compte de la présence d'un peu de gadolinium. Si l'on exclut les nombres de Stefan Meyer, l'accord entre la théorie et l'expérience est tout à fait satisfaisant. Il est aussi complet qu'on pouvait l'espérer, étant donné que le calcul théorique fait intervenir une évaluation de la largeur du multiplet par la loi du cosinus et une valeur approximative de la constante σ . En outre, l'expérience magnétique porte sur des ions en solution ou faisant partie d'un réseau cristallin; c'est-à-dire dans des conditions très éloignées de l'état gazeux idéal.

Des calculs analogues avec la formule complète (5) ont été effectués également pour les autres terres rares. Le seul cas où les valeurs obtenues diffèrent de celles de Hund de plus de 0,1 magnéton de Bohr est celui de l'ion III pour lequel les mesures magnétiques n'ont pas été faites. Les nouvelles valeurs pour les ions trivalents de Ce, Pr, Nd, III sont 2,56, 3,62, 3,68 et 2,83 au

lieu des valeurs de Hund 2,54, 3,58, 3,62, 2,68. Dans la seconde moitié du groupe des terres rares, les différences sont tout à fait négligeables parce que l'inversion des multiplets rend l'intervalle entre leurs deux niveaux les plus bas grand par rapport à kT .

Des calculs analogues dans le groupe du fer augmentent légèrement les valeurs théoriques données par Laporte [5] pour la première moitié du groupe lorsqu'il tient compte de la largeur finie du multiplet, mais sans introduire les termes du second ordre. Les nouveaux résultats laissent subsister les divergences considérables entre la théorie et l'expérience pour les ions du groupe du fer.

L'intervention de multiplets de largeur comparable à kT fait prévoir des écarts par rapport à la loi de Curie pour Sm^{+++} et Eu^{+++} . Zernicke et James, Williams, et aussi Freed [8] annoncent des coefficients de température $-\frac{1}{\chi} \frac{d\chi}{dt}$ de l'ordre de $1/1600$ pour le samarium à la température ordinaire, tandis que Cabrera et Dupérier trouvent environ $1/500$ pour l'euporium ($1/500$ pour le sulfate, $1/522$ pour l'oxyde) et une valeur extrêmement faible et seulement qualitative pour le samarium. Pour tous les autres ions le coefficient de température a sensiblement la valeur $1/293$ exigée par la loi de Curie, abstraction faite de petits écarts dus sans doute à l'action des atomes voisins. Le caractère particulier à Sm^{+++} et à Eu^{+++} devient maintenant tout à fait compréhensible qualitativement.

Des calculs de la variation de la susceptibilité du samarium et de l'euporium avec la température viennent d'être faits par M^{lle} Frank. En prenant avec Laporte la valeur 34 pour le nombre d'écran σ dans la formule de Goudsmit pour la largeur du multiplet, elle trouve que les coefficients de température $-\frac{1}{\chi} \frac{d\chi}{dT}$ pour Sm et Eu sont respectivement $1/2525$ et $1/525$ à la température ordinaire. Mais si l'on donne au nombre d'écran la valeur 33, ces coefficients deviennent $1/1517$ et $1/542$. La concordance avec les déterminations expérimentales susmentionnées devient donc très bonne si pour Sm on prend 33 au lieu de 34. Ce changement est parfaitement admissible puisque d'après Wentzel [10] il y a une grande incertitude (de ± 4) dans la détermination de σ à partir des données extrapolées fournies par les rayons X. D'ailleurs, Coster [11] donne 33 et non 34 comme la meilleure

valeur fournie par les rayons X. Vu l'incertitude de la méthode des rayons X, on peut se servir du comportement magnétique de Sm pour déterminer la constante d'écran du multiplet. Cette méthode magnétique donne $\sigma = 33 \pm 1$ et a été reconnue plus précise que les déterminations usuelles par rayons X. L'emploi de la valeur 33 au lieu de 34 modifie légèrement les valeurs absolues des susceptibilités de Sm et Eu et fait qu'à température ordinaire les nombres effectifs de magnétons de Bohr sont respectivement 1,55 et 3,40 au lieu de 1,65 et 3,51. Ceci améliore quelque peu la concordance avec la plupart des valeurs absolues de la susceptibilité de Sm, trouvées par l'expérience, et n'introduit pas de désaccord sérieux dans le cas de Eu. Il est vrai que pour Eu le nombre 34 semble donner des résultats un peu meilleurs que 33, mais cela n'est pas étonnant, parce qu'on ne peut jamais s'attendre à une concordance parfaite à l'état solide; d'ailleurs, on sait que la constante d'écran augmente légèrement quand on ajoute des électrons à un groupe incomplet. Un point particulièrement important et assez inattendu, trouvé par M^{lle} Frank, c'est que la théorie prédit que la susceptibilité de Sm doit atteindre un minimum vers 450° K. et augmenter ensuite légèrement à mesure que la température s'élève davantage. Cela s'accorde très bien avec un travail récent, non encore publié, de Cabrera, qui trouve que la susceptibilité de Sm₂O₃ est à fort peu près la même à 700° C. qu'à 300° et qu'il semble y avoir des indications d'existence d'un minimum à une température intermédiaire.

Des expériences sur l'effet gyromagnétique d'un sel contenant Eu⁺⁺⁺ ont été communiquées par Sucksmith à la réunion de 1930 de la British Association. Malgré l'excessive difficulté qu'il y a à les rendre quantitativement précises, ces expériences sont nettement en faveur d'une valeur du rapport gyromagnétique obtenue en tenant compte des termes de Zeeman du second ordre dans le calcul du moment magnétique et non de la valeur conventionnelle et incorrecte obtenue en négligeant ces termes.

En résumé, l'accord entre la théorie et l'expérience est maintenant complet pour toute la série des terres rares. Ceci est particulièrement remarquable en raison du fait que même à l'état solide ces ions se comportent comme pratiquement libres.

Bibliographie.

1. A. LANDÉ, *Z. Physik*, t. 30, 1924, p. 329.
 2. E. HILL et J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, t. 31, 1928, p. 715 (Résumé).
 3. F. HUND, *Z. Physik*, t. 33, 1925, p. 855.
 4. S. GOUDSMIT, *Phys. Rev.*, t. 31, 1928, p. 946.
 5. O. LAPORTE, *Z. Physik*, t. 47, 1928, p. 761. Voir, en particulier, O. LAPORTE, *Handb. d. Astrophys.*, t. III, p. 644, équ. (56), pour la formule relative au type de multiplets dont nous nous occupons (les états normaux rencontrés en magnétisme ont les L, S les plus grands compatibles avec le principe d'exclusion).
 6. J. H. VAN VLECK et A. FRANK, *Phys. Rev.*, t. 34, 1929, p. 1494 et 1625. Voir en particulier la publication de M^{lle} Frank, qui paraîtra dans le *Phys. Rev.*, janv. 1932.
 7. B. CABRERA, *C. R. Acad. Sc.*, t. 180, 1925, p. 668; B. CABRERA et A. DUFÉRIER, *Ibid.*, t. 188, 1929, p. 1640.
 8. ZERNICKE et JAMES, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 48, 1926, p. 2827; H. DECKER, *Ann. der Phys.*, t. 79, 1926, p. 324; E. H. WILLIAMS, *Phys. Rev.*, t. 12, 1918, p. 158; t. 14, 1919, p. 348, et t. 27, 1926, p. 484; FREED, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 52, 1930, p. 2702.
 9. ST. MEYER, *Phys. Zeits.*, t. 26, 1925, p. 5 et 478.
 10. G. WENTZEL, *Z. Physik*, t. 33, 1925, p. 849.
 11. D. COSTER, *Müller-Pouillet's Handbuch der Physik*, II, p. 2057.
-

SUR LES

MOMENTS MAGNÉTIQUES

DES NOYAUX

PAR M. E. FERMI.

On admet généralement que le noyau d'un atome de masse atomique M et de nombre atomique Z est constitué par

$$(1) \quad N_p = M$$

protons, et

$$(2) \quad N_e = M - Z$$

électrons.

Nous nous appuierons toujours dans ce qui suit sur cette hypothèse qui permet d'expliquer de manière simple : *a.* le fait que toutes les masses atomiques sont, avec une grande approximation, des nombres entiers ; *b.* le fait que les noyaux des éléments radioactifs émettent des électrons et que l'on a pu, par des procédés convenables, extraire des protons de certains noyaux.

Nous savons que les électrons ont un moment magnétique égal à un magnéton de Bohr et nous avons, en outre, de bonnes raisons pour penser que les protons ont aussi un moment magnétique, beaucoup plus petit que celui de l'électron. Il est donc logique de prévoir qu'au moins en général ces moments magnétiques ne se neutralisent pas dans le noyau et qu'ils donnent lieu à un moment résultant pour celui-ci. Les moments magnétiques dus à la circula-

tion des particules à l'intérieur du noyau pourront d'ailleurs éventuellement contribuer à ce moment résultant.

En appliquant au noyau les idées ordinaires sur la composition des vecteurs magnétiques, on serait conduit à penser qu'au moins en général son moment résultant devrait être de l'ordre de grandeur du magnéton de Bohr. Cette prévision est entièrement contredite par l'expérience. S'il y avait en effet dans le noyau un moment de cet ordre, il en devrait résulter dans les termes spectroscopiques des multiplicités avec des intervalles du même ordre que dans les multiplets ordinaires. L'existence de multiplicités de ce type doit être considérée comme exclue, et le moment magnétique du noyau ne peut donner lieu qu'à la structure hyperfine. On en conclut que le moment magnétique du noyau doit être de l'ordre du millième du magnéton de Bohr.

La première question qui se pose est celle de comprendre comment il est possible que ce moment soit aussi faible alors que le noyau contient des électrons. Quand le nombre des électrons nucléaires est pair, on peut toujours admettre que leurs moments se neutralisent deux à deux. Le cas d'un nombre impair paraît plus compliqué. Dans ce cas, en effet, même en admettant la compensation la plus favorable, il reste toujours le moment d'un électron non compensé par les moments des autres. On peut essayer d'éviter cette difficulté en remarquant, comme l'a fait Breit, qu'il résulte de la théorie de Dirac que le moment magnétique propre d'un électron est égal à un magnéton de Bohr si l'électron est libre ou faiblement lié, mais que le moment d'un électron très étroitement lié se comporte au point de vue des effets extérieurs comme s'il était plus faible.

Une manière très simple de s'en convaincre est la suivante : considérons un électron dans un champ de forces centrales, et simplifions le problème en nous bornant aux termes du type S. Pour ceux-ci Darwin a démontré que les quatre fonctions de la théorie de Dirac peuvent s'écrire :

$$(x) \quad \begin{cases} \psi_1 = i \cos \delta G(r), \\ \psi_2 = i \sin \delta e^{+i\varphi} G(r), \\ \psi_3 = F(r), \\ \psi_4 = 0 \end{cases}$$

ou bien

$$(\beta) \quad \begin{cases} \psi_1 = i \sin \delta e^{-i\varphi} G(r), \\ \psi_2 = -i \cos \delta G(r), \\ \psi_3 = 0, \\ \psi_4 = F(r), \end{cases}$$

où F et G sont deux fonctions de r seulement; les deux cas (α) et (β) correspondent aux deux orientations de l'électron tournant. Considérons par exemple le cas (α). Des expressions des ψ on déduit aisément les composantes de la densité du courant électrique. Elles ont pour expressions :

$$j_x = 2e \sin \delta \cdot GF \sin \varphi, \quad j_y = -2e \sin \delta \cdot GF \cos \varphi, \quad j_z = 0.$$

Le moment magnétique dû à ces courants est

$$(1) \quad \mu = \frac{8\pi}{3} e \int_0^\infty r^2 GF dr.$$

Si l'on tient compte maintenant de ce que $F^2 + G^2$ représente la densité de probabilité pour la position de l'électron, on trouve que la valeur moyenne de la distance r de l'électron au centre est

$$\bar{r} = 4\pi \int_0^\infty r^3 (F^2 + G^2) dr.$$

Mais on a $2 GF < F^2 + G^2$. On trouve ainsi

$$(2) \quad \mu < \frac{4\pi}{3} e \int_0^\infty r^3 (F^2 + G^2) dr = \frac{1}{3} e \bar{r}.$$

Si nous supposons \bar{r} de l'ordre de 10^{-12} ou 10^{-13} cm, comme ce doit être le cas dans le noyau, on trouve que μ ne peut dépasser l'ordre de grandeur de $1/100^6$ ou $1/1000^6$ du magnéton de Bohr. Une autre difficulté s'élève cependant; si l'électron est lié dans une orbite très étroite, son énergie cinétique est très grande par rapport à mc^2 .

La masse qui lui correspond, d'après la théorie de la relativité, serait de l'ordre de grandeur de la masse du proton au lieu de celle de l'électron. La présence des électrons dans le noyau devrait donc se traduire par de grands écarts à partir de la loi des nombres entiers pour la masse atomique. On peut toujours supposer,

naturellement, que l'électron a une très grande énergie cinétique capable de compenser presque complètement l'énergie potentielle négative, de manière que l'énergie totale de l'électron et par conséquent la variation de masse due à sa présence restent petites. Cette hypothèse semble très artificielle puisqu'on ne voit aucune raison sérieuse d'admettre que les énergies cinétique et potentielle se compensent très exactement. Malgré toutes ces difficultés, on peut cependant conclure cette discussion en disant qu'il n'est peut-être pas impossible de construire une théorie de l'électron dans le noyau expliquant la petitesse du moment magnétique nucléaire sans modifier les lois essentielles de la mécanique de l'électron. Il est évident aussi que, dans l'état actuel de nos connaissances, le calcul théorique du moment magnétique nucléaire est très éloigné de nos possibilités.

Le moment magnétique d'un électron, égal au magnéton de Bohr, est donné par

$$\mu_0 = \frac{eh}{4\pi m_0 c}.$$

Il est naturel d'admettre, bien qu'on n'en ait aucune preuve expérimentale, qu'une expression analogue est valable pour le proton. Dans cette hypothèse, le moment magnétique du proton serait

$$(4) \quad \mu_p = \frac{eh}{4\pi m_p c},$$

où m_p est la masse du proton.

Le moment μ_p serait donc environ 1840 fois plus petit que le magnéton de Bohr. Cette hypothèse, qui repose sur l'idée d'une analogie étroite entre le proton et l'électron, tire quelque vraisemblance du fait que le moment de quantité de mouvement a, pour le proton, la même valeur $\frac{h}{4\pi}$ que pour l'électron. Cela résulte directement du fait que la proportion d'équilibre entre les molécules d'ortho et de parahydrogène est celle de 3 à 1.

On pourrait également penser à généraliser l'expression (4) et à l'étendre au cas d'un noyau de masse M, de nombre atomique Z et de moment de quantité de mouvement $\frac{ih}{2\pi}$. La généralisation la plus simple conduit à la formule suivante pour le moment magné-

tique du noyau :

$$(5) \quad \mu = 2i \frac{Z}{M} \frac{eh}{4\pi m_p c}.$$

Cette formule donne, en effet, des moments magnétiques de l'ordre de grandeur d'un millième de magnéton de Bohr; mais la généralisation qui y conduit apparaît très hypothétique; elle est si difficilement justifiable, même en admettant pour le noyau des propriétés plus voisines de celles de l'atome que nous n'avons lieu de les croire.

Examinons maintenant les renseignements que nous donne l'expérience sur les propriétés magnétiques du noyau. Comme le moment nucléaire est extrêmement petit, on ne peut songer à l'atteindre directement par des mesures de susceptibilité ou par une expérience du type de Stern-Gerlach, et il faut avoir recours à une méthode indirecte.

La seule méthode indirecte qui ait donné quelques résultats se fonde sur l'hypothèse que les structures hyperfines des raies sont dues à l'influence du moment magnétique nucléaire sur le spectre de l'atome. Les résultats seraient relativement sûrs si l'on pouvait penser que cette action est l'unique cause de la structure hyperfine, mais nous verrons qu'il y a des raisons sérieuses de croire que d'autres causes contribuent à produire cette structure. Comme il est impossible d'évaluer même approximativement leur importance, il en résulte une grande incertitude dans la détermination des moments nucléaires.

Nous reviendrons plus loin sur l'examen de ces autres causes possibles de la structure hyperfine; pour le moment nous allons développer les conséquences de l'hypothèse qui l'attribue uniquement à l'influence du moment nucléaire.

Le cas le plus simple est celui d'un atome qui contient seulement un électron n'appartenant pas à un groupe électronique fermé. L'action des groupes fermés sur cet électron peut être représentée simplement par une modification de la loi de force centrale qui attire l'électron vers le noyau. Supposons que celui-ci ait un moment mécanique $i \frac{h}{2\pi}$ et un moment magnétique μ . L'effet de ce moment sur les termes S (plus exactement ${}^2S_{1/2}$) est

de les séparer en deux termes ayant pour différence d'énergie :

$$(6) \quad \delta(^2S_{\frac{1}{2}}) = \frac{2i+1}{i} \frac{8\pi}{3} \mu\mu_0 \psi^2(o),$$

où μ_0 est le magnéton de Bohr et $\psi(o)$ représente la valeur de la fonction propre normalisée de l'électron au point où se trouve le noyau.

L'effet du moment nucléaire sur les termes p, d, \dots est analogue. Pour les termes $^2P_{\frac{1}{2}}$ on trouve une séparation en deux termes avec la différence d'énergie :

$$(7) \quad \delta(^2P_{\frac{1}{2}}) = \frac{2i+1}{i} \frac{3}{8} \mu\mu_0 \bar{\frac{1}{r^3}},$$

où

$$\bar{\frac{1}{r^3}} = \int \frac{1}{r^3} \psi^2 d\tau$$

représente la valeur moyenne de $\frac{1}{r^3}$ pour l'électron considéré.

Pour les termes $^2P_{\frac{3}{2}}$ on peut avoir une séparation en deux, trois ou quatre termes de structure hyperfine selon que $i = \frac{1}{2}, i = 1$ ou $i > 1$. Dans ce dernier cas, les différences d'énergie entre les quatre termes et le terme non perturbé sont

$$(8) \quad \frac{8}{5} \mu\mu_0 \bar{\frac{1}{r^3}}, \quad \frac{i-3}{3i} \frac{8}{5} \mu\mu_0 \bar{\frac{1}{r^3}}, \quad \frac{-i-4}{3i} \frac{8}{5} \mu\mu_0 \bar{\frac{1}{r^3}}, \quad \frac{-i-1}{i} \frac{8}{5} \mu\mu_0 \bar{\frac{1}{r^3}}.$$

Dans le cas $i = 1$, le dernier de ces termes manque, et dans le cas $i = \frac{1}{2}$, ce sont les deux derniers qui manquent.

Considérons par exemple le cas des métaux alcalins, la structure hyperfine pour les raies de la série principale de ces éléments consiste en une séparation de chaque raie en deux composantes. La différence de fréquence entre celles-ci est à peu près la même pour toutes les raies de la série principale de chaque élément. Cette séparation dérive évidemment de la séparation du terme S commun à toutes ces raies. Les petites différences d'une raie à l'autre proviennent d'une structure non résolue des termes p . Si l'on connaissait la valeur i du moment mécanique du noyau et la valeur $\psi(o)$ de la fonction propre de l'électron au point où se

trouve le noyau, nous pourrions calculer au moyen de la formule (6) le moment magnétique μ du noyau. Or, le moment mécanique nucléaire peut être déterminé par le rapport des intensités alternatives des spectres de bandes, ou, dans le cas où les spectres de bandes ne peuvent pas être analysés, on peut l'obtenir exactement de la même manière par le rapport des intensités des deux composantes de la structure hyperfine. Dans beaucoup de cas il doit être possible de réaliser effectivement cette mesure. Par contre, il ne semble pas possible d'atteindre par des mesures la valeur de $\psi(0)$. Pour en obtenir une évaluation, j'ai appliqué une méthode de statistique qui donne des résultats très incertains. Je crois que l'erreur sur les valeurs de ψ_0^2 qu'elle donne peut être de l'ordre de 30 pour 100.

Même dans le cas d'atomes plus complexes que ceux des métaux alcalins, on peut aisément trouver des formules théoriques pour représenter la structure hyperfine due à l'existence d'un moment magnétique nucléaire, en appliquant les règles de couplage des vecteurs quantiques. Les formules sont très simples si l'on peut admettre que les seuls électrons S sont couplés étroitement avec le moment nucléaire, ce qui est probablement vrai dans beaucoup de cas.

Si l'on pouvait être sûr que la structure hyperfine est due exclusivement à l'action du moment nucléaire, les méthodes que nous venons d'exposer pourraient effectivement servir à une détermination plus ou moins approchée de ce moment. Si l'hypothèse de cette influence exclusive est exacte, la structure hyperfine des différents termes du spectre doit fournir toujours la même valeur pour le moment nucléaire. Pour les métaux alcalins la structure du terme fondamental est seule bien connue, de sorte qu'il n'est pas possible de faire ce contrôle. Dans le cas du thallium, on connaît la structure hyperfine des termes $7^2 S_{\frac{1}{2}}$ et $6^2 P_{\frac{1}{2}}$; d'autre part, les observations de l'effet Zeeman sur les structures hyperfines du thallium prouvent que, pour le noyau de cet élément, on a $i = \frac{1}{2}$. On peut ainsi calculer le moment magnétique par deux voies indépendantes, et l'on trouve que les deux valeurs ainsi obtenues ne sont pas égales. La valeur fournie par

le terme $7^2 S_{\frac{1}{2}}$ est en effet quatre fois plus petite environ que celle fournie par le terme $6^2 P_{\frac{1}{2}}$. Il n'est pas probable qu'une différence aussi grande puisse tenir à l'évaluation statistique des fonctions propres. Il est beaucoup plus probable que cet écart tient au fait que l'action du moment magnétique nucléaire n'est pas la seule cause de la structure hyperfine. Il faut donc examiner quelles sont les autres causes possibles de cette structure.

Un petit déplacement des termes spectroscopiques d'un atome peut tenir au fait que le champ électrique au voisinage ou à l'intérieur du noyau ne suit pas la loi de Coulomb. On a peut-être un exemple d'un cas de ce genre avec le néon, car il semble que les spectres des deux isotopes de cet élément soient un peu déplacés l'un par rapport à l'autre. Il s'agit dans ce cas d'un déplacement du type qui correspond à une perturbation de symétrie sphérique dans le champ électrique du noyau et non pas à une séparation des termes en plusieurs composantes du type que l'on observe ordinairement dans les structures hyperfines. Dans le cas d'un noyau ayant un moment mécanique, on pourrait admettre que son champ électrique n'a pas exactement la symétrie sphérique, mais seulement une symétrie de révolution autour de l'axe du moment mécanique. On peut aisément se convaincre qu'une anomalie électrique de ce genre ne peut pas, au moins dans les cas les plus simples, produire une séparation en composantes des termes de l'atome, mais seulement un déplacement. Cela est vrai en particulier pour les noyaux avec $i = \frac{1}{2}$, comme dans le cas du thallium.

Il existe une autre cause qui peut produire une séparation du type des structures hyperfines : c'est la résonance entre les électrons périphériques et les électrons nucléaires. On trouve en effet que l'ordre de grandeur de la séparation due à cette cause sur les termes S est le suivant :

$$\delta_R = e^2 r_0^2 \psi^2(0),$$

où e est la charge de l'électron et r_0 une longueur de l'ordre des dimensions de l'orbite de l'électron nucléaire. En comparant cette formule avec (6), on trouve que l'effet de la résonance peut être du même ordre de grandeur que celui du moment magnétique nucléaire si l'on prend r_0 de l'ordre de 10^{-12} cm. Au contraire,

il est probable que l'effet de la résonance sur les termes p est négligeable.

Il résulte de cette discussion qu'on ne peut actuellement connaître rien de plus que l'ordre de grandeur des moments nucléaires.

Il est possible que des résultats plus précis puissent être obtenus en analysant complètement la structure hyperfine du spectre d'un élément simple et en examinant avec soin toutes les causes qui peuvent contribuer à la produire.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. FERMI.

M. PAULI. — La structure fine de Li est particulièrement intéressante. Elle semblait incompréhensible. Notamment la structure de Li^+ dans le terme fondamental ortho de l'ion pour lequel la théorie donne des triplets. On trouve une structure hyperfine remarquablement grande. Spectre Li_7 . Goudsmit et Young ont expliqué cette structure. C'est le premier électron de valence (dans la couche K) qui l'explique. Il passe près du noyau et donne une interaction magnétique de son moment avec celui du noyau. Il semblerait qu'on eût $i = \frac{1}{2}$. Ceci expliquerait que dans le spectre Li I (atome neutre) cette grande structure hyperfine disparaît, car la couche K est complète et les moments magnétiques des deux électrons se compensent. Mais on peut encore, par l'étude de la molécule Li_2 (mesure du rapport des intensités), déterminer le moment mécanique du noyau, d'où l'on trouve $i = \frac{1}{2}$. J'ai fait étudier par M. Güttinger si l'hypothèse $i = \frac{3}{2}$ explique également la structure hyperfine. Nous avons trouvé plus de composantes qu'il n'y en a, mais il faut supposer que quelques composantes ne sont pas complètement résolues dans l'expérience et la concordance de la théorie avec l'expérience est très bonne en général. Autre point peut-être plus intéressant : il y a deux isotopes : Li_7 et Li_6 . Il y a dans la structure hyperfine un triplet dû sans aucun doute à Li_6 . Il semble bien que les lignes de ce triplet sont réellement simples. Dans ce cas l'explication la plus satisfaisante semble être que le moment d'impulsion de Li_6 est nul. On pourrait prévoir : si le n total des particules est pair, i est entier; s'il est impair, i est entier et demi. Or le Li_6 a un nombre de particules impair; une particule α , deux protons et un électron. Il semble que le moment de cet électron ait disparu. On a observé quelque chose d'analogue dans N par des mesures spectroscopiques des rapports d'intensité sur le spectre de bandes. Donc la règle valable pour les atomes ne l'est plus pour les noyaux.

M. STERN. — 1^o Importance du sujet. Essais de détermination par la méthode des rayons moléculaires : avec le mercure pas de moment décelable (grand nombre d'isotopes); la méthode n'est pas encore très sensible. Avec l'eau résultat positif.

2^o Le moment magnétique du noyau est-il vraiment de l'ordre du millième de celui du magnéton de Bohr ?

Du côté théorique on a prétendu que le moment magnétique du noyau de Li devrait être de l'ordre de grandeur d'un magnéton de Bohr. A l'Institut de Chimie physique de Hambourg, Taylor a examiné Li par la méthode des rayons moléculaires, mais n'a pas trouvé pareil moment.

3^o Peut-être peut-on voir dans une remarque de Bohr une preuve théorique du fait que le noyau n'a pas de moment de l'ordre de grandeur de μ_3 . Bohr a montré que l'on ne peut pas mesurer le moment magnétique de l'électron par des rayons, c'est-à-dire sans considérer leur nature ondulatoire. Or, je voudrais faire observer que ce qui convient à l'électron, convient aussi au proton.

Si l'on renverse donc le théorème de Bohr, on peut en conclure que le moment magnétique du proton doit être 2000 fois plus petit que celui de l'électron, car un moment plus grand pourrait être mesuré par une expérience de rayons, puisque la masse du proton est 2000 fois plus grande que celle de l'électron, de sorte que son onde de de Broglie est 2000 fois plus petite.

Si l'on va plus loin encore et que l'on applique ce renversement du théorème de Bohr à des noyaux complexes, on pourrait penser que le moment magnétique permis pour ceux-ci devrait être beaucoup plus petit encore qu'un moment de proton, parce que leur masse est beaucoup plus grande. Mais cela n'est pas exact, parce que ces noyaux complexes ont aussi une plus grande charge et par conséquent une force de Lorentz plus grande.

M. FERMI. — Deux noyaux contenant un nombre pair de protons et un nombre impair d'électrons sont le Li_8 (6 protons et 3 électrons) et le N_{14} (14 protons et 7 électrons).

M. KRAMERS. — Bien que la chose soit universellement connue, je me permets de rappeler ici que parmi les noyaux

stables connus il n'y en a que trois qui ont une charge nucléaire représentée par un nombre *impair* et un poids atomique *pair*; ce sont Li_6 ($Z = 3$), Bi_{10} ($Z = 5$) et N_{14} ($Z = 7$). (RaC' et $\text{Th C}'$ sont des noyaux instables à Z impair et A pair). Si Li_6 et Bi_{10} sont particulièrement intéressants, c'est parce qu'on a précisément trouvé chez N_{14} des écarts à ce qu'on devrait trouver d'après le principe de construction.

M. RICHARDSON. — L'idée que je me fais du rôle joué par l'électron dans le noyau diffère quelque peu de celle de M. Fermi. M. Fermi a montré clairement que les électrons n'ont pas de moment magnétique comparable au magnéton de Bohr. Nous savons d'autre part par l'alternance des intensités des spectres de bandes que les noyaux ont un moment angulaire des unités correspondantes, par exemple $\frac{h}{4\pi}$ dans H_2 . Les structures fines des raies spectrales sont compatibles avec des grandeurs analogues de moments angulaires nucléaires, par exemple $1 \frac{h}{4\pi}$ environ pour Cs et Tl et $9 \frac{h}{4\pi}$ pour Bi. Cela indique que les noyaux tournent comme une masse d'un mouvement quantifié mais que les électrons constituant du noyau n'ont pas de mouvement quantifié, ni orbital ni de gyration. Les effets magnétiques (couplage) qu'ils produisent dans les autres électrons sont en bon accord avec cette supposition. Dans les limites où la structure du noyau ressemble à celle d'un électron, le rapport entre son moment magnétique et son moment angulaire doit être $\frac{e}{m}$, où e est sa charge et m sa masse ⁽¹⁾. Je tiens pour éminemment probable que cette formule donne une première approximation du rapport; dans le cas de l'électron, où nous connaissons la réponse exacte à la question, elle donne le bon résultat. Nous pouvons déduire les moments angulaires du noyau de la variation des intensités des bandes spectrales. Si nous calculons alors le moment magnétique à partir du moment angulaire nucléaire au moyen de cette formule,

(1) Pour le calcul, voir les *Rapports du troisième Conseil de Physique Solvay*, 1921, p. 220.

nous trouvons des valeurs du bon ordre de grandeur pour les données relatives à la fine structure spectroscopique. Il semble donc qu'il n'y a plus de place, ou du moins pas beaucoup, pour des rotations quantifiées des électrons nucléaires. L'idée que les électrons du noyau ne sont pas quantifiés trouve encore un appui dans le spectre des rayons β . Celui-ci est un spectre continu que l'on ne peut expliquer par des électrons quantifiés. J'ignore ce que fait l'électron dans le noyau, si ce n'est agir comme ciment. C'est là peut-être un problème d'un caractère tout à fait différent de ceux auxquels nous sommes habitués. Je ne suis pas tout à fait convaincu que la question doit se poser de savoir ce qu'un électron comme tel fait dans un espace aussi petit qu'un noyau.

M. FERMI. — Je suis d'accord avec M. Richardson sur ce point que nous ne savons pas ce que font les électrons à l'intérieur du noyau. Il me semble toutefois qu'il convient de rechercher avant tout comment ils devraient se comporter dans l'hypothèse, très improbable il est vrai, où ils seraient régis par les mêmes lois qui régissent les atomes. Les contradictions que nous rencontrerons dans cette voie nous contraindront, sans doute, à conclure que les lois sont différentes. Pour ce qui regarde l'hypothèse que le moment magnétique nucléaire dépend exclusivement du rapport $\frac{e}{m}$ comme pour l'électron, il ne me paraît pas probable qu'elle puisse donner beaucoup plus que l'ordre de grandeur du moment.

M. RICHARDSON. — Je reconnais qu'il est très important que ces calculs aient été faits. Mais il me semble que la question du comportement des électrons associés au noyau doit impliquer des considérations d'un caractère différent. Quel que soit leur rôle, il paraît certain qu'ils ne sauraient être quantifiés dans le sens ordinaire.

M. ZEEMAN. — La décomposition magnétique des raies spectrales fournit un moyen de déterminer la valeur du moment nucléaire I . Si une raie spectrale présente une structure hyperfine produite par un moment nucléaire I , il faut que dans un champ

magnétique très intense chacune des composantes ordinaires de la raie magnétiquement décomposée soit subdivisée en $2I + 1$ constituantes de structure hyperfine. Si l'on parvient à analyser cette décomposition, la valeur du moment nucléaire est établie avec grande certitude. Mais comme les difficultés expérimentales qui se présentent dans cette analyse sont excessivement grandes, le nombre de cas dans lesquels on a réussi à déterminer le moment nucléaire de cette façon est encore très petit. Comme premier exemple, et en même temps le plus beau, on peut citer la décomposition magnétique de la raie $\lambda 4723$ du *bismuth*, qui fut étudiée par Back et Goudsmit en 1928. On constate que chacune des composantes ordinaires se compose de 10 subcomposantes. On en déduit pour le moment nucléaire la valeur $9/2$. Un grand nombre d'autres raies du *bismuth* présentent des structures hyperfines et des décompositions magnétiques qui sont pleinement d'accord avec cette valeur du moment nucléaire, ainsi qu'il résulte d'un article que j'ai publié récemment en collaboration avec MM. Back et Goudsmit.

Il y a quelque temps on a examiné au laboratoire d'Amsterdam la décomposition magnétique de l'*indium*. On constata que pour la raie $\lambda 4101$, qui forme un quadruplet dans le champ magnétique, les composantes extérieures sont un peu élargies ⁽¹⁾. A l'observation en dehors du champ magnétique on voit que cette raie offre, tout comme $\lambda 4511$, une structure hyperfine. Il n'a pas été possible de déduire de cette structure une valeur pour le moment nucléaire. Mais on a examiné à nouveau la décomposition magnétique avec un spectroscopie à pouvoir séparateur très grand, ce qui fut obtenu en croisant une plaque Lummer-Gehrcke avec un grand réseau disposé stigmatiquement. On ne parvint pas cependant à découvrir une subdivision dans les composantes extérieures fortement élargies de la raie $\lambda 4101$. Tout ce qu'on peut en conclure, c'est que très probablement la valeur du moment nucléaire est plus grande que la valeur $I = 1$ que Jackson crut pouvoir déduire des structures hyperfines étudiées par lui sur les mêmes raies et sur un grand nombre de raies dans l'ultraviolet ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Voir *Atti del Congresso internazionale dei Fisici*, Como, septembre 1927.

⁽²⁾ J'ai examiné récemment en collaboration avec MM. J. H. Gisolf et

M. LANGEVIN. — Comme exemple récent de détermination du moment nucléaire à partir de la structure hyperfine en dehors du champ magnétique, on pourrait encore citer le *praseodyme*. White examina la structure hyperfine de 173 raies. Il trouva un moment nucléaire de $5/2$. Très remarquable est le cas du *cadmium* où l'on doit admettre deux moments nucléaires différents : 0 et $1/2$; le premier pour les isotopes pairs, le second pour les isotopes impairs.

M. DIRAC. — A mon avis le fait que l'électron semble perdre son moment magnétique dans le noyau n'est pas un phénomène si mystérieux qu'il ait besoin d'une explication spéciale. Pour moi, il est tout simplement la conséquence de la grande vitesse de changement de l'orientation de l'électron due aux grandes forces qui agissent dans le noyau. Même si le moment de l'électron conserve toujours sa valeur absolue d'un magnéton de Bohr, si ce moment change très rapidement de direction, ce ne peut être que sa valeur moyenne qui ait une influence sur le spectre de l'atome, et cette valeur moyenne pourrait bien être très petite.

Suivant les idées de la mécanique nouvelle, nous pouvons dire qu'à chaque instant il y a une probabilité de 50 pour 100 à peu près, pour que le moment de l'électron ait une direction donnée et en même temps une probabilité de 50 pour 100 pour qu'il soit dans la direction opposée. Il est nécessaire que la composante du moment dans n'importe quelle direction ait toujours comme valeur propre un magnéton de Bohr environ. Si nous mesurons le moment par une méthode quelconque, nous obtenons toujours comme résultat l'une ou l'autre de ces valeurs propres.

M. FERMI. — Dans mes considérations sur un électron renfermé

T. L. de Bruin la structure hyperfine et la décomposition magnétique du *rhénium*. Cet élément est très riche en structures hyperfines. On trouva que pour la raie λ 3460 les composantes de décomposition magnétique ordinaires sont subdivisées en six composantes de structure hyperfine. Il s'ensuit immédiatement que pour les deux isotopes du rhénium la valeur du moment nucléaire est $5/2$. Ce résultat est confirmé par la structure hyperfine observée en dehors du champ (voir *Nature*, 10 octobre 1931, et *Proceedings Amsterdam*, janvier 1932). (Note ajoutée lors de la correction des épreuves.)

dans un très petit volume, j'entendais mesurer le moment magnétique par le rapport entre le maximum d'énergie que l'électron prend dans un champ magnétique et l'intensité du champ même. C'est précisément cette grandeur, classiquement égale au moment magnétique, qui a une importance dans l'étude de l'interaction qui donne lieu aux structures hyperfines.

M. DIRAC. — La position d'un électron et son moment magnétiques sont deux variables qui commutent. On peut donc les mesurer toutes deux simultanément sans incertitude. Si nous savons que l'électron est dans un très petit volume déterminé, cela ne nous empêche pas de mesurer son moment magnétique.

D'après la théorie relativiste le moment magnétique est indépendant de la vitesse de l'électron, malgré le changement de masse. Plus exactement, on devrait dire que les valeurs propres du moment sont indépendantes de la vitesse.

M. HEISENBERG. — L'argument avancé par M. Dirac, que les moments magnétiques des électrons nucléaires peuvent disparaître en moyenne, ne me paraît pas suffisant dans bien des cas pour lever les difficultés théoriques. Dans le cas de Li_6 , par exemple, on pourrait observer dans la structure fine un moment magnétique de l'ordre de $1/1000^{\text{e}}$ magnéton de Bohr. Cependant, l'expérience montre clairement la disparition du moment magnétique et du moment de rotation des électrons nucléaires. D'ailleurs, les difficultés de la statistique nucléaire ne sont certainement pas levées, pour l'azote par exemple.

L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU PARAMAGNÉTISME

LE MAGNÉTON

PAR M. B. CABRERA.

CHAPITRE I.

DÉFINITIONS GÉNÉRALES. MÉTHODES DE MESURE.

1. Quand on introduit un corps quelconque dans un champ magnétique, il se produit un changement dans la distribution des lignes de force de celui-ci, que l'on a interprété en imaginant que chaque élément du corps acquérait un moment magnétique proportionnel à son volume

$$(I, I) \quad d\vec{\mathcal{M}} = \vec{I} dv;$$

le facteur de proportionnalité, \vec{I} , dépend de la nature du corps et aussi de l'intensité du champ \vec{H} . Le vecteur \vec{I} est appelé *aimantation*.

D'après cette définition, la détermination de \vec{I} exige la connaissance du volume occupé par la substance. Cette grandeur n'est pas toujours facile à mesurer. On est ainsi conduit à rapporter le moment $d\vec{\mathcal{M}}$ à la masse, au lieu du volume, en écrivant

$$(I, II) \quad d\vec{\mathcal{M}} = \vec{J} dm;$$

le nouveau vecteur \vec{J} appelé *aimantation spécifique* est lié à \vec{I} par

la relation évidente

$$(1, 2) \quad \vec{J} = \frac{\vec{I}}{\rho},$$

ρ étant la densité de la matière dans l'élément de volume considéré. L'introduction de \vec{J} se justifie par des raisons d'ordre physique très importantes que nous reconnâtrons par la suite.

On peut mettre en évidence la dépendance de \vec{I} et \vec{J} par rapport à \vec{H} , en écrivant

$$(1, 3) \quad \vec{I} = k\vec{H}, \quad \vec{J} = \chi\vec{H},$$

où k et χ sont *a priori* des fonctions de H dont la forme dépend de la nature du corps, et qui peuvent permettre à l'aimantation de conserver une valeur finie même quand H tend vers zéro.

Pourtant dans la généralité des cas, en particulier dans ceux qui nous intéressent ici, k et χ sont des constantes pour chaque corps. Elles sont appelées respectivement *susceptibilité* et *susceptibilité spécifique* ou *coefficient d'aimantation* et il existe évidemment entre elles la relation

$$\chi = \frac{k}{\rho}.$$

Au point de vue de ces coefficients les corps se classent en trois groupes. Les plus nombreux, ceux que Faraday appela *diamagnétiques*, ont des susceptibilités négatives et constantes; dans le groupe des *paramagnétiques*, ces coefficients sont positifs et indépendants du champ; enfin le troisième groupe est formé des corps dits *ferromagnétiques* en raison du plus commun et du mieux connu d'entre eux, le fer, pour lesquels k et χ sont des fonctions positives du champ, dans la mesure où n'interviennent pas les phénomènes d'hystérésis.

2. La détermination expérimentale de ces coefficients s'obtient en mesurant les actions dues à la présence de la matière considérée, dans des champs de distribution connue. En particulier sur chaque élément de volume il s'exerce une force qui tend à produire un déplacement de la matière dans le champ, et dont la composante

dans la direction des x est

$$(2, 1) \quad dX = \frac{k_{ap}}{2} \frac{dH^2}{dx} dv$$

ou, pour un volume fini,

$$(2, 2) \quad X = \frac{k_{ap}}{2} \int_V \frac{dH^2}{dx} dv.$$

Si l'on connaît la distribution du champ, et si l'on mesure X , on pourra obtenir k_{ap}

$$k_{ap} = k - k_0.$$

Ici on suppose que le corps caractérisé magnétiquement par k se trouve plongé dans un milieu de susceptibilité k_0 . De plus l'équation (2, 2) a été obtenue dans l'hypothèse où k_{ap} est uniforme, et par suite k , dans toute l'étendue du volume d'intégration, condition qui n'est remplie que dans des cas exceptionnels. Il en est ainsi, en particulier lorsque v est très petit. On peut aussi faire intervenir le coefficient d'aimantation apparent défini par

$$\chi_{ap} = \chi - \frac{k_0}{\rho}.$$

On a alors

$$X = \frac{\chi_{ap}}{2} \int_V \frac{dH^2}{dx} dm.$$

Le domaine de l'intégration dépend naturellement du volume occupé par le corps à l'intérieur duquel on a besoin de connaître la distribution du champ. Il est en général assez petit pour que l'on puisse introduire la valeur moyenne de $\frac{dH^2}{dx}$, ce qui donne

$$(2, 3) \quad X = \frac{\chi_{ap}}{2} \left(\frac{dH^2}{dx} \right)_m.$$

Il est toujours difficile de connaître $\left(\frac{dH^2}{dx} \right)_m$ avec une grande précision et par suite la méthode en question peut seulement servir à comparer deux corps dont l'un a une susceptibilité connue. Il suffit donc de s'assurer que les variations de volume n'introduisent pas dans $\left(\frac{dH^2}{dx} \right)_m$ des différences supérieures aux erreurs dues à d'autres causes et qu'on ne peut pas éviter.

3. Un des problèmes les plus intéressants que pose l'appli-

cation de cette méthode réside dans le choix d'une distribution du champ dans laquelle $\left(\frac{dH^2}{dx}\right)_m$ soit assez grand et suffisamment constant. Depuis l'époque où Faraday appliqua pour la première fois cette méthode, jusqu'aux réalisations plus parfaites de ces dernières années, on a analysé à plusieurs reprises ces conditions optima du champ. On comprend sans difficulté qu'il est désirable d'obtenir dans une direction définie, x , une valeur de $\frac{dH^2}{dx}$ grande, sensiblement constante dans un volume un peu plus grand que celui des échantillons étudiés. On gagne beaucoup à avoir $\frac{dH^2}{dx}$ maximum dans cette région, mais il convient que ce maximum soit suffisamment étalé. Dans les directions y, z , normales à x , on doit avoir

$$\frac{dH^2}{dy} = \frac{dH^2}{dz} = 0,$$

car sauf des précautions extrêmes, qu'il est toujours très difficile de prendre, pour empêcher tout mouvement qui ne soit pas suivant la direction des x , les forces suivant y et z pourraient entraîner l'échantillon hors de l'espace où l'on connaît $\frac{dH^2}{dx}$.

Depuis les travaux de Weiss et Foëx [1], on réalise en général des conditions optima en utilisant un électro-aimant ayant ses deux noyaux en ligne droite avec des surfaces frontales cylindriques parallèles à z et taillées suivant un profil convenable. Ainsi on remplit facilement la condition $\frac{dH^2}{dz} = 0$ dans des régions assez grandes; mais la condition $\frac{dH^2}{dy} = 0$ ne peut être satisfaite que dans une région très étroite, et en rapprochant suffisamment les pièces polaires de l'électro-aimant. On doit donc donner aux échantillons une forme cylindrique de section très petite dans le plan des xy et augmenter par compensation la longueur suivant la direction z .

Récemment R. A. Federay [3] a cherché une autre solution applicable à des échantillons de forme sensiblement sphérique en choisissant les surfaces frontales de l'entrefer de manière qu'il y ait une portion étendue de l'axe du champ (axe des x) dans laquelle $\frac{dH^2}{dx}$ garde une valeur sensiblement constante.

Quels que soient le procédé utilisé pour mesurer X et la précision avec laquelle on a réalisé les conditions prescrites pour l'application de la méthode, il sera nécessaire pour connaître X de comparer les équilibres obtenus en présence du champ et après sa suppression. L'hystérésis du noyau de l'électro rend souvent difficile cette dernière observation et il est plus commode d'employer des champs symétriques par rapport au plan des y, z perpendiculaire à la direction des x [4]. De chaque côté de ce plan existent deux régions symétriques dans lesquelles $\frac{dH^2}{dx}$ est maximum. Les valeurs de X quand le corps occupe l'une ou l'autre de ces régions sont égales et de signes contraires, de sorte qu'elles seront déduites de la différence des lectures correspondantes sur l'échelle. Il est clair que pendant toute la durée de l'expérience le champ doit demeurer invariable, qu'il soit engendré par un aimant permanent ou par un électro-aimant; dans ce dernier cas il ne suffit pas pour avoir H constant de maintenir le courant invariable, il faut aussi s'assurer que le fer ne s'échauffe pas sensiblement.

4. La mesure de X s'effectue par l'une des diverses méthodes statiques employées en physique. On peut utiliser la torsion d'un fil ou d'un ruban élastique; ou bien la pesanteur, en fixant le corps à une tige suspendue par un système de fils, qui ne possède qu'un degré de liberté dans la direction de l'action magnétique [2]. Par suite du déplacement dans cette direction, le poids du corps engendre un couple qui neutralise l'action du champ.

Au lieu d'utiliser la compensation par une réaction élastique ou de pesanteur, il est préférable d'équilibrer les forces à mesurer par des actions électrodynamiques de circuits de forme et de position convenables, ou par celles d'un circuit et d'un aimant permanent. La disposition à adopter peut être et a été très variable suivant les expérimentateurs. Il faut seulement remarquer que, quelle que soit la méthode employée pour cette mesure de X , la précision obtenue dépasse très peu le millième et quelquefois ne l'atteint pas; il n'est pas non plus aisé de dépasser cette limite en respectant d'autres conditions qui sont indispensables pour l'exactitude de la méthode, par exemple l'invariabilité de $\left(\frac{dH^2}{dx}\right)_m$ de l'une à l'autre des mesures dont dépend la détermination. On

peut considérer que la précision avec laquelle on connaît actuellement les coefficients d'aimantation n'est pas supérieure au millième.

5. Il faut citer ici, à juste titre, une variante de la méthode précédente, que G. Athanasiadis [5] a proposée récemment et qui est applicable aux liquides. Elle utilise le changement de dimensions des gouttes qui se forment à l'extrémité d'un tube très fin quand il existe un champ magnétique non uniforme à cet endroit. Cette méthode certainement élégante exige pourtant des conditions difficiles à réaliser si l'on veut obtenir une précision de $1/1000^e$.

On a utilisé plus d'une fois le moment du couple

$$\vec{M} = \frac{1}{2} k_{ap} \int_V (\overrightarrow{\text{grad } H^2} \cdot \vec{r}) dV$$

qui agit sur un corps de forme ellipsoïde placé dans un champ non uniforme. Pour déduire la susceptibilité vraie de la susceptibilité apparente mesurée, il faut connaître celle du milieu ambiant, k_0 ; on obtient celle-ci en utilisant un corps de susceptibilité connue k_c . On prend généralement pour ce corps un petit cylindre de verre que l'on suspend par un fil de quartz de manière que son axe forme avec H un angle de 45° .

6. Quand il s'agit d'un corps de densité parfaitement homogène, comme c'est le cas pour un liquide ou un gaz, et qu'on dispose d'une quantité suffisante, on peut utiliser une méthode qui présente sur celle de Faraday des avantages certains, principalement parce qu'elle conduit à la détermination de la susceptibilité en valeur absolue. Considérons un cylindre du corps, susceptible de se mouvoir dans le sens de son axe, et situé dans un champ quelconque. Par une simple intégration de (2, 1) on obtient

$$(6, 1) \quad X = \frac{k_{ap}}{2} s (H^2 - h^2),$$

où s est la section du cylindre, H la valeur du champ dans l'entrefer et h à l'endroit occupé par l'autre extrémité du cylindre. Puisque

seules importent les valeurs du champ aux extrémités, il est possible d'utiliser un électro-aimant satisfaisant à la seule condition de produire un champ constant H dans un volume assez grand pour permettre une mesure précise de ce champ.

On a appliqué quelquefois cette méthode à des corps solides, mais elle est seulement justifiée dans les cas d'homogénéité suffisante, qui ne sont pas fréquents. En particulier, l'emploi de tubes de verre remplis de poudre cristalline ne permet pas de supposer que la densité a une valeur constante, et dans ces conditions l'intégration faite en (6, 1) n'est pas légitime. C'est seulement pour les fluides qu'on peut avoir la garantie d'une homogénéité parfaite.

7. Pour cette catégorie de corps, on peut procéder en les enfermant dans un tube et en opérant exactement comme dans le cas des solides ou bien utiliser un vase fixe qui contienne le fluide sur lequel le champ magnétique exerce son action, celle-ci pouvant être neutralisée par différents procédés. Le cas le plus intéressant est celui de la méthode suivie par Quincke pour les liquides [6]. Une des branches d'un tube en U est placée entre les pièces polaires d'un électro-aimant et l'on y verse la substance à étudier, de manière que le niveau reste sensiblement à la hauteur de la région de champ uniforme. L'expression (6, 1) donne la différence des pressions sur les surfaces libres dans les deux branches. Puisqu'elle est différente de zéro, elle provoquera une dénivellation l et par conséquent il apparaîtra entre les deux surfaces une différence de pression hydrostatique. En négligeant h^2 par rapport à H^2 , on peut écrire la condition d'équilibre

$$\frac{1}{2} k_{ap} H^2 = l \rho g,$$

ce qui permet de tirer k_{ap} quand on connaît la densité ρ du liquide. Dans l'équation ci-dessus, figurent uniquement des grandeurs accessibles à l'expérience, et en particulier la dénivellation l . Sa mesure directe présente des difficultés, aussi est-il préférable de la déduire de la variation du niveau dans la branche extérieure au champ. En appelant d cette variation, et s , S les sections des

deux branches, on a

$$l = d \left(1 + \frac{s}{S} \right).$$

Très souvent (Olivier) on a $s \ll S$, ce qui donne $l = d$.

8. La susceptibilité apparente k_{ap} est la différence des deux constantes obtenues pour le liquide et l'atmosphère ambiante; pour celle-ci il vaut mieux remplacer l'air par un gaz diamagnétique (H_2 ou CO_2), mais cela oblige à remplacer le tube en U par

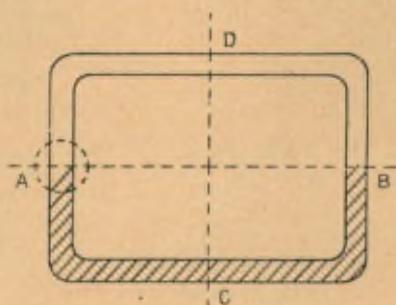


Fig. 1.

un autre en forme d'O dans lequel la partie au-dessus de AB contient le gaz, la partie inférieure le liquide; sur le côté gauche de CD agit le champ, le plus souvent concentré dans une région limitée qui comprend la partie où se trouve la surface libre du liquide.

En maintenant dans la partie au-dessus de AB un courant permanent de gaz avec échappement dans l'atmosphère, on peut opérer dans des conditions identiques à celles que l'on a dans le tube en U, mais E. Bauer et A. Piccard [7] ont préféré fermer complètement en ramenant le niveau du liquide dans le champ à la position primitive par une déformation du tube, dont les deux portions verticales sont reliées au moyen de tubes en spirale de diamètres et de longueurs appropriés et tels que l'amortissement des oscillations du liquide soit critique.

La même disposition a été appliquée à la mesure des petites différences de susceptibilités dans des corps de densités presque égales; par exemple dans les dissolutions de très faibles concentrations en remplissant la branche supérieure avec le dissolvant

pur (Piccard et Cherbuliez) [8], et aussi pour deux gaz comme l'oxygène et le gaz carbonique (Bauer et Piccard). La difficulté principale de ce procédé réside dans la diffusion mutuelle des deux fluides, puisque la couche où se produit le mélange ne doit pas empiéter hors de la région où le champ est constant. Cette difficulté a été complètement résolue.

9. Dans ces dernières années, E. Lehrer [9] a réussi à produire, au moyen de différences de température entre différentes régions de la substance, la variation du coefficient nécessaire pour donner lieu à des forces magnétiques. On s'arrange pour que dans la région de champ uniforme H se trouve la surface de séparation entre deux portions de la substance portées aux températures différentes T_1 et T_2 . Si le gaz est diamagnétique,

$$k = \chi = \frac{P}{RT} \chi,$$

où R est la constante des gaz parfaits pour une molécule. Par conséquent la différence de pression engendrée en présence du champ magnétique H par la différence de température est

$$\Delta p = \frac{1}{2} \frac{H^2 P}{R} \chi \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Si le gaz est paramagnétique, puisque $\chi = \frac{C}{T}$,

$$\Delta p = \frac{1}{2} H^2 \frac{P C}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Il a été nécessaire de prendre des précautions spéciales pour empêcher que la région de température variable dans le tube coïncide avec la partie de celui-ci qui est située dans un champ également variable.

10. Wiedemann a établi expérimentalement l'exactitude de la loi des mélanges

$$\chi = m_1 \chi_1 + m_2 \chi_2 + m_3 \chi_3 + \dots$$

avec

$$m_1 + m_2 + m_3 + \dots = 1,$$

si χ_1, χ_2, \dots sont les susceptibilités des corps qui entrent respectivement dans les proportions m_1, m_2, m_3, \dots par unité de masse. De plus, on peut déduire la loi de raisonnements purement énergétiques, ainsi que l'a fait Königsberger.

En supposant que cette loi est valable, il est possible d'obtenir une des susceptibilités, χ_1 , par une méthode de compensation. Par exemple, Liebknecht et Wills, en employant des dissolutions aqueuses pour lesquelles $\chi = 0$, ont déduit les valeurs qui correspondent à un sel dissous. Plus tard le même A. P. Wills et L. G. Hector [10] utilisèrent la méthode de variation de pression du gaz, jusqu'à avoir $k_{ap} = 0$.

Quand il s'agit d'un gaz paramagnétique on détermine les pressions de ce gaz qui annulent les actions apparentes sur deux dissolutions de concentrations légèrement différentes. En définitive, la susceptibilité du gaz, k_0 , dans les conditions normales (T_0, p_0) se détermine par rapport à celle de l'eau, χ_{aq} , au moyen de l'expression

$$k_0 = a \Lambda p_0 \chi_{aq},$$

où a et Λ sont des constantes déduites des densités et des concentrations des dissolutions, et de la pression d'équilibre.

Si le gaz est diamagnétique il suffit de modifier la température pour faire varier la susceptibilité de la solution et par conséquent pour changer la pression du gaz qui annule l'action apparente. Le rapport $\frac{k_0}{\chi_{aq}}$ est déterminé par une formule un peu plus compliquée, mais dont les éléments se déduisent aussi des conditions expérimentales.

Dans toutes les méthodes de mesure exposées jusqu'à présent, on admet l'exactitude de la relation (1, 3) qui suppose la coïncidence des directions de la polarisation et du champ, de manière que χ est un scalaire. Ce cas n'est pas le plus général quoiqu'il soit le plus fréquent. Il correspond aux corps microscopiquement isotropes qui comprennent les liquides et les solides amorphes, et aussi les corps cristallisés dans le système cubique.

11. En dehors de ces cas les valeurs de χ changent avec l'orientation du cristal.

Pour formuler une loi sans exception, nous dirons qu'il existe

au moins trois directions respectivement perpendiculaires (axes magnétiques) suivant lesquelles le champ et la polarisation coïncident. Les susceptibilités $\chi'_1, \chi'_2, \chi'_3$, qui se rapportent aux trois axes indiqués, peuvent être toutes différentes ou il peut y en avoir au moins deux égales. Pour toute autre direction définie par ses cosinus directeurs α, β, γ , il est facile de voir que

$$\chi_r = \frac{1}{r^2} = \frac{x^2}{a^2} + \frac{\beta^2}{b^2} + \frac{\gamma^2}{c^2} = \chi'_1 \alpha^2 + \chi'_2 \beta^2 + \chi'_3 \gamma^2.$$

Ainsi χ se définit comme un tenseur, dont la connaissance exige la détermination expérimentale des trois valeurs principales $\chi'_1, \chi'_2, \chi'_3$. Pour les avoir, on peut appliquer la méthode de Faraday sous l'une quelconque de ses formes.

On peut aussi opérer dans un champ uniforme normal à un axe magnétique. Il suffit de tailler dans le cristal un disque perpendiculaire à cette direction; on le suspend par un fil de torsion. L'énergie du disque dans un champ H est

$$E = \frac{1}{2} \chi_r H^2,$$

de sorte que, en général, il s'exerce sur lui un couple

$$C = \frac{dE}{d\theta} = \frac{1}{2} H^2 \frac{d\chi_r}{d\theta}$$

qui doit équilibrer la torsion du fil. On peut prendre pour θ l'angle compris entre la direction du champ et la direction d'un des axes principaux contenus dans le plan du disque. Évidemment l'autre axe formera avec le champ un angle complémentaire de manière que

$$\frac{d\chi_r}{d\theta} = (\chi'_2 - \chi'_1) \sin 2\theta$$

et C aura sa valeur maximum pour $\theta = 45^\circ$. Ainsi, en mesurant C_{\max} , on en déduira immédiatement

$$\chi'_2 - \chi'_1.$$

Cette méthode, suivie par Jackson, ressemble à un procédé employé antérieurement par Weiss pour les substances ferromagnétiques isotropes, pour lesquelles la différence $\chi'_2 - \chi'_1$ peut se

déduire de la connaissance des dimensions géométriques du corps. Le calcul permet en définitive de déduire l'intensité d'aimantation. Pour les corps cristallisés que l'on considère ici, la différence des susceptibilités est un phénomène réel, et celles-ci ne peuvent être déterminées que de la manière indiquée. Pour obtenir les valeurs individuelles, on a recours à la mesure d'une autre combinaison des χ'_i indépendante de leurs différences. Jackson [11] mesure la susceptibilité du même cristal réduit en poudre qui fournit la moyenne des trois constantes

$$\chi = \frac{1}{3}(\chi'_1 + \chi'_2 + \chi'_3).$$

12. Pour les corps isotropes il existe une autre méthode, celle qui utilise l'influence du corps à étudier sur le coefficient d'induction d'un circuit. Cette méthode est appliquée moins fréquemment que les précédentes, car elle présente une sensibilité moindre pour les corps faiblement magnétiques, mais en revanche elle offre l'avantage de permettre la vérification des hypothèses fondamentales sur lesquelles reposent les méthodes précédemment indiquées, puisqu'elle utilise des champs magnétiques d'intensité beaucoup plus faible que celles-ci et qu'elle s'appuie sur des principes tout différents. Ainsi, récemment, utilisant la lampe à trois électrodes, G. Falckenberg [12] a modifié la méthode utilisée autrefois par Heydweiller.

13. Nous avons déjà indiqué que dans la plupart des cas il est préférable de déterminer la susceptibilité relative des corps faiblement magnétiques. On évite ainsi d'avoir à exécuter une mesure absolue du champ magnétique, qui est parfois peu précise et toujours ennuyeuse. Comme corps étalon on emploie toujours l'eau. Ce choix est justifié par la facilité avec laquelle on la purifie, par sa petite variation de χ avec la température, et parce que c'est le dissolvant le plus souvent employé.

La mesure absolue de χ_{20° a été l'objet de nombreuses recherches, mais il faut s'en tenir aux résultats de Piccard [12] et de Devaud [14] pour lesquels l'erreur est certainement inférieure à $1/1000^e$. La valeur pour 20° est

$$\chi_{20^\circ} = -7,200 \cdot 10^{-7}.$$

La variation de χ_{20} avec la température est connue de manière beaucoup moins certaine. Nous laisserons de côté les anciennes mesures. Piccard, utilisant la méthode de Quincke, a trouvé entre 0° et 100° C. une augmentation suivant une loi complexe, avec un coefficient de t voisin de $+0,00012$ aux environs de 20° C. Au contraire Cabrera et Dupérier [15] ont trouvé une diminution donnée par la formule suivante :

$$-\frac{\partial\chi}{\chi_{20}} = [1,67 + 0,016(t - 20^{\circ})](t - 20^{\circ}) \cdot 10^{-4}.$$

Piccard a signalé dans notre méthode une cause possible d'erreur dont l'effet pourrait être cette inversion de signe. Les essais que nous avons faits jusqu'à présent pour résoudre cette question nous montrent que la variation réelle doit être inférieure à la précédente, mais toujours de même signe. En tous les cas si l'on utilise l'eau comme étalon aux environs de 20° C. on peut négliger sa variation thermique.

CHAPITRE II.

1. Les premières recherches expérimentales sur les corps faiblement magnétiques paraissent établir entre le diamagnétisme et le paramagnétisme une différence fondamentale, tant au point de vue du signe de la susceptibilité qu'à celui du changement sous l'influence de la température. Les corps diamagnétiques ont une susceptibilité invariable, tandis que les paramagnétiques satisfont à la relation

$$(1, 1) \quad \chi T = C,$$

C étant une constante. Curie [1] découvrit expérimentalement cette loi, et c'est pourquoi on a donné son nom à la constante C . En ce qui concerne le paramagnétisme, la loi (1,1) résultait clairement des expériences de Curie sur l'oxygène gazeux. Une ampoule contenant le gaz à 5^{mm} de pression, étudiée dans l'intervalle de température de $T = 298^{\circ}$ à $T = 618^{\circ}$ et une autre remplie à 18^{mm}

et étudiée entre $T = 293^{\circ},5$ et $T = 725^{\circ}$ ont donné des résultats satisfaisant à la relation

$$\chi_M T = 1,080,$$

où χ_M est le coefficient d'aimantation moléculaire qui se rapporte à la molécule-gramme du gaz. Pour l'unité de masse la constante serait 0,0337.

Ultérieurement, K. Onnes et Oosterhuis [2], au-dessous de 100°mm dans l'intervalle de température plus réduit de $T = 146,6$ à $T = 289,9$, obtinrent pour la constante moléculaire 0,969 et pour l'unité de masse 0,0302. La différence avec les résultats précédents dépasse un peu 10 pour 100 et fait présumer une erreur possible dans l'interprétation des dernières expériences, à cause de la petitesse de l'intervalle étudié. Curie crut aussi pouvoir affirmer l'exactitude de la loi pour le Pd métallique étudié entre $T = 290^{\circ}$ et $T = 1640^{\circ}$ en lui attribuant une constante voisine de 0,00152 pour 1° .

Langevin [3] réussit à interpréter pour la première fois la loi de Curie en imaginant l'existence, dans les molécules, d'un moment

magnétique invariable, μ , et en admettant la possibilité, pour celui-ci, de s'orienter par l'action d'un champ extérieur. En utilisant les méthodes de la mécanique statistique classique, seules connues alors, Langevin arrive, pour la molécule-gramme d'un gaz, à la formule

$$(1, 3_1) \quad \bar{J}_m = \mu N L(a),$$

où $N = 6,064 \cdot 10^{23}$ est le nombre d'Avogadro.

On a

$$(1, 2_2) \quad L(a) = \coth a - \frac{1}{a}, \quad a = \frac{\mu H}{kT}, \quad k = 1,37 \cdot 10^{-16}.$$

En général a est assez petit pour que l'on puisse limiter le développement de $L(a)$ à son premier terme

$$\frac{1}{3} a = \frac{\mu H}{3kT},$$

ce qui donne

$$(1, 3_2) \quad \bar{J}_m = \frac{\mu^2 N}{3kT} H$$

ou

$$(1, 3_2) \quad \chi_m = \frac{\mu_M^2}{3RT} \quad (R = 83,13 \cdot 10^6), \quad \mu_M = N\mu.$$

C'est la loi de Curie avec

$$(1, 3_2) \quad C_M = \frac{\mu_M^2}{3R}.$$

Lorsque l'on introduisit en physique les hypothèses quantiques, on considéra comme nécessaire de quantifier l'orientation de μ dans l'espace et l'on obtint une expression plus complexe de C_M qui en réalité n'altère pas la vérité de la loi de Curie; mais dans la forme actuelle plus parfaite de la mécanique quantique, van Vleck [4] et L. Brillouin [5] ont restitué à (1, 3) toute sa valeur. Dans le fond, la persistance avec laquelle on retrouve cette expression en partant d'hypothèses si différentes, si elle lui donne des garanties comme formule empirique, lui fait perdre sa valeur comme criterium épistémologique.

Nous devons observer que la loi de Curie s'obtient comme une première approximation à partir de la théorie, et que dans un tel passage à la limite, celle-ci perd des caractéristiques tout à fait essentielles. Ainsi, convient-il de chercher la justification de l'idée de Langevin dans un cas qui soit régi par la théorie complète (1, 2₁) et (1, 2₂).

L'unique substance dont on dispose jusqu'ici et qui réponde à ces conditions est le sulfate de Gd octohydraté, qui a été étudié par H. R. Woltjer et K. Onnes [6] après un examen soigneusement effectué par le premier [7] de l'importance des erreurs qui peuvent affecter la méthode. Dans la figure 2 la courbe représente la fonction $L(a)$ et les points les valeurs expérimentales du rapport $\frac{J}{J_0}$ où J_0 est déduit de la constante paramagnétique moléculaire de Curie C_M par la formule

$$J_0 = \frac{1}{v_M} \sqrt{3RC_M},$$

où v_M représente le volume moléculaire, en distinguant ceux qui sont relatifs à deux échantillons du même sel, désignés par sulfate I (points o) et sulfate II (points .). En général les écarts suivent une

marche systématique et ne dépendent effectivement que de la quantité a , c'est-à-dire de $\frac{H}{T}$. Dans le sulfate II, cette marche est pratiquement toujours la même, montrant une indépendance des valeurs individuelles de T et H , avec un maximum voisin de 6 pour 100 ($a = 0,6$) et un minimum de l'ordre de $-2,5$ pour 100

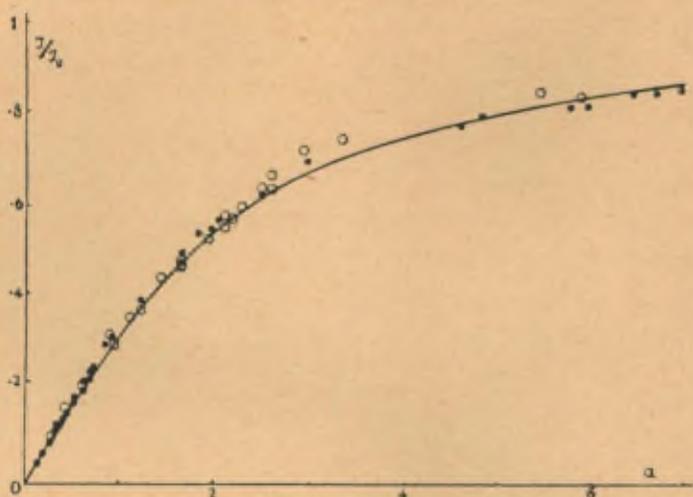


Fig. 2.

($a = 5,6$). Au contraire, pour le sulfate I, les erreurs dans les déterminations effectuées à des températures différentes suivent des marches parallèles en se rangeant nettement en courbes individuelles, qui présentent toute un maximum positif lorsque a est petit. Comme chaque série de mesures a été faite dans une même journée, sans modification de l'appareil entre les deux séries, il est logique de penser que la divergence entre l'ensemble des résultats empiriques et la courbe théorique provient de la persistance de défauts expérimentaux dont la cause se trouve certainement dans un changement de position de la substance par rapport à l'endroit où l'action est maxima. Au total nous pensons avec les auteurs que la loi théorique de Langevin est pleinement confirmée par ces expériences. Nous avons déjà dit que cette théorie a été établie en supposant une égale probabilité pour

toutes les orientations possibles de l'axe magnétique. Debye [8], le premier, a cherché à remplacer cette hypothèse par la quantification de Sommerfeld, en prenant au lieu de $L(a)$ l'expression

$$L_j(a) = \frac{2j+1}{j} \coth \frac{2j+1}{j} a - \frac{1}{2j} \coth \frac{a}{2j},$$

qui se réduit bien à $L(a)$ pour $j = \infty$, mais qui représente les valeurs expérimentales moins bien que $L(a)$. Plus tard W. F. Giaque [9] a appliqué une formule équivalente à $L(a)$ pour interpréter les expériences de Woltjer et K. Onnes, en attribuant à j la valeur $\frac{7}{2}$ qui correspond, selon Hund [10], à la configuration électronique de Gd^{+++} . Avant d'aller plus loin, nous devons rappeler que Debye a déduit pour le moment de saturation de l'atome-gramme la valeur

$$\mathcal{J}_0^2 = \frac{f^2(\infty)}{f'(0)} k N C_a,$$

$f(a)$ étant la forme générale de la relation entre \mathcal{J} et a . Pour le cas particulier de $L_j(a)$,

$$\frac{f^2(\infty)}{f'(0)} = \frac{3j}{j+1}.$$

En reportant cette expression dans l'équation précédente et en tenant compte de ce que

$$j = \frac{7}{2}, \quad k = 1,371 \cdot 10^{-24}, \quad N = 6,064 \cdot 10^{23}, \quad C_a = 7,558,$$

on obtient

$$\mathcal{J}_0 = 38\ 280$$

ou, si l'on remplace la valeur indiquée ci-dessus de C_a , obtenue par Woltjer et K. Onnes pour le Gd II, par la valeur plus probable de cette constante : $C_a = 7,739$, on a

$$\mathcal{J}_0 = 38\ 740.$$

On aurait une confirmation de la forme donnée de $f(a)$ si l'on obtenait expérimentalement cette valeur du moment magnétique de saturation, mais malheureusement, même dans le cas du $Gd_2 SO_4 \cdot 8 H_2 O$, on ne semble pas avoir atteint une valeur

suffisamment grande de a pour arriver assez près de la saturation.

W. F. Giaque, indépendamment de ce qui précède, a attribué à \mathcal{J}_0 l'expression $\mathcal{J}_0 = g j N \mu_B$, où $\mu_B = 9175.10^{-20}$ est l'unité de moment atomique appelé *magnéton* de Bohr. Pour $g = 2$ et les valeurs indiquées ci-dessus pour les autres lettres $\mathcal{J}_0 = 39870$, valeur très voisine de la précédente. Il n'est pas étonnant que les observations de Woltjer et K. Onnes correspondent mieux à l'expression de $L_j(a)$ qu'à la loi de Langevin. Pourtant il s'agit d'une coïncidence fortuite de cette valeur avec celle de \mathcal{J}_0 qui correspond à la formule choisie.

Giaque l'a adoptée en admettant l'hypothèse quantique d'après laquelle Hund a pu interpréter les moments magnétiques des terres rares. Aujourd'hui nous savons que cette expression doit s'écrire

$$\mathcal{J}_0 = g \sqrt{j(j+1)} N \mu_B,$$

qui donne la valeur $\mathcal{J}_0 = 44190$ très différente de celle qui se déduit de la relation de Debye.

3. D'autre part, l'expression $L_j(a)$ s'obtient en admettant la libre orientation des aimants élémentaires, hypothèse inacceptable, même dans le cas où on les identifie aux cations métalliques, ce qui, nous le verrons plus loin, semble confirmé expérimentalement. La complexité du système électronique superficiel de chaque atome nous oblige de supposer que, aussi bien dans les molécules que dans les réseaux cristallins, ce système possède une liberté de mouvements très réduite, tout à fait incompatible avec les variations angulaires finies qu'exige la théorie.

Cette difficulté a déjà été signalée par Ehrenfest [11] qui a cherché la solution en imaginant une inversion du sens de la circulation des électrons sur les mêmes orbites. Mais la valeur de saturation qui correspond dans cette hypothèse à la susceptibilité initiale est égale seulement à la moitié de celle qui correspond à la libre orientation des molécules, en contradiction avec les expériences de Woltjer et K. Onnes, qui sont arrivés jusqu'à $\mathcal{J} = 0,84 \mathcal{J}_0$. Cabrera et Palacios [12], en précisant les idées suggérées au premier [13] par l'hypothèse de Ehrenfest, et en reprenant un raisonnement antérieur de Debye [14] assez général pour être

appliqué en mécanique quantique, ont obtenu une loi générale $f(a)$ qui se réduit à $L(a)$ dans le cas où l'on peut admettre une libre répartition.

En ce qui concerne l'orientation des axes magnétiques, les hypothèses par lesquelles on remplace celle de la rotation libre des atomes sont les suivantes :

a. L'ensemble des groupes électroniques saturés ou complets d'un atome se trouve rigidement fixé dans le réseau cristallin ou dans l'édifice moléculaire. Aussi ne peut-on parler de changements finis d'orientation de l'atome par des actions externes.

b. Quand un groupe d'électrons est incomplet, ce qui, nous le verrons, est toujours réalisé dans les atomes paramagnétiques, sa position par rapport aux axes fixes des groupes saturés peut changer. Ce changement dépend de la liberté de distribution des électrons dans l'ensemble des orbites possibles à l'intérieur du groupe. On suppose que chaque distribution est caractérisée par une orientation déterminée de l'axe magnétique résultant, et en dehors de l'action du champ sa probabilité dépendra de la structure même de l'atome ou de l'édifice dans la constitution duquel il intervient.

c. Il est alors nécessaire de fixer le mécanisme du transport d'une orientation à une autre de l'axe magnétique. On est conduit immédiatement à penser que l'organisation dont il est question en *a* disparaît toujours quand la distance entre les atomes descend au-dessous d'une certaine distance par suite de l'agitation thermique pour se reproduire quand la distance augmente de nouveau. Mais l'orientation de l'axe magnétique après cette réorganisation n'est pas nécessairement la même qu'avant le rapprochement et peut avoir varié de manière régie par des conditions intrinsèques de probabilité. De même que l'agitation thermique provoque des fluctuations locales de densité dans les solides, elle détermine les changements d'orientation des axes magnétiques de manière analogue à celle dont elle intervient dans le cas des rotations libres admises par Langevin. Ainsi le raisonnement détaillé conduit à une formule plus générale que $L(a)$ mais qui se réduit à celle-ci quand on suppose que l'axe peut prendre toutes les

positions possibles. En particulier la saturation magnétique est inférieure à J_0 pour tous les cas dans lesquels il existe un nombre limité de positions de l'axe magnétique.

4. Malheureusement on n'a pu jusqu'ici en aucun autre cas atteindre les régions de la courbe d'aimantation qui mettent en évidence la saturation magnétique; aussi doit-on activement poursuivre dans la voie ouverte par Woltjer et K. Onnes. L'extension de cette étude à d'autres sels de terres rares doit jeter la lumière sur la théorie du paramagnétisme. Récemment de Haas, Wiersma et Capel [14] ont étudié le $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ jusqu'aux valeurs de a de l'ordre de 0,8 avec l'espoir d'obtenir un premier indice de saturation magnétique. Ils ont échoué complètement, mais on ne doit pas oublier que pour le sel de Gd^{+++} on a poussé l'étude jusqu'aux valeurs de a de l'ordre de 7.

Pour l'instant nous devons nous borner à la loi limite correspondant à de petites valeurs de a qui, nous l'avons vu, dans le cas de la fonction de Langevin reproduit la loi empirique de Curie

$$(4, 1) \quad \chi_a T = C_a,$$

tandis que l'expérience a confirmé le plus souvent la relation plus compliquée

$$(4, 2) \quad \chi_a(T + \Delta) = C_a,$$

connue sous le nom d'équation de Curie-Weiss, parce que c'est P. Weiss [15] qui le premier a signalé l'existence du terme correctif Δ , de la température.

La justification empirique de cette formule est remarquable (fig. 3 et 4). On peut affirmer que l'immense majorité des travaux exécutés avec la précision que permet la technique expérimentale moderne, confirment l'exactitude de (4,2) dans la mesure où l'on peut être certain de l'invariabilité du corps magnétique dans l'intervalle de température utilisé. Quelquefois la courbe

$$\frac{1}{\chi_a} = f(T)$$

se compose d'une ou plusieurs parties rectilignes séparées par des parties curvilignes qui, parfois, se réduisent pratiquement à un

point (diagrammes coudés). Dans le Tableau I (p. 104 à 113) sont indiquées les valeurs obtenues pour C_a et Δ en utilisant des segments de longueur suffisante pour que l'on puisse répondre de leur caractère rectiligne dans les limites de précision propres à chaque travail.

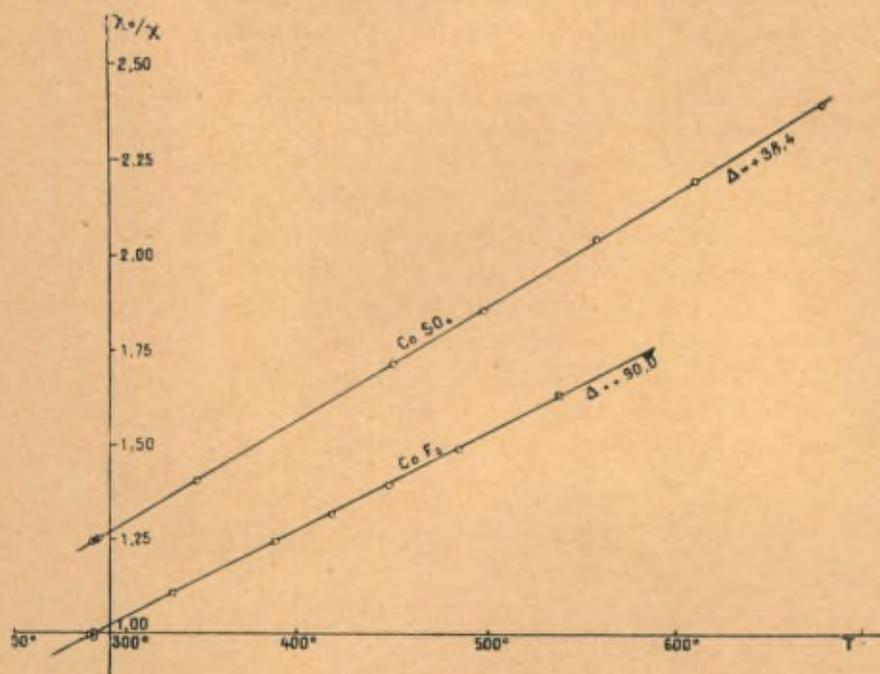


Fig. 3.

Il est arrivé très rarement que les résultats aient dû être écartés en raison du caractère nettement curviligne du diagramme. Nous reviendrons sur beaucoup de ces cas à propos de nouveaux points de vue de la théorie du paramagnétisme.

Il faut mentionner que bien souvent, pour découvrir la variation linéaire de $\frac{1}{\chi_a}$, il est indispensable de corriger les valeurs expérimentales de la susceptibilité en éliminant l'influence du diamagnétisme superposé. Ceci repose sur l'indépendance des deux propriétés magnétiques démontrée par Langevin, et dont la justification se trouve dans l'identité des valeurs de χ obtenues pour un élément par des mesures effectuées sur des molécules

chimiques distinctes dans la constitution desquelles cet élément entre en jeu, et lorsqu'on opère pour chacune d'elles la correction diamagnétique.

En nous rapportant exactement à la conception théorique nous devons tenir compte, pour la correction, du diamagnétisme

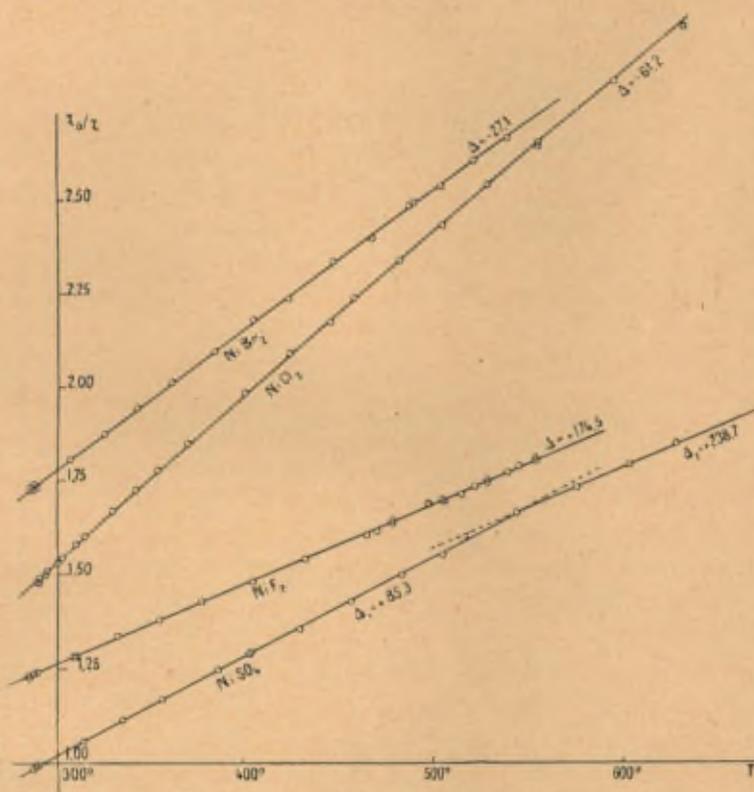


Fig. 4.

de tous les atomes, y compris ceux qui sont porteurs du moment paramagnétique. Cela n'est pas possible dans la plupart des cas, parce qu'on manque des données indispensables, et nous sommes réduits à soustraire la contribution connue des autres atomes ou groupes atomiques qui interviennent dans la molécule, en admettant le plus souvent l'additivité des constantes atomiques, sans tenir compte des termes qui pourraient provenir de la nature des

liaisons chimiques. Comme la correction totale est relativement petite, ces termes peuvent être en général négligés sans inconvénient, et c'est seulement dans des cas exceptionnels qu'il devient nécessaire de les connaître exactement. Pour divers corps de susceptibilité paramagnétique peu élevée, le caractère rectiligne de la variation de $\frac{1}{\chi_a}$ avec la température disparaît complètement si l'on se borne à prendre les résultats bruts de l'expérience.

5. Si l'on considère les limites de précision dans lesquelles la relation (4, 2) est satisfaite, on observe la constance de C_a pour un même ion quel que soit le sel dans lequel il intervienne; cette circonstance justifie le fait que l'on attribue la propriété d'aimant élémentaire au cation isolé de tout corps paramagnétique, même dans les molécules qui en contiennent plus d'un, comme les sulfates et les sesquioxydes des métaux trivalents. Cela résulte du sens physique qu'attribue à C_a l'équation théorique (1, 3₃). Nous aurons à revenir sur ce coefficient pour analyser en détail ce que l'on en peut déduire au point de vue de la nature et de la structure des atomes; mais nous devons noter tout de suite que l'affirmation de son invariabilité ne signifie pas qu'il soit une constante spécifique de chaque cation, car on sait que quelquefois il peut prendre plusieurs valeurs distinctes. Le fait important, c'est que la nature du sel n'intervient pas comme un élément déterminant essentiel de ce coefficient, mais que les divers états magnétiques sont en général compatibles avec les différents sels dans la composition desquels entre le cation considéré.

Le comportement de Δ est par contre absolument différent. Il dépend de manière très étroite de la nature de la molécule dont fait partie le cation paramagnétique; il ne se rapporte donc pas à un détail de structure de celui-ci, mais bien plutôt aux circonstances dans lesquelles on l'observe. En particulier la valeur $\Delta = 0$ qui correspond à la loi de Curie n'est pas un cas remarquable que l'on doive ou que l'on puisse considérer à part, mais bien une des possibilités qui se présentent dans la loi plus générale de Curie-Weiss se réalisant avec une fréquence comparable à n'importe quelle autre possibilité.

L'introduction de ce coefficient Δ dans la théorie du parama-

TABLEAU I. — Nombre de

Observateurs.	Ion.	Corps.	Poids. Solides
N. Perrakis.....	VIV	$V_2O_2Cl_4, 5H_2$	1
»	»	»	2
»	»	$V_2O_2(SO_4)_2, 7H_2O$	1
»	»	»	2
»	»	V_2O_4	1
»	»	»	2
»	V...	V_2O_3	2
»	»	»	2
Honda et Ishiwara.....	Cr...	$CrCl_3$	1
»	»	»	1
H. A. Woltjer.....	»	»	2
Honda et Ishiwara.....	»	$Cr_2(SO_4)_3$	1
»	»	$Cr_2O_3, 7H_2O$	1
De Haas et Gorter.....	Cr...	$Cr_2(SO_4)_3, K_2SO_4, 24H_2O$	3
»	Mn...	$MnCl_2$	1
Theodorides.....	»	»	2
Honda et Soné.....	»	$MnSO_4$	1
K. Onnes et Oosterhuis.....	»	»	1
Theodorides.....	»	»	2
K. Onnes et Oosterhuis.....	»	$MnSO_4, 4H_2O$	1
G. Foëx.....	»	»	1
Jackson et K. Onnes.....	»	$MnSO_4(NH_4)_2SO_4, 6H_2O$	2
Foëx et Forrer.....	»	$Mn_2P_2O_7$	3
K. Onnes et Oosterhuis.....	Fe...	$Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4, 24H_2O$	1
Honda et Ishiwara.....	»	$Fe_2(SO_4)_3(NH_4)_2SO_4$	1
»	»	$Fe_2(SO_4)_3$	1
Theodorides.....	»	»	2
Honda et Ishiwara.....	»	$FeCl_2, 2(NH_4Cl), H_2O$	1
»	»	$FeCl_3$	1
»	Fe...	$FeCl_2$	1
»	»	$FeCl_2, 4H_2O$	1
»	»	$FeSO_4$	1
Jackson.....	»	»	1
»	»	$FeSO_4, 7H_2O$	1
K. Onnes et Oosterhuis.....	»	»	1
Jackson.....	»	»	2
»	»	$FeSO_4(NH_4)_2SO_4, 6H_2O$	2

magnétons de Weiss.

Int. de temps. en poudre.	A.	C _a .	n.	Remarques.
273 ⁰ - 326 K.	+ 29,1	0,317	7,92	-
194 - 306	+ 45,2	0,318	7,93	-
273 - 360	+ 38,3	0,405	8,95	-
194 - 339	+ 24,9	0,404	8,94	-
334 - 423	+ 1108	0,992	14,0	-
194 - 320	+ 397,3	0,322	7,98	-
334 - 423	+ 483,9	0,457	9,50	-
194 - 318	+ 577,3	0,460	9,53	-
100 - 290	- 60,0	1,620	17,9	Calc. par Cabrera
100 - 490	- 61,0	1,684	18,2	{ Calc. par Weiss; trouva 18,87 graphiquement
136 - 288	- 32,5	1,624	17,9	-
93 - 923	+ 10,5	1,820	19,0	Calc. par Cabrera
100 - 350	+ 33	1,810	18,9	Calc. par Weiss 19,07
14 - 290	- 0,16	1,831	19,00	-
100 - 600	- 17,0	3,764	27,3	Calc. par Weiss 27,0
288 - 848	- 3	4,097	28,4 ₅	-
100 - 400	+ 19	4,250	29,0	-
14 - 294	+ 14,5	4,053	28,3	Anomalie cryomagnétique
273 - 823	+ 19,0	4,269	29,0 ₆	»
14 - 289	+ 1,1	4,315	29,2	»
224 - 302	0	4,270	29,0 ₅	»
14 - 290	0	4,318	29,2	{ Jackson et de Haas ont utilisé des cristaux
293 - 758	+ 23,0	4,569	30,0 ₆	-
15 - 290	+ 0,3	4,299	29,15	Calc. par Cabrera
95 - 683	+ 11,5	4,229	28,9	Calc. par Weiss 29,0
96 - 931	+ 65,6	4,220	28,9	»
273 - 823	+ 79,5	4,239	28,9 ₆	»
99 - 287	+ 29,0	4,245	29,0	Calc. par Cabrera
99 - 365	+ 3,0	4,166	28,7	»
91 - 684	- 30,5	3,349	25,7	Calc. par Cabrera. Weiss 25,9 ₂
92 - 292	- 5	3,478	26,2	-
110 - 915	+ 11,5	3,385	25,9	Calc. par Weiss 26,0
65 - 290	+ 31,0	3,304	25,53	-
99 - 296	- 13,7	3,400	25,9	-
14 - 292	+ 1,8	3,581	26,0	Anomalie cryomagnétique
64 - 290	+ 1,0	3,380	25,8	»
14,5 - 290	+ 3,0	3,786	27,3 ₅	-

TABLEAU I. — Nombre de

magnétons de Weiss (suite).

Observateurs.	Ion.	Corps.	Poids. Solides	Int. de temp. en poudre (suite).	Δ .	C_p .	n .	Remarques.
Foëx.....	Fe ⁺⁺	Fe SO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ , 6 H ₂ O	1	223 - 289	— 22,0	3,414	25,97	—
K. Onnes et Oosterhuis.....	»	»	1	14,7- 290	+ 3,0	3,798	27,4	—
Collet et Birch.....	»	Fe CN	2			0,7262	11,98	—
Honda et Ishiwara.....	Co ⁺⁺	Co Cl ₂	1	93 - 293	— 33,8	3,183	25,05	Calc. par Weiss
»	»	»	1	293 - 696		2,919	23,99	»
Theodorides.....	Co ⁺⁺	Co Cl ₂	2	288 - 598	— 47,2	3,151	24,92	—
Châtillon.....	»	»	3	282 - 693	+ 10,0	3,426	25,97	—
»	»	Co Cl ₂ , H ₂ O	3	282 - 691	— 8	3,177	25,03	—
»	»	Co Cl ₂ , 6 H ₂ O	3	193 - 313	+ 30	3,170	25,00	—
Woltjer.....	»	Co Cl ₂	2	64 - 288,7	— 20	3,159	24,96	—
Honda et Ishiwara.....	»	Co SO ₄	1	95 - 980	+ 20	2,913	23,96	Calc. par Cabrera. Weiss 24,12
Jackson.....	»	»	2	77 - 289	+ 44,9	3,222	25,2	Anomalie cryomagnétique
Theodorides.....	»	»	2	273 - 533	+ 29,9	3,177	25,03	—
»	»	»	2	363 - 823	+ 19,3	3,150	24,92	—
A. Serres.....	»	»	3	280 - 728	+ 44,9	3,414	25,94	—
»	»	»	3	280 - 728	+ 50,9	3,437	26,03	—
Châtillon.....	»	»	2	416 - 732	+ 55,0	3,418	25,96	} Au-dessus de 400 ⁿ , 1/χ n'est pas droite
»	»	»	2	410 - 737	+ 59,0	3,406	25,91	
»	»	} Calcinés à plus de 650° C.	3	288 - 758	+ 53	3,409	25,92	—
»	»		3	290 - 742	+ 54	3,410	25,93	—
»	»	} anhydre	3	291 - 600	+ 20	3,181	25,04	—
»	»		3	291 - 593	+ 33	3,171	25,00	—
»	»	»	3	290 - 665	+ 17	3,173	25,01	—
»	»	»	3	289 - 588	+ 23	3,173	25,01	—
»	»	»	3	289 - 684	+ 38	3,335	25,64	} Cas anormal déjà rencontré par A. Serres
»	»	»	3	290 - 721	+ 49	3,331	25,63	
Jackson.....	»	Co SO ₄ , 7 H ₂ O	2	64 - 292	+ 13,7	3,204	25,13	—
»	»	Co SO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ , 6 H ₂ O	2	77 - 291	+ 22	3,097	24,71	Anomalie cryomagnétique
Jackson et K. Onnes.....	»	Co SO ₄ K ₂ SO ₄ , 6 H ₂ O	2	77 - 291	+ 21	3,244	25,27	»
»	»	Co SO ₄ Rb ₂ SO ₄ , 6 H ₂ O	2	77 - 288	+ 24	3,512	26,31	»
Woltjer.....	Ni ⁺⁺	Ni Cl ₂	2	138 - 292	— 67	1,258	15,71	»
Jackson.....	»	Ni SO ₄	2	77 - 289	+ 79	1,528	17,36	»
»	»	Ni SO ₄ , 7 H ₂ O	2	170 - 292	— 59	1,082	14,60	»
»	»	Ni SO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ , 6 H ₂ O	2	77 - 286	+ 4	1,277	15,87	»
Honda et Ishiwara.....	Cu ⁺⁺	Cu Cl ₂	1	293 - 775	+ 90	0,485	9,78	Calc. par Cabrera. Weiss 9,99
F. Birch.....	»	»	2	283 - 513	+ 60	0,465	9,57	—
»	»	»	1	283 - 673	+ 63	0,4684	9,61	—
»	»	»	1	283 - 543	+ 65	0,420	9,10	—
»	»	»	1	431 - 659	+ 65	0,465	9,57	—

TABLEAU I. — Nombre de

Observateurs.	Ion.	Corps.	Poids. <i>Solides</i>
F. Birch.....	Cu ⁺	Cu Cl ₂	1
".....	"	"	1
".....	"	"	1
".....	"	"	1
".....	"	Cu Cl ₂ , 2 H ₂ O	2
Honda et Ishiwara.....	"	Cu SO ₄	1
F. Birch.....	"	"	2
".....	"	Cu SO ₄ , H ₂ O	1
".....	"	"	1
".....	"	Cu SO ₄ , 5 H ₂ O	1
E. H. Williams.....	Gd ⁺⁺⁺	Gd ₂ O ₃	1
Cabrera-Dupérier.....	"	"	3
".....	"	Gd ₂ (SO ₄) ₃	3
K. Onnes et Oosterhuis.....	"	Gd ₂ (SO ₄) ₃ , 8 H ₂ O	1
Cabrera-Dupérier.....	Tb ⁺⁺⁺	Tb ₂ (SO ₄) ₃	3
K. Onnes et Oosterhuis.....	Dy ⁺⁺⁺	Dy ₂ O ₃	1
E. H. Williams.....	"	"	1
Cabrera-Dupérier.....	"	"	3
".....	"	Dy ₂ (SO ₄) ₃	3
".....	Ho ⁺⁺⁺	Ho ₂ O ₃	3
".....	"	Ho ₂ (SO ₄) ₃	3
E. H. Williams.....	Er ⁺⁺⁺	Er ₂ O ₃	1
Cabrera-Dupérier.....	"	"	3
".....	"	Er ₂ (SO ₄) ₃	3

Nickel au-dessus

Weiss et Foëx.....	Ni β ₁	-	2
Bloch.....	"	-	1
".....	"	-	1
Renker.....	"	-	1
Kopp.....	"	-	3
Adler.....	"	-	1
Piccard.....	"	-	1
Piccard et Weiss.....	"	-	1
Safrenek.....	"	-	1
Honda et Takaji.....	"	-	1
Bloch.....	Ni β ₂	-	1
Renker.....	"	-	1
Weiss et Foëx.....	"	-	1

magnétons de Weiss (*suite*).

Int. de temp. <i>en poudre (suite).</i>	Δ.	C _a .	n.	Remarques.
283 ⁰ - 693 ⁰	+ 60	0,468	9,61	-
693 - 773	+ 60	0,482 ₅	9,75	-
283 - 673	+ 60	0,466 ₅	9,59	-
673 - décomp.	+ 60	0,483	9,76	-
195 - 347	+ 25	0,5025	9,95	-
100 - 1000	+ 67	0,4925	9,85	Calc. par Cabrera. Weiss 9,95
194 - 398	+ 60	0,495	9,88	-
273 - 428	+ 10	0,499 ₅	9,92	-
90 - 195	+ 21	0,507	10,0	-
195 - 273	+ 24	0,5065	9,99	-
293 - 573	+ 12	6,796?	-	-
293 - 630	+ 13,3	7,730	39,04	-
"	- 0,6	7,749	39,09	-
14 - 294	+ 2	7,581	38,7	-
293 - 630	+ 2,3	11,574	47,77	-
14 - 294	+ 16	12,965	50,6	-
293 - 583	+ 15	13,45?	-	-
293 - 630	+ 19	13,654	51,89	-
"	+ 10,8	13,705	51,96	-
"	+ 13,0	13,604	51,77	-
"	+ 8,1	13,821	52,20	-
"	+ 13,5	11,11?	-	-
"	+ 15,0	11,293	47,18	-
"	+ 10,8	11,329	47,26	-

du point de Curie.

738 - 1153	- 645	0,3258	8,01	-
"	- 645,5	0,3234	7,99	-
"	"	0,3238	7,99	-
"	"	0,3264	8,02	Lim. Fe-Ni
"	"	0,3258	8,01	-
"	"	0,3225	7,97	-
"	"	0,3246	8,00	-
"	"	0,3263	8,02	-
"	"	0,3231	7,98	-
"	"	0,4172	9,07	-
"	- 501	0,4033	8,92	-
"	"	0,4033	8,92	-
"	"	0,4109	9,00	Lim. Fe-Ni

TABLEAU I. — Nombre de

Observateurs.	Ion.	Corps.	Poids.
<i>Nickel au-dessus</i>			
Renker.....	Ni B ₂	-	1
Kopp.....	Pd	-	2
Foëx.....	»	-	3
Kopp.....	Pt	-	2
Foëx.....	»	-	2
»	»	-	3

Solutions

Observateurs.	Corps.	Conc. gr. sol./gr. sol.	Poids.
Cabrera-Dupérier.....	Mn Cl ₂	0,0303	2
»	»	0,1503	2
»	»	0,3790	2
»	Mn (NO ₃) ₂	0,0642	2
»	»	0,3690	2
Foëx	Fe Cl ₂	0,3355	2
»	»	0,3662	2
»	»	0,4104	2
»	Fe SO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄	0,2952	2
»	»	0,2960	2
»	»	0,2002	2
»	»	0,2059	2
»	»	0,1602	2
»	»	0,2025	1
»	»	0,1994	1
»	»	0,1991	1
Châtillon.....	Co Cl ₂	0,1483	3
»	»	0,0786	3
»	»	0,1994	3
»	»	0,0710 ₈	3
»	»	0,0743	2
»	»	0,0642	1
»	»	0,06848	2
»	»	0,05204	1
»	»	0,05096	1
»	»	0,04042	1

magnétons de Weiss (*suite*).

Int. de temp.	Δ.	C _a .	n.	Remarques.
<i>du point de Curie (suite).</i>				
—501	0,4033	8,92	»	
443 ⁰ -1033 ⁰	—227,8	0,3265	8,02	
453 - 733	—226,5	0,3247	8,00	
288 -1173	—1096	0,3179	7,92	
973 -1273			8,99	
289 - 685	—1124	0,3246	8,00	
<i>aqueuses.</i>				
293 -370	—27,8	3,981	28,01	-
293 -376	—25,0			
293 -371	—24			
293 -360	—22,7	3,9865	28,03	-
293 -372	—27,0			
-	+11	3,699	27,00	-
-	— 2,0	3,564	26,51	-
-	— 1,0	3,694	26,99	-
-	+ 4,0	3,672	26,91	-
291 -380	— 5,0	3,574	26,54	Avec hydrate ferrique
291 -396	+11,0	3,698	27,00	-
290 -370	—13,0	3,423	25,98	-
291 -392	— 4,0	3,552	26,46	-
291 -393	+ 1,0	3,547	26,44	Avec H ₂ SO ₄
290 -374	0	3,550	26,46	»
292 -353	—13,0	3,424	26,03	Avec Fe ₂ (SO ₄) ₈
291 -345	— 1,0	3,551	25,98	Avec MnSO ₄
360 -398	+57,0	4,110	28,46	»
307 -393	— 2,0	3,557	26,58	Avec Zn SO ₄
283 -410	+12,1	3,1725	25,01	-
284 -409	+11,6	3,1775	25,03	-
285 -409	+12,0	3,177	25,03	-
285 -386	+11,5	3,172 ₈	25,01	-
194 -290	+13,0	3,181	25,04	Avec 8,43 H Cl par Co Cl ₂
370 -416	— 8,0	2,788	23,44	Avec 12,6
194 -317	—33,0	2,455	22,00	Avec 14,0 } 1 ^{re} série
331 -410	+11,0	2,799	23,49	
290 -325	—38,0	2,439	21,93	Avec 19,8 H Cl par Co Cl ₂
325 -383	+ 2,0	2,783	23,42	
344 -407	+29	2,914	23,97	Avec 12,45 } 2 ^e série
282 -347	+10	2,696	23,05	
347 -404	+39	2,916	23,98	

TABLEAU I. — Nombre de

Observateurs.	Corps.	Conc. gr. sol./gr. sol.	Poids.
<i>Solutions</i>			
Châtillon	CoSO ₄	0,09756	3
"	"	0,04074	3
"	"	0,0718	3
"	"	0,0355	3
"	"	0,0718	3
"	"	0,1327	3
"	"	0,0686	3
"	Co(NO ₃) ₂	0,0941	3
Foëx	"	0,2367	1
"	"	0,4304	1
"	"		1
<i>Solutions non</i>			
Châtillon	Alcool amylique	0,0955	2
"	"	0,0543	2
"	Alcool éthylique	0,2135	2

magnétons de Weiss (*suite*).

Int. de temp.	Δ .	G.	n	Remarques.
<i>aqueuses (suite).</i>				
283° -414° K	-12	3,1675	24,99	-
283 -410	+11	3,1725	25,01	-
285 -413	+33	3,428	26,00	-
286 -403	+33	3,420	25,97	-
283 -393	+11	3,177	25,03	-
286 -412	+11	3,172 ₅	25,01	-
285 -408	+11	3,165	24,98	-
-	+12,4	3,1675	24,99	-
-	+ 2,0	3,170	25,00	-
-	+ 3,0	3,165	24,98	-
-	+17,0	3,300	25,51	-
<i>aqueuses de CoCl₂.</i>				
286,5-399	0	2,685 ₅	23,01	-
-	0	2,679	22,98	-
283 -367	+14	2,677	22,97	-

gnétisme s'est trouvée liée à l'explication que donna Weiss du ferromagnétisme, au moyen de l'hypothèse du champ moléculaire, νJ , superposé au champ extérieur. Weiss a démontré théoriquement et expérimentalement que, en raison de ce champ supplémentaire, $\frac{1}{\chi_a}$ varie proportionnellement à $(T - \nu C_a)$ au-dessus du point de Curie, T_c , ce qui revient à appliquer l'équation (4, 2) avec

$$\Delta = -\nu C_a = -T_c.$$

La grande valeur absolue de Δ révéla immédiatement à Weiss [16] qu'il ne s'agit pas là d'un champ magnétique proprement dit, mais plutôt d'un effet indirect en relation peut-être avec une polarité électrique de l'atome. Pourtant on a toujours pensé à des influences mutuelles des aimants élémentaires, attribuant une importance essentielle au nombre de ces aimants par unité de volume. Cela paraissait bien justifié dans le cas de l'oxygène. Nous avons déjà dit que dans les expériences de Curie, $\Delta = 0$, mais dans celles qui ont été effectuées par K. Onnes et Oosterhuis [2] sur le gaz à 100^{mm} $\Delta = 5,4$ et dans les recherches importantes de K. Onnes et de A. Perrier [17] sur des mélanges liquides de O_2 et N_2 il est remarquable que l'on doit introduire un Δ linéairement croissant avec la densité de l'oxygène sans que la valeur de C_a en soit modifiée. Sur cette droite on trouve bien le point qui se rapporte aux expériences indiquées faites avec de l'oxygène à 100^{mm} et aussi très près d'elle les points relatifs aux mesures de K. Onnes et Oosterhuis sur l'oxygène pur liquéfié (¹).

Certains sels présentent des circonstances analogues quoique moins nettes, avec diminution progressive de Δ parallèle à la diminution du nombre d'atomes paramagnétiques par unité de volume : tels sont les sulfates ferriques et manganeux anhydres, hydratés, ammoniés avec ou sans eau de cristallisation.

L'hypothèse du champ moléculaire paraissait tellement naturelle et logique, qu'on accepta sans preuve suffisante la validité de la loi de Curie pour les dissolutions salines diluées. Cependant

(¹) Tout récemment, cependant, Woltjer, Coppoolse et Wiersma (*Comm. Leiden*, 201 a, 1924) sont arrivés pour le O_2 comprimé à des résultats en contradiction évidente avec la loi de Curie-Weiss.

Foëx [18] ne tarda pas à signaler quelques dissolutions de sulfate ferreux ammoniacal dans lesquelles on a manifestement un Δ différent de zéro, et plus tard Dupérier [19] pour le Mn^{++} et le Ni^{++} et Châtillon [20] pour le Co^{++} ont donné la preuve absolue que dans leurs dissolutions intervient nécessairement un Δ indépendant de la concentration et de la nature du sel dissous. Un tel résultat démontre que l'origine de ce Δ doit être cherchée dans la formation de cations complexes avec des molécules du dissolvant, et suggère l'explication de bien des particularités que présentent les propriétés magnétiques de diverses dissolutions, aqueuses ou non, sur lesquelles nous avons insisté auparavant, mais dont la considération nous éloignerait de l'aspect purement physique du problème.

Cette influence des molécules du dissolvant ne peut être seulement un cas particulier et conduit à penser que toujours Δ révèle une action due aux atomes qui entourent l'atome paramagnétique. On en a une preuve directe dans la différence notable que présentent à cet égard les chlorures et les sulfates des éléments de la famille du fer : en effet, tandis que pour les premiers Δ est généralement négatif, dans les derniers il a le signe plus. Cette affirmation est justifiée aussi par la valeur variable et parfois importante de cette constante dans les composés minéraux, qui d'après l'ancienne manière de voir fondée sur l'action mutuelle entre les atomes paramagnétiques auraient dû suivre généralement la loi de Curie. Une connaissance étendue de ces cas est due principalement au récent travail de Welo [21] mais déjà auparavant nous connaissions de manière sûre certaines particularités des complexes solides et les changements de la constante magnétique présentés par quelques dissolutions.

Il est évident que la nature même de l'atome paramagnétique intervient aussi comme un facteur essentiel dans la valeur de Δ . Foëx a aussi obtenu une relation intéressante entre Δ et le moment du Fe^{++} dans les dissolutions ammoniacales de sulfate ferreux renfermant diverses impuretés : Δ est lié au moment magnétique par une relation linéaire décroissante. De manière générale, il apparaît comme un fait indéniable que Δ diminue en valeur absolue quand le moment atomique augmente ainsi que le montre clairement la figure 5, qui se rapporte aux chlorures et sulfates des

éléments de la famille du fer, et aussi la figure 6 qui correspond aux résultats de Cabrera et Dupérier [22] relatifs aux éléments des terres rares à l'état de sulfates et d'oxydes.

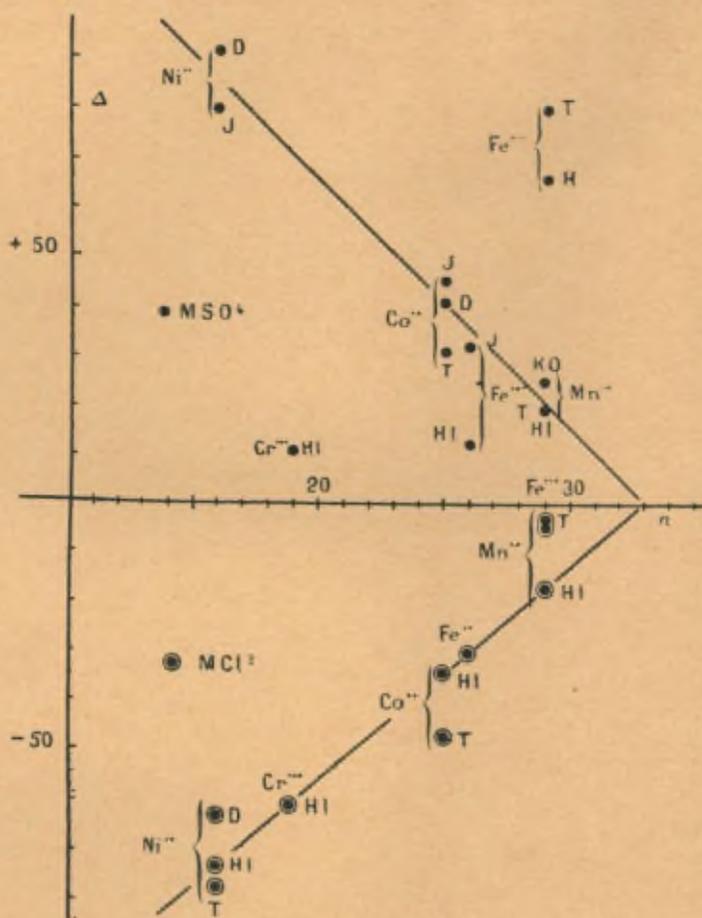


Fig. 5.

Sur la première figure on doit noter les cas exceptionnels des sulfates ferrique et chromique, seules molécules dans lesquelles il entre deux atomes paramagnétiques.

Ceci fait penser, et le cas n'est pas surprenant, que la proximité des atomes paramagnétiques joue un rôle important sinon exclusif.

Conformément à ce point de vue, Welo a trouvé des valeurs exceptionnellement élevées et positives dans des complexes ferriques et chromiques polynucléaires. Il faut noter aussi à ce propos le signe positif de Δ dans ces composés, ce qui élimine toute possibilité d'intervention du champ moléculaire dans le sens conçu par Weiss.

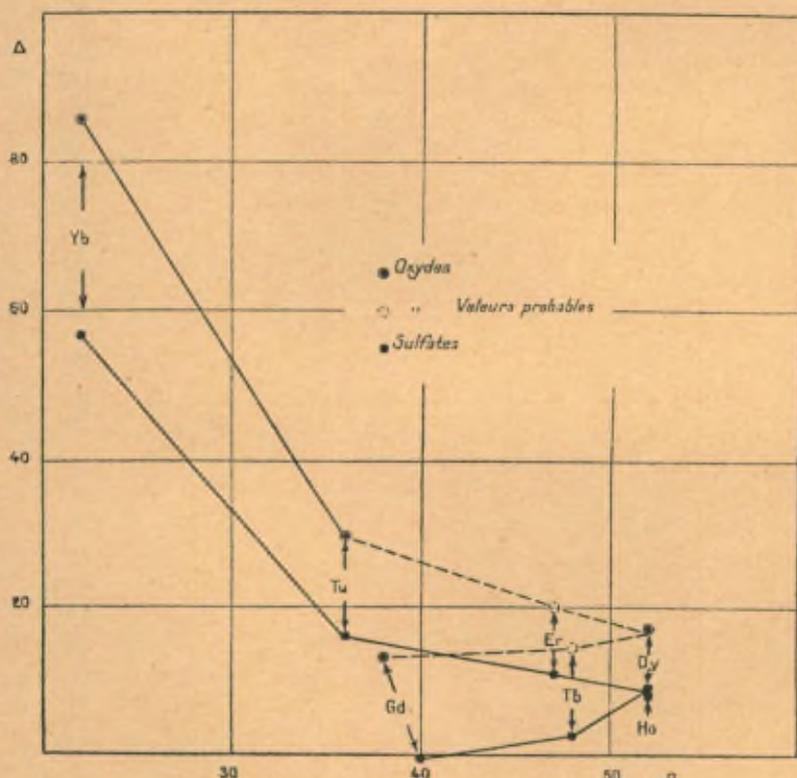


Fig. 6.

Dans le graphique relatif aux terres rares, on doit signaler le parallélisme des courbes qui se rapportent aux oxydes et aux sulfates, de même que la différence de marche pour les éléments de l'Eu-Dy et du Ho-Yb dont les moments se correspondent très sensiblement. Ces deux exemples confirment la double influence sur la valeur de Δ de la constitution propre de l'atome paramagnétique, et de la nature des atomes qui lui sont liés;

elle suggère l'idée qu'il serait utile d'étendre cette étude à un autre type de molécules dans lesquelles figurerait un seul atome paramagnétique, tels les chlorures et les nitrates, par exemple.

En définitive, quelle que soit la théorie qui prétende expliquer le *champ moléculaire*, en attribuant à ce mot son sens le plus large, elle doit être compatible avec les faits suivants qui sont bien établis :

1° Δ peut avoir indifféremment les signes plus et moins;

2° Pour un même atome paramagnétique de moment bien défini (valeur constante de C_a), Δ varie avec le groupe d'atomes ou de molécules dans lequel cet atome est engagé;

3° Pour le même atome dans des états magnétiques distincts (C_a variable) ou pour des atomes de la même famille, Δ diminue quand le moment magnétique augmente;

4° Cette dernière constante ne suffit pas à elle seule à caractériser l'influence de la structure de l'atome paramagnétique sur la valeur de Δ .

Ces faits donnèrent à Cabrera et Palacios [12] l'idée que la véritable explication du champ moléculaire s'obtiendrait en admettant que dans l'orientation de l'axe magnétique il intervient une énergie de position ϵ_1 provenant des liaisons et de la structure interne. Ainsi, quand on admet cette hypothèse, on trouve pour la susceptibilité, en première approximation, la formule

$$\chi_a = \frac{\mu^2 N}{3k} \frac{1 - l^2}{T + \Delta}$$

avec

$$\Delta = \frac{2l(lq - p)}{k(1 - l^2)}.$$

Ici

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

ϵ_i est l'énergie pour la position i de l'axe magnétique, définie par l'angle θ_i et ρ_i est le poids statistique qui lui correspond. L'expression de la constante de Curie diffère dans ce cas de celle qui a été obtenue par Langevin par le facteur $(1 - l^2)$ dont la différence avec l'unité doit être en général très petite.

6. L'interprétation de Δ que nous venons de discuter s'obtient

en limitant le développement de $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ au terme du premier degré en $\frac{\varepsilon_i}{kT}$; mais il n'y a aucune raison de supposer que la formule de Curie-Weiss se montrera toujours suffisante. En fait, pour les températures basses, K. Onnes et ses collaborateurs ont découvert depuis longtemps des cas où cette formule n'est pas vérifiée, parfois parce que χ croît moins rapidement que la loi ne l'exige, de manière que la courbe $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ présente nettement une courbure vers le haut, d'autres fois parce qu'il croît trop vite de manière que la courbure soit vers le bas. Comme exemple typique du premier cas on peut citer le sulfate ferreux anhydre, tandis qu'au second paraissent se rattacher les oxydes de manganèse. Il est assez rare de trouver des types plus compliqués dans lesquels le signe de la courbure change. Cette diversité d'aspect exige une connaissance plus détaillée des phénomènes avant qu'il soit possible de formuler une théorie qui offre des garanties de certitude. Cependant il est indéniable que l'interprétation donnée par Foëx [18] a au moins le mérite de rendre compte de certains aspects fondamentaux des courbes.

Foëx considère que la polarisation des corps paramagnétiques résulte d'un phénomène d'orientation des moments atomiques sous l'influence d'un champ. Dans cette orientation interviennent, en plus de H (champ extérieur), un champ moléculaire dû à des actions magnétiques ou non entre les atomes paramagnétiques, et aussi des actions que Foëx appelle cristallines, qui dépendent de la distribution de la matière autour de l'atome porteur du moment, dans la mesure où cette distribution peut être considérée comme définie par le réseau typique du cristal. D'autre part, les résultats donnés par l'expérience dans le cas des dissolutions sont venus également ébranler la certitude avec laquelle on voyait, dans les actions entre atomes paramagnétiques, l'origine de Δ ; en effet la valeur de ce coefficient ne change pas avec la concentration, et d'autre part la nature de l'anion exerce sur elle une influence manifeste, au moins en ce qui concerne les chlorures et les sulfates de la famille du fer. Ceci montre que l'existence de Δ n'est pas attribuable exclusivement aux actions mutuelles entre les atomes paramagnétiques, et qu'il n'y a pas de raison pour

établir la distinction que nous avons considérée comme essentielle dans la théorie de Foëx entre les milieux cristallisés et ceux qui ne le sont pas.

Il faut encore signaler que dans la théorie de Cabrera et Palacios, en poussant le développement jusqu'au terme de second ordre en $\frac{\mu^2}{kT}$, on obtient, au lieu de la loi que nous avons identifiée à celle de Curie-Weiss, l'expression

$$\chi = \frac{\mu^2}{3k} \frac{1 - I^2}{T + \Delta + \frac{\Delta'}{T}},$$

susceptible d'interpréter bien des résultats considérés comme des anomalies cryomagnétiques, car Δ' peut prendre des valeurs positives et négatives.

7. Pour résoudre la question qui concerne les influences de l'entourage d'un atome paramagnétique sur les constantes C et Δ de l'équation de Curie-Weiss, il est intéressant d'étudier des cristaux uniques dans différentes directions. La détermination des susceptibilités principales et de leur variation avec la température a été effectuée dans divers cas, mais jusqu'à ces dernières années, où ce travail a été entrepris par Foëx [18] d'abord, puis par K. Onnes et Jackson [23], les résultats n'ont pas offert une garantie comparable à celle que l'on a dans le cas des cristaux pulvérisés.

Foëx a étudié la sidérose (carbonate ferreux) renfermant en quantités appréciables des carbonates de manganèse et de métaux alcalino-terreux. Les valeurs principales de χ suivent deux lois différentes : une qui correspond à la direction parallèle à l'axe ternaire du cristal et l'autre à une direction perpendiculaire. Pour les températures supérieures à la température ambiante, les résultats empiriques satisfont aux équations

$$\begin{aligned} \chi_{\parallel} (T + \Delta_1) &= C, \\ \chi_{\perp} (T + \Delta_2) &= C, \end{aligned}$$

mais aux températures basses se présentent des anomalies cryomagnétiques de signes opposés et beaucoup plus importantes dans le premier cas, où χ_{\parallel} augmente moins que ne le voudrait la loi

ci-dessus. La constante de Curie ($C = 0,0332$) est la même pour les deux courbes, tandis que $\Delta_1 = -60$ et $\Delta_2 = +103$.

Jackson et K. Onnes ont étudié depuis des cristaux de $\text{Co SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Pour les deux composés à des températures qui ne sont pas très basses (supérieures à $T = 77^\circ$ pour le premier, et à $T = 169^\circ$ pour le second), la loi de Curie est satisfaite avec la même constante de Curie pour les différentes directions et des constantes Δ distinctes :

$$\begin{aligned} \text{Co SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}, \quad C &= 3,10 \pm 0,05, \\ n &= 24,0, \quad \Delta_1 = 9,8, \quad \Delta_2 = 52,4, \quad \Delta_3 = 14,6; \\ \text{Ni SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}, \quad C &= 1,090 \pm 0,001, \\ n &= 14,7, \quad \Delta_1 = -59,9, \quad \Delta_2 = -58,0, \quad \Delta_3 = -59,7. \end{aligned}$$

En ce qui concerne l'anomalie cryomagnétique, elle existe pour toutes les directions, beaucoup plus marquée dans le sel de cobalt pour χ , et dans celui de nickel avec une égale intensité pour toutes les directions. De plus, dans le premier cas, χ augmente plus vite que ne l'exige la loi de Curie, et dans le second plus lentement.

Jackson [24] a étudié ensuite le sulfate double de cobalt et de potassium entre 170 et 290°K . et l'exactitude de la loi de Curie-Weiss s'est trouvée confirmée pour les trois directions principales. En première approximation on peut affirmer que dans ce cas aussi C est indépendant de la direction du champ, tandis que Δ est variable sans aucun doute :

$$(\Delta_1 = -28, \quad \Delta_2 = +111 \quad \text{et} \quad \Delta_3 = +37).$$

La valeur obtenue pour C correspond à $n = 26,1$.

Un essai préliminaire sur $\text{Ni SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dans la direction de l'axe sénéaire du cristal, mais dans un intervalle de température bien limité, de 225 à 288°K ., confirme aussi la loi $\chi(T + \Delta) = C$, qui conduit à $n = 16,0$ et $\Delta = -16$. Jackson a également étudié le $\text{Mn SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ d'abord entre 14 et 20°K . en collaboration avec W. J. de Haas [25], puis séparément entre 225 et 288°K . Le premier travail montre que dans les trois directions principales la loi de Curie s'applique ($\Delta = 0$), mais avec des valeurs différentes pour C , et dans le second cette conclusion n'est pas contredite, bien que la déshydratation

rapide du cristal n'ait pas permis de confirmer les premiers résultats. Ces dernières expériences, de même que celles effectuées sur le sel de nickel, se rapportent uniquement à l'axe sénnaire et conduisent à la même constante de Curie que les mesures plus exactes de Jackson et de Haas, desquelles on déduit $n = 29,4$. Les deux autres constantes de Curie sont l'une trop basse et l'autre excessivement élevée, aussi peut-on supposer qu'il s'agit d'une anomalie cryomagnétique qui n'est pas révélée nettement en raison du trop petit intervalle de température utilisé.

Palacios [26] a appliqué aux cristaux les hypothèses qui avaient servi de point de départ à la théorie de Cabrera-Palacios relative à la poudre cristalline. Il a suffi de combiner avec ces hypothèses les particularités connues de la structure des cristaux. On sait que cette structure s'obtient au moyen de trois translations primitives des atomes (ions ou électrons) qui forment la molécule cristalline. A son tour cette molécule dérive d'un nombre déterminé d'atomes en appliquant à ceux-ci les opérations du groupe de symétrie caractéristiques du cristal. Ces atomes se trouvent ainsi constituer les éléments fondamentaux et indépendants du cristal. Ils peuvent être de même nature ou différents.

L'axe P et le plan π de référence pour tous les atomes qui occupent les nœuds du réseau de translation possèdent une orientation identique; ces atomes ont également les mêmes valeurs de l'énergie ε_i pour chaque configuration. Pour les positions d'atomes qui sont obtenues au moyen des opérations de symétrie les orientations de P et π sont différentes mais les angles θ_i, λ_i , qui fixent l'orientation de l'axe magnétique par rapport à P et π ainsi que les énergies ε_i , demeurent les mêmes. En supposant que $a = \frac{\mu H}{kT}$ est très petit et que de plus $\varepsilon_i \ll kT$ les valeurs principales de χ sont définies par les formules

$$\chi_i = \frac{\mu^2 (s_i - l_i^2)}{k(T + \Delta_i)},$$

où

$$\Delta_i = \frac{1}{k} \frac{2l_i(ql_i - p_i) - qs_i}{s_i - l_i^2}.$$

Dans ces formules s_i, l_i, p_i et q_i représentent des fonctions de $\varepsilon_i, \theta_i, \lambda_i$ et φ_i analogues à celles qui ont été définies au sujet

de la poudre cristalline. Il suffit donc de supposer que l_j est beaucoup plus petit que l'unité et que les valeurs de s_1, s_2, s_3 sont approximativement égales, pour conclure que la constante de Curie est la même dans toutes les directions, tandis que les Δ_j peuvent différer tant en valeur numérique qu'en signe. Ceci est un résultat qui semble se déduire de la majorité des mesures faites jusqu'à ce jour.

8. Quelle que soit la valeur que l'on attribue aux idées émises sur l'origine du champ moléculaire, il paraît exister, pour les éléments de la première triade, une relation étroite entre la constante Δ et le point de Curie, température au-dessous de laquelle apparaît le ferromagnétisme. S'il s'agissait d'une véritable coïncidence, comme le veut la théorie de Weiss, tous les corps pour lesquels Δ est négatif devraient devenir ferromagnétiques au-dessous d'une certaine température. C'est là une suggestion intéressante [26'] que seule l'expérience peut contrôler, et c'est pour essayer de la vérifier que Woltjer et K. Onnes [27] ont étudié les propriétés magnétiques des chlorures de Cr^{+++} , de Co^{++} et de Ni^{++} aux températures de l'hydrogène et de l'hélium liquides, inférieures à Δ . Le résultat obtenu n'a pas été simple. La susceptibilité varie bien avec le champ, mais il n'existe aucune indication de saturation magnétique ni d'aimantation spontanée ou d'hystérésis. De plus, si dans le cas de CrCl_3 , χ diminue lorsque H augmente, comme il arrive pour les corps ferromagnétiques connus, dans les cas de CoCl_2 et de NiCl_2 , χ varie en sens inverse. Plus récemment Woltjer et Wiersma [28] ont étendu cette étude au FeCl_2 pour lequel on obtient au-dessous de $T = -\Delta$ une variation de χ avec H qui présente à la fois les deux caractères précédents, puisque pour les petites valeurs du champ ce corps se comporte comme les chlorures de Ni et de Co , tandis que pour les valeurs élevées il se comporte comme CrCl_3 . De plus, la température a une influence sur la valeur de H pour laquelle χ est maximum. En un mot, le paramagnétisme disparaît certainement quand $T < -\Delta$, mais les caractéristiques du nouvel état diffèrent à divers points de vue du ferromagnétisme que nous connaissons. Peut-être ce phénomène est-il beaucoup plus complexe que nous ne le savons aujourd'hui.

9. Les compléments qui doivent être introduits, pour rendre compte des résultats de l'expérience, dans l'expression théorique du paramagnétisme comme fonction de la température, ne se bornent pas à l'addition de nouveaux termes dans les développements en série de la loi exacte.

$$\frac{1}{\chi} = f(T).$$

C'est le cas en particulier pour les anomalies cryomagnétiques.

Une étude récente de Cabrera et Dupérier [29] sur une série de chlorures des triades Ru, Rh, Pd et Os, Ir, Pt prouve que le comportement de ces sels au point de vue thermomagnétique ne rentre pas dans le cadre de la théorie de Langevin, bien que celle-ci soit élargie dans le sens indiqué par la considération de la constante Δ . On pouvait supposer que ces corps se comporteraient de manière semblable à leurs homologues de la triade Fe, Co, Ni, tandis que l'expérience nous montre que les valeurs de χ sont très inférieures, comme on le voit sur le tableau suivant :

TABLEAU II.

RuCl ₃	$\chi = +95,2 \cdot 10^{-7}$	$\chi_{\text{cation}} = +1912,0 \cdot 10^{-6}$
RhCl ₃	- 0,825	+ 45,5
PdCl ₂	- 2,09	+ 3,38
OsCl ₃	- 1,58	+ 82,75
IrCl ₃	- 0,48	+ 47,2
PtCl ₂	- 2,18	- 17,4

et de plus la variation de $\frac{1}{\chi}$ avec T se traduit par des courbes (fig. 7) qui ne sont pas des droites et n'ont pas le même caractère pour tous les sels de la même triade.

Déjà ces éléments à l'état métallique ne manifestent aucun indice de ferromagnétisme, et les valeurs des susceptibilités atomiques adoptées par Owen [30] à partir de ses propres expériences, ainsi que celles données par St. Meyer, Koenigberger, Honda et Fink sont également petites :

	Nb.	Mo.	Ru.	Rh.	Pd.	Ta.	W.	Os.	Ir.
$\chi_A \cdot 10^6 \dots$	+121	3,7	44	113	554	145	40	7,6	60

Des mesures plus récentes de Kopp [30'] et Foëx [8] on a déduit :

$$\chi_{Pd(17^{\circ},1)} = 564,0 \cdot 10^{-6}, \quad \chi_{Pt(17^{\circ},1)} = 201,9 \cdot 10^{-6}.$$

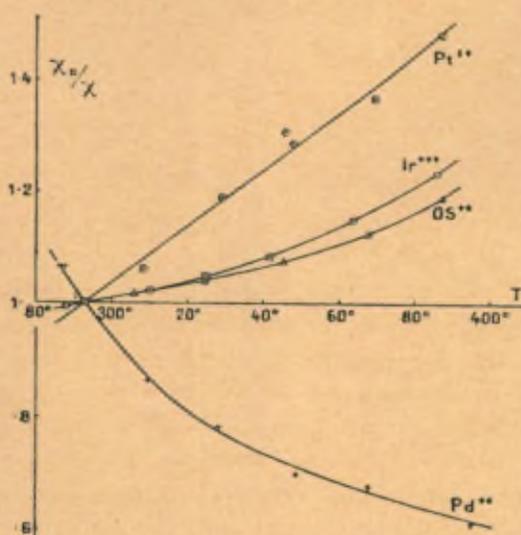


Fig. 7.

Mais les études classiques de Curie et mieux encore les études ultérieures effectuées par Honda, K. Onnes et Oosterhuis, Kopp et Foëx, sur le Pd et le Pt dans un large intervalle de température, ont donné des résultats en accord avec la loi

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

identique à celle de Curie-Weiss si nous ne tenons pas compte de la constante k dont nous nous occuperons par la suite. Pour le Pt les valeurs de C et Δ semblent varier avec l'échantillon de métal employé, et même pour le Pd on peut craindre des erreurs dues à cette cause, mais certainement l'exactitude de la loi est hors de doute. En nous rapportant aux expériences de Kopp et de Foëx qui se confirment mutuellement et se rapportent au même échantillon, les trois constantes de la loi précédente sont :

Pd.....	$k = +54,8 \cdot 10^{-6}$	$\Delta = 227,0$	$C_A = 0,3265$
Pt.....	$k = +17,5 \cdot 10^{-6}$	$\Delta = +1124$	$C_A = 0,3246$

D'après les mesures mentionnées plus haut qui ont été faites sur les chlorures, le paramagnétisme de ces atomes va en décroissant de manière très notable quand le poids atomique augmente, jusqu'à celui du Pt^{++} qui est diamagnétique, bien que de susceptibilité variable avec la température. En réalité il s'agit d'une manifestation d'un fait bien connu en chimie. Quand on avance dans la classification périodique des éléments de la première à la huitième colonne et de la première à la dernière période, les sels halogénés perdent progressivement leurs caractéristiques de simple juxtaposition d'ions par attraction de leurs charges électriques, pour s'assimiler à des combinaisons chimiques plus complexes. Werner et Pfeiffer ont observé que si dans les composés halogénés de la première triade (Fe, Ni, Co) on peut encore parler de sels dissociables électrolytiquement, dans la seconde (Ru, Rh Pd) et plus encore dans la troisième cette propriété a disparu, ou bien il ne subsiste que de très légers vestiges de l'additivité des propriétés physico-chimiques qui justifie cette conception. Il est plus logique de penser que l'union est ici plus intime grâce à la déformation superficielle des atomes dont la stabilité de structure diminue du fait de leur complexité croissante.

Cette circonstance oblige d'introduire un aspect nouveau dans la théorie de Cabrera [3] et Palacios susceptible d'expliquer le comportement magnétique des corps qui nous intéressent ici. Cette théorie suppose implicitement que l'on peut négliger le temps pendant lequel les atomes paramagnétiques sont désorganisés par l'effet des chocs. Cela revient à attribuer à leurs couches électroniques superficielles une énergie suffisante pour résister aux actions des atomes voisins, sauf pour certains rapprochements exceptionnels, et la confirmation empirique de la loi déduite de l'étude des familles du fer et des terres rares signifie que cette supposition est adéquate à la réalité dans ces deux familles. Pourtant rien ne prouve qu'il en soit toujours ainsi, et nous devons indiquer comment se modifient les phénomènes quand ce nouveau facteur intervient.

Si l'on divise le volume occupé par un corps en éléments suffisamment petits, de manière que la température soit parfaitement uniforme avant l'observation macroscopique, il se produit dans chaque élément des fluctuations autour d'une valeur moyenne,

de sorte que la fraction du volume total où l'énergie par atome est supérieure à une valeur arbitraire E_0 est proportionnelle à l'expression

$$\varphi = e^{-\frac{E_0}{kT}}.$$

Si cette énergie est celle qui est nécessaire pour détruire l'organisation superficielle, le nombre d'atomes qui contribuent à l'aimantation apparente est donné par

$$N_e = N \left(1 - e^{-\frac{E_0}{kT}} \right),$$

et c'est ce nombre qui doit figurer en $(1, 3_1)$ ainsi que dans l'expression de la constante de Curie, par l'intermédiaire de laquelle s'introduit dans cette équation un facteur dépendant de T dont l'importance croît quand E_0 diminue.

Sans doute la réalité peut être beaucoup plus complexe que nous ne le supposons ici, car pour un même atome il peut exister plusieurs degrés de désorganisation caractérisés par diverses valeurs de E_0 et avec des moments magnétiques différents qui interviennent simultanément, mais dans des proportions variables avec T , pour déterminer le moment apparent que l'on peut mesurer expérimentalement. On comprend dans ces conditions combien peut être variable la constante magnétique de ces atomes de faible énergie superficielle.

En fait, les résultats obtenus pour les chlorures des métaux nobles peuvent être interprétés de cette manière, si l'on réduit à deux le nombre des états possibles, avec des susceptibilités définies par la relation

$$\chi_1 = \chi_1^{(0)} + \frac{C_1}{T}, \quad \chi_2 = \chi_2^{(0)} + \frac{C_2}{T},$$

et si l'on admet que $\frac{E}{kT}$ est assez petit pour que l'on puisse négliger les puissances supérieures à la seconde, il est facile de voir que la valeur résultante de χ prend la forme

$$(9, 1) \quad \chi = a + b \frac{1}{T} + c \frac{1}{T^2} = \chi_1 \left(1 - e^{-\frac{E_0}{kT}} \right) + \chi_2 e^{-\frac{E_0}{kT}},$$

où

$$\begin{aligned}
 a &= \chi_2^{(0)}, \\
 b &= C_2 + \frac{E_0}{k} (\chi_1^{(0)} - \chi_2^{(0)}), \\
 c &= -\frac{E}{k} \left[C_2 - C_1 + \frac{1}{2} \frac{E_0}{k} (\chi_1^0 - \chi_2^0) \right].
 \end{aligned}$$

Des six chlorures, celui de Rh ne varie pas de manière appréciable avec T et les cinq autres satisfont à la formule (9, 1) avec les coefficients indiqués sur le tableau suivant :

TABLEAU III.

	a.	b.	c.
RuCl ₃	-23,8.10 ⁻⁶	0,0742	-3,27
PdCl ₂	-2,73	0,0072	-1,58
OsCl ₂	-96	0,102	-14,15
IrCl ₃	-63	0,061	-8,5
PtCl ₂	+6,8	-0,0071	0

Bien que de ces différents coefficients, *a* seul soit en relation simple avec les constantes magnétiques considérées jusqu'ici, ils fournissent des indications intéressantes pour la connaissance de la structure atomique (fig. 8). Ainsi le signe moins de *c* révèle que la configuration magnétique stable aux basses températures, soit 1, correspond à un moment inférieur à celui de l'état 2. Au premier abord, ce résultat semble singulier, mais ceci est en complet accord avec ce que nous avons dit auparavant à propos de ces sels, si nous admettons que les liaisons chimiques imposent une configuration superficielle d'autant plus symétrique qu'elles sont plus intimes, selon le sens général des conceptions actuelles.

L'état plus fortement paramagnétique que présentent les atomes quand les liaisons se relâchent, à haute température, ne doit pas être confondu avec celui des atomes libres, et de plus il n'est pas probable que dans l'orientation de l'axe magnétique interviennent une énergie de position. C'est pourquoi nous ne tenons pas compte de la constante Δ .

Dans le cas du PtCl₂, le fait que *c* s'annule en même temps que *b* devient négatif et *a* positif révèle que dans ce corps les deux états 1 et 2 correspondent à un paramagnétisme indépendant

de T, et toujours avec la condition

$$\chi_2 > \chi_1.$$

La conformité que présente au point de vue de ce dernier résultat le chlorure de platine avec les autres chlorures, bien qu'en apparence il se comporte différemment, est un argument en faveur des idées développées.

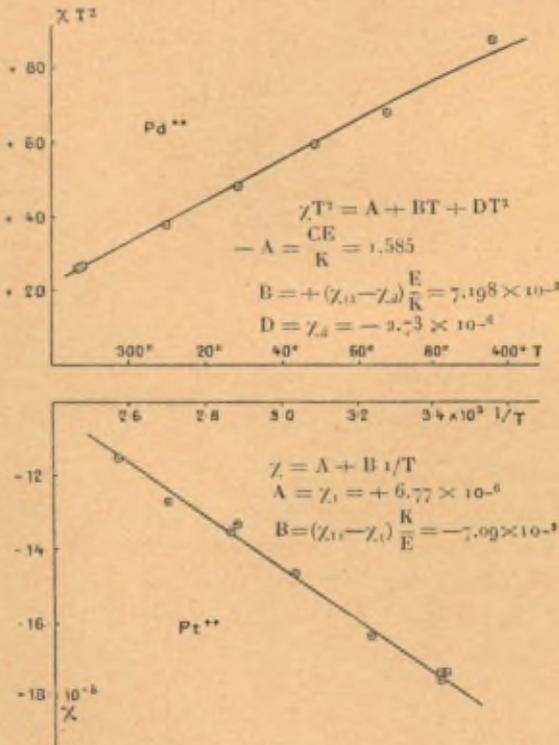


Fig. 8.

Il faut encore signaler que le diamagnétisme des atomes métalliques, auquel correspond le coefficient a , a le même ordre de grandeur que celui des éléments voisins.

Enfin, remarquons que si notre interprétation correspond à la réalité, les constantes précédentes doivent se rapporter au sel

et non au cation, puisque la structure superficielle de l'atome métallique et sa stabilité propre doivent changer beaucoup de l'un à l'autre de ses divers composés. La confirmation de cette conséquence peut être d'une importance définitive pour la théorie.

10. L'apparition du diamagnétisme superposé au paramagnétisme dans les triades des éléments nobles que nous venons de considérer est un fait qui ne peut pas surprendre quand on tient compte de la théorie de Langevin, puisque depuis que cette théorie a été établie, on admet généralement que le premier de ces phénomènes doit se présenter dans tous les atomes si l'on suppose que ceux-ci sont des systèmes de charges électriques en mouvement. Bien plus, on voit clairement la raison pour laquelle souvent le rapport qui existe entre les deux susceptibilités est très petit. De manière générale la constante atomique doit se décomposer suivant la formule

$$\chi = \chi_p + \chi_d,$$

dans laquelle seul le premier terme du second membre doit suivre la loi de variation du paramagnétisme. Ainsi nous devons écrire la relation de Curie-Weiss

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

qui coïncide avec la forme donnée précédemment :

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

pour le Pd et le Pt métalliques. En fait, c'est par un semblable raisonnement que Kopp arriva à obtenir cette formule.

Mais cette équation présente une plus grande généralité au point de vue empirique que la théorie ne le ferait supposer. Récemment plusieurs auteurs, de manière tout à fait indépendante, ont observé divers cas dans lesquels k a le signe —, ce qui par conséquent suppose une correction paramagnétique indépendante de T , si nous nous rapportons à la forme de raisonnement indiqué plus haut. D'une part M^{lle} A. Serres [32] attribue aux quatre ferrites ci-après, pour des températures plus élevées que leurs points de Curie respectifs, les équations dont les coefficients

sont mentionnés, et signale de plus la possibilité d'interpréter

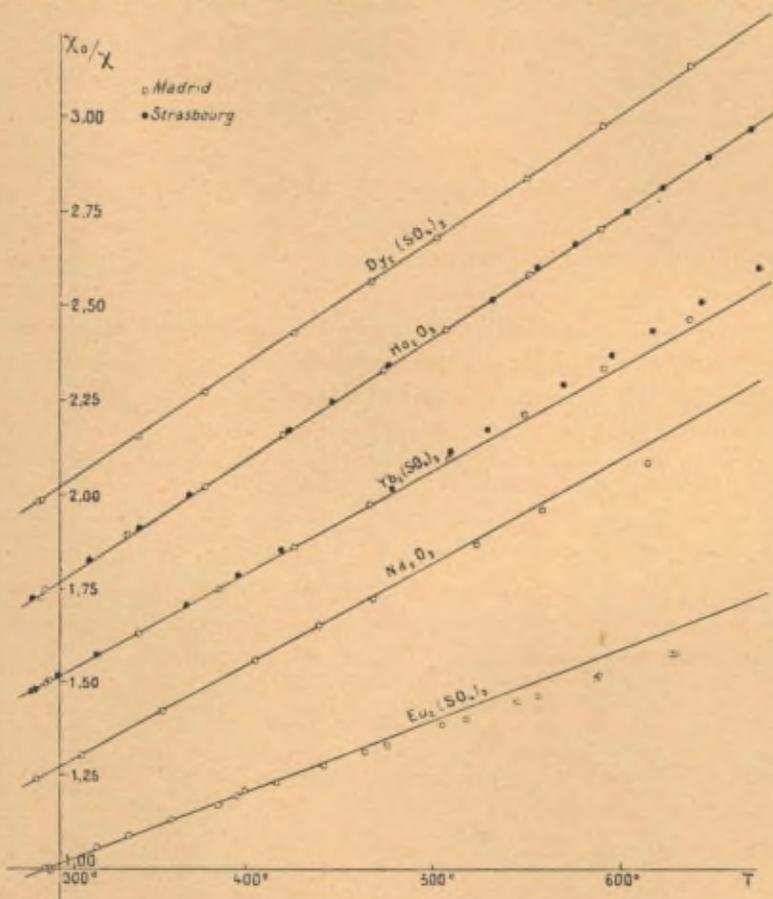


Fig. 9.

sous la même forme la courbe de Kopp relative à la magnétite ⁽¹⁾ :

	k .	Δ .	C .
$Fe_2O_3 MgO$	$-1573 \cdot 10^{-4}$	$-334,1$	$0,1733$
»	»	$-282,1$	$0,2207$
$Fe_2O_3 PbO$	»	$-443,3$	$0,1618$
$Fe_2O_3 CuO$	»	$-438,1$	$0,1354$
»	»	$-407,4$	$0,1617$
$Fe_2O_3 NiO$	»	$-597,0$	$0,1352$

⁽¹⁾ Les deux droites de $Fe_2O_3 MgO$ correspondent à des températures inférieures et supérieures à $475^\circ C$. et celles de $Fe_2O_3 CuO$ ont pour point de rencontre $610^\circ C$. Les courbes de $Fe_2O_3 FeO$ et de $Fe_2O_3 NiO$ présentent une légère courbure vers l'axe des abscisses.

D'autre part, Cabrera et Dupérier [33] ont obtenu dans le cas des terres rares les valeurs suivantes (*fig. 9*) :

	<i>k</i> .	Δ .	<i>C</i> .
PrO ₂	— 80.10 ⁻⁶	+128,8	0,861
Pr ₂ (SO ₄) ₃	— 160	+ 41,2	1,653
Pr ₂ O ₃	— 135	+ 63,4	1,617
Nd ₂ (SO ₄) ₃	— 460	+ 18,3	1,496
Nd ₂ O ₃	— 350	+ 26,0	1,456
Eu ₂ (SO ₄) ₃	—1116	+101,9	1,651
Eu ₂ O ₃	— 840	+135,2	1,646
Tu ₂ (SO ₄) ₃	+ 770	+ 40,5	7,221
Tu ₂ O ₃	+ 257	+ 41,5	6,617
Yb ₂ (SO ₄) ₃	+ 434	+ 95,4	3,166
Yb ₂ O ₃	+ 160	+104,5	2,644 (?)

L'existence d'un paramagnétisme indépendant de la température, qui semble être l'explication la plus naturelle du terme — *k*, n'est pas un phénomène nouveau. Dans des séries très étendues de mesures sur différents éléments et quelques composés, effectuées par Honda, Owen, Ishiwara, on trouve divers exemples de susceptibilités rigoureusement invariables dans de larges limites de température, et beaucoup d'autres dans lesquels les variations sont tout à fait insignifiantes et ne peuvent être interprétées par l'équation de Curie-Weiss. Pour ce qui se rapporte aux éléments, Owen résume ses résultats et ceux de Honda dans un tableau très semblable au suivant :

TABLEAU IV.

χ invariables.	χ croissants.	χ décroissants.
Li		
Na (—170 à + 97°)		
K (—170 à + 150°)		
Rb		
Cs		
Ca (—170 à + 18°)	Ba (—170 à + 18°)	Al (—170 à +657°)
Al (+657 à +1100°)	Ti (— 40 à +1100°)	Nb (—170 à +400°)
V (—170 à + 500°)	V (+500 à +1200°)	Ta
Cr (—170 à + 500°)	Cr (+500 à +1100°)	Mn (+250 à 1015°)
Mn (—170 à + 350°)	Mo (—170 à +1200°)	
W	Tu (—170 à + 400°)	
Os	Ru (+550 à 1200°)	
	Rh	
	Ir	

Tous les éléments à χ croissants et ceux à χ décroissants montrent une variation très faible, au moins dans l'intervalle de température indiqué pour chacun; ce fait suggère l'idée que peut-être ces variations sont attribuables à un phénomène parasite qui intervient indirectement dans le comportement magnétique.

Ishiwara [33'] indique un paramagnétisme invariable dans le permanganate et le ferrocyanure de potassium dans l'intervalle de -170° à $+120^{\circ}$. Le premier de ces composés a été récemment étudié par M^{lle} Collet [34], sous forme de cristaux et de dissolution et confirme aussi l'invariabilité de χ ; le bichromate de potassium et le chlorure lutéo-cobaltique se sont comportés de manière identique. D'après Perrakis [35] le phénomène a lieu également dans les composés où le vanadium fonctionne comme élément pentavalent (V_2O_5 , VO_3NH_4 , VO_3Na).

D'une manière générale, il semble que l'on puisse affirmer que le paramagnétisme est invariable dans les composés qui englobent, dans les liaisons chimiques, tous les électrons ne faisant pas partie de niveaux complets de l'atome; et il est intéressant de noter, en relation avec ces corps, que les valeurs de χ sont pour eux comparables à celles que l'on observe dans les corps diamagnétiques. Ainsi χ , corrigé du diamagnétisme de l'anion, n'atteint pas $80 \cdot 10^{-6}$. Dans les deux groupes de composés signalés précédemment, la constante k est beaucoup plus grande en valeur absolue que nous ne l'avions indiqué plus haut: dans les ferrites k coïncide avec la susceptibilité également invariable du Fe_2O_3 au-dessus du point de Curie, et avec la constante du $Fe\gamma$. Pour celui-ci, M^{lle} Serres attribue cette constante à l'aimantation du sesquioxyde que l'on suppose conservée dans les composés.

Dans les terres rares, le Sm^{+++} présente un cas analogue, la variation de χ dans ce corps est très petite lorsqu'elle existe. La constante paramagnétique qui est $1063 \cdot 10^{-6}$ pour le sulfate et $952 \cdot 10^{-6}$ pour l'oxyde doit pour la plus grande part être identifiée avec le paramagnétisme invariable. Il est intéressant de noter que ces nombres ne diffèrent pas beaucoup de ceux qui ont été obtenus pour k dans les composés homologues de l'Eu, élément voisin du Sm. Peut-être doit-on penser que l'origine de ce terme k se trouve dans une particularité de structure des éléments voisins

de Sm et Eu qui se conserve qualitativement identique dans tous ces éléments, bien qu'elle diminue à mesure qu'on s'en éloigne. D'autre part, il est nécessaire de signaler que k est de signe contraire pour les dernières terres rares et bien qu'il prenne des valeurs plus petites, celles-ci sont cependant supérieures à celles des susceptibilités diamagnétiques des corps voisins.

Pour interpréter le paramagnétisme invariable, il est nécessaire de revenir à la théorie générale dans laquelle on a négligé toute déformation des atomes par l'effet du champ extérieur. L'influence de celui-ci a été réduite au changement de probabilité des orientations possibles de l'axe magnétique. Une telle omission est certainement inadmissible. Les lois générales de l'électromagnétisme exigent une déformation de l'atome sous l'influence du champ; en première approximation, on peut se borner à considérer seulement les termes du premier ordre dans les variables qui définissent l'état dynamique du système électronique. Il faut donc distinguer deux parties dans la déformation : un changement dans les vitesses des électrons sans altération des orbites, et une orientation de celles-ci de manière que leurs axes se rapprochent de la direction \vec{H} , les vitesses restant les mêmes. Le premier phénomène n'est autre chose que le diamagnétisme dû à l'induction tel qu'il a été considéré par Weber et Langevin; le second produit un paramagnétisme indépendant de T au moins dans de larges limites.

Il n'est pas facile de pousser plus loin cette théorie. Sur le diamagnétisme on ne peut rien ajouter à ce qui a été dit, si ce n'est que la rigidité attribuée à l'orbite facilite la compréhension du phénomène. Quant au changement d'orientation, nous manquons de mesures qui permettent de juger de son importance. Au point de vue empirique, il semble manifeste que le diamagnétisme doit être prépondérant dans les niveaux saturés puisque seuls les atomes qui en possèdent sont nettement diamagnétiques. Il en est ainsi, par exemple, pour les ions qui ne font pas partie des groupes paramagnétiques. C'est pourquoi on doit supposer que dans chacun des atomes de cette dernière classe, l'ensemble des électrons situés plus profondément que les niveaux d'où procède le moment magnétique, contribue à la valeur totale de χ par un terme négatif.

Il résulte de tout cela que l'invariabilité du paramagnétisme doit provenir d'une possibilité anormale d'orientation des orbites dans des conditions déterminées. *A priori* il est à présumer que ces conditions se trouvent réalisées pour les orbites qui interviennent dans les liaisons chimiques de nature non polaire, ou que pour une autre raison ces orbites sont forcées ou déformées par rapport à un état normal de l'atome libre. C'est probablement ce qui a lieu pour tous les composés de la famille du fer, dont nous avons parlé précédemment, et aussi pour les ions des terres rares voisins de l'Eu, en supposant qu'il s'agit ici de la structure interne des niveaux magnétogènes et non de la configuration moléculaire. Il reste le cas des substances à l'état métallique pour lesquelles on doit chercher dans les électrons de valence l'origine du paramagnétisme, suivant un mécanisme comparable à celui qui a été envisagé par Pauli.

CHAPITRE III.

1. Les nombreuses recherches effectuées sur divers sels d'un même cation, solides ou dissous, prouvent que la valeur de C_n est indépendante des atomes ou groupes atomiques qui lui sont liés. Ce comportement de C_n est essentiellement différent de celui de Δ qui est au contraire sensible à ces changements de l'entourage du cation. Pourtant il ne s'agit pas d'une constante spécifique de l'état de l'atome caractérisé par le comportement chimique de celui-ci, car il existe de nombreux cas où un même cation se rencontre avec des moments différents qui révèlent des constitutions électroniques diverses et parfaitement stables, sans doute créées et maintenues par des actions de l'entourage qui nous échappent. L'exemple le plus intéressant correspond au Co^{++} , soigneusement étudié par Châtillon qui l'a obtenu avec quatre ou cinq moments atomiques bien définis. Dans quelques cas aussi, il semble que le changement se produise dans le même corps à une température déterminée, de manière que la courbe de $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ se compose de

deux segments rectilignes formant un certain angle (*diagrammes coudés* de Foëx).

Weiss a découvert que les valeurs de C_a satisfont à la loi empirique

$$(1, 1) \quad \sqrt{C_a} = nK,$$

où K est une constante universelle et n un nombre entier. Il obtint cette loi en partant de la théorie de Langevin, de laquelle on déduit

$$C_a = \frac{\mu_0^2}{3R},$$

et par suite le moment atomique

$$\mu_0 = \sqrt{3RC_a}.$$

D'autre part, l'étude de la saturation magnétique au zéro absolu, du fer et du nickel, réalisée en collaboration avec K. Onnes, a conduit Weiss [1] à introduire un moment magnétique unité égal à 1123,5 U. E. M. pour l'atome-gramme. En essayant cette unité, que Weiss appela magnéton, comme diviseur commun des valeurs empiriques de μ_0 , il est apparu clairement que ce diviseur convenait dans la majorité des cas où les mesures offrent des garanties suffisantes. L'absence d'interprétation du magnéton de Weiss par la théorie quantique qui s'impose peu à peu en Physique, exige une discussion approfondie des résultats empiriques, en obligeant de plus à un perfectionnement de la technique expérimentale. A deux reprises nous avons entrepris cette discussion, en apportant la confirmation directe de (1, 1). La première fois [2] nous utilisions 110 mesures de précisions à peu près comparables relatives à des cations des groupes du fer et des terres rares, aux métaux ferromagnétiques au-dessus du point de Curie, au palladium et au platine métalliques; toutes ces mesures ont été exécutées dans les laboratoires de Honda, Weiss, K. Onnes et Cabrera, mais dans bien des cas on ne pouvait pas faire varier la température pour obtenir la confirmation directe de la loi de Curie ou de celle de Curie-Weiss; aussi devait-on admettre la validité de la première de ces lois pour déduire de là la valeur de C_a . Dans ces conditions (1, 1) se montrait exacte avec $K = 0,01721$, d'où résultait pour le magnéton de Weiss, μ_w , la

valeur

$$\mu_W = 1124,6.$$

Très récemment [3] nous avons repris la discussion, mais en utilisant exclusivement 160 résultats dans lesquels la loi de Curie-Weiss a été confirmée avec toute la rigueur que permettent les mesures actuelles. Bien des expériences qui contribuèrent à établir notre premier nombre n'intervinrent pas dans le nouveau calcul, mais par contre on a utilisé beaucoup d'expériences nouvelles. Au lieu de considérer tous les résultats comme équivalents, et afin de tenir compte de la date de la mesure, des méthodes employées et de l'intervalle de l'échelle des températures qui avait servi pour obtenir C_a , on a attribué à chaque résultat un poids égal à 1, 2 ou 3. De cette manière les 160 résultats de base se sont trouvés équivalents à 280 de poids 1 uniforme. En définitive la nouvelle valeur de K est $0,07123 \pm 0,00002$ (1), ce qui correspond à

$$\mu_W = 1124,9 \pm 0,3.$$

(1) Cette valeur de K a été estimée. Mais on peut procéder autrement et d'une façon plus sûre, en établissant les courbes des résidus qui correspondent à une série de valeurs de K ; de ces courbes on peut tirer les écarts les plus fréquents.

Le Tableau suivant contient ces différents nombres ainsi que les valeurs correspondantes de μ_W :

TABLEAU.

δ_A .	log. K .	μ_W .
+0,03	$\bar{2}.14793$	1123,35
+0,023	$\bar{2}.14775$	1123,8
0,00	$\bar{2}.14735$	1124,9
-0,005	$\bar{2}.14722$	1125,2
-0,01	$\bar{2}.14700$	1125,8
-0,022	$\bar{2}.14675$	1126,4

Si l'on écrit

$$\mu_W = a + b \delta_A,$$

où δ_A désigne l'écart, a deviendra la valeur la plus probable de μ_W . Tous calculs faits, on arrive à

$$\mu_W = 1125,0_2 \pm 0,10.$$

(Note ajoutée sur les épreuves).

En appliquant cette valeur du magnéton au calcul des 160 moments empiriques, on en déduit les résidus de n dont la distribution est représentée par le graphique de la figure 10. Pour tracer ce graphique, on a attribué aux résidus respectivement le même

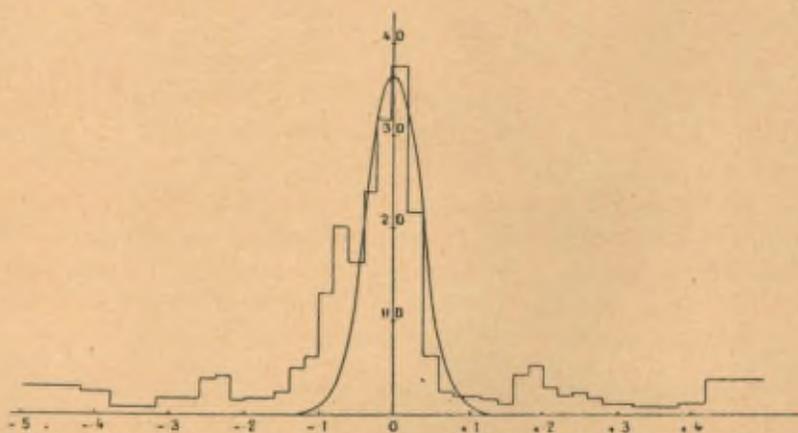


Fig. 10.

poids qu'aux C_n , mais de plus on a pris en considération le fait remarquable que $\frac{\delta n}{n}$ est sensiblement constant pour chaque méthode. Sur la figure, il apparaît une accumulation anormale de résidus autour de $\pm 0,50$ et au voisinage de $\pm 0,2$ en même temps qu'une dissymétrie due à la plus grande abondance de résidus négatifs inférieurs à $-0,15$ comparativement aux valeurs positives correspondantes. Peut-être doit-on attribuer à la même cause le fait que les accumulations autour de $0,2$ se produisent plus exactement à $-0,24$ et $+0,16$. La dissymétrie peut s'expliquer par les impuretés diamagnétiques des produits employés, ou par la présence du facteur $(1 - l^2)$ de la théorie de Cabrera-Palacios, mais les accumulations à $0,5$ et $0,2$ échappent actuellement à toute interprétation générale qui ne suppose pas la présence en proportions convenables et constantes d'atomes dans des états magnétiques différents.

Si l'on ne tient pas compte des résidus supérieurs à $\pm 0,12$ afin d'éviter l'influence de ces accumulations anormales, et si

l'on remplace les deux séries de signes + et — par une série formée avec les valeurs moyennes absolues pour éliminer la dissymétrie, on peut chercher une courbe de Gauss qui donne une distribution comparable à celle que l'on obtient empiriquement. On trouve ainsi pour la précision, h , de la loi

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

la valeur $h = 19,8$ avec laquelle on a construit la courbe de la figure 10. On en déduit pour la valeur probable de δn le nombre 0,025.

Mais la meilleure justification du magnéton de Weiss se trouve dans la coïncidence de la valeur précédente et de celle qui a été obtenue en dernier lieu par Weiss et Forrer [4], en reprenant l'étude de la saturation magnétique au zéro absolu du fer et du nickel avec une meilleure technique expérimentale :

$$\mu_w = 1125,6 \pm 1,1.$$

Divers autres corps magnétiques étudiés par les mêmes méthodes conduisent à des nombres entiers de magnétons, aux erreurs expérimentales près, ou à $8,5$ et $8 \frac{2}{3}$ (cobalt et ferrocobalt) qui correspondent à des résidus de l'ordre des accumulations signalées pour les corps paramagnétiques.

Weiss et Foëx [5] ont cherché la preuve de la réalité de μ_w par un criterium un peu différent. Ils choisissent pour cela l'ensemble des valeurs empiriques de n qui offrent le maximum de garantie : par la perfection des méthodes utilisées, la pureté des produits et la répétition fréquente des expériences par divers expérimentateurs. Dans une vingtaine de cas qui comprennent aussi bien les métaux ferromagnétiques saturés que le platine et le palladium, il n'existe que deux exceptions à la loi des entiers; l'une avec $\delta n = \pm 0,50$ et l'autre avec $\delta n = -0,31$. On obtient sensiblement le même résultat pour l'ensemble de 40 équations de Curie-Weiss réunies par Châtillon. Dans 34 cas, $\frac{\delta n}{n}$ est compris entre $-0,03$ et $+0,015$ et de plus n prend les valeurs 25,0, 26,0, 23,0, 22,0 et 24,0 disposées dans l'ordre des fréquences décroissantes. La probabilité pour qu'une telle sériation soit due au hasard est tout à fait infime.

2. La discussion qui précède met, à notre sens, hors de doute la réalité empirique du magnéton de Weiss, au moins pour les corps solides et les dissolutions. Au contraire, d'après le point de vue théorique, ce que nous savons relativement à la structure des spectres implique l'existence d'une unité naturelle, appelée *magnéton de Bohr*, qui est définie par la relation

$$\mu_B = \frac{Neh}{4\pi mc} = 5576,5 = 4,95 \mu_W \quad (1),$$

soit environ cinq magnétons de Weiss.

Dans la littérature on utilise couramment le facteur 4,97 qui correspond à μ_B (dév.) et à l'ancien μ_W ; mais la différence entre les deux, de l'ordre de 2 pour 1000, n'a pas grande importance pour la discussion qui suit. Ce qui est véritablement important, c'est que le rapport $\frac{\mu_B}{\mu_W}$ ne peut être confondu avec l'entier 5 ainsi qu'on l'a prétendu quelquefois.

D'après la nouvelle Mécanique, la pure loi des nombres entiers est applicable uniquement au moment dû à la rotation de l'électron (électron tournant de Uhlenbeck et Goudsmit) et à son mouvement suivant l'orbite. Quand il s'agit d'une combinaison de ces deux causes, le moment résultant se définit par la formule

$$(2, 2) \quad \mu = g J \mu_B,$$

où g est le facteur de Landé et J un nombre entier caractéristique du vecteur moment de quantité de mouvement résultant qui s'obtient à partir des moments de quantité de mouvement orbitaux et de ceux des rotations électroniques. Outre les confirmations que le magnéton de Bohr et la formule précédente trouvent dans l'étude de spectres atomiques, il faut rappeler que les mesures

(1) R. T. Birge distingue entre les valeurs de m déduites de la déviation des électrons dans un champ électromagnétique, et des phénomènes spectroscopiques. En conséquence il obtient :

$$\mu_B (\text{spectr.}) = 5563,9, \quad \mu_B (\text{dév.}) = 5589,1.$$

Nous croyons que c'est le premier de ces nombres qui doit être comparé avec μ_W ; mais, comme il n'est pas facile de justifier cette préférence, nous avons adopté la moyenne des deux.

directes de μ par la méthode de Stern et Gerlach en donnent une entière justification, bien que la précision de ces mesures soit insuffisante pour distinguer entre μ_B et $5\mu_W$.

3. Dans cette méthode, on étudie l'action du champ magnétique sur un atome isolé, et l'effet sensible se produit par accumulation d'atomes isolés auxquels la formule (2, 2) est applicable. Au contraire, la déduction de μ à partir de la constante C suppose que l'on a affaire à un phénomène statistique dans lequel interviennent simultanément un très grand nombre d'électrons. La nouvelle Mécanique donne alors pour la valeur du moment atomique :

$$\mu = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B = 4,957 g \sqrt{J(J+1)} \mu_W,$$

où le coefficient de μ_W est un nombre toujours fractionnaire; c'est là un résultat en complète opposition avec l'expérience.

En ne tenant pas compte de la loi des nombres entiers qui ne peut être l'effet d'un pur hasard, on a cherché la possibilité de faire coïncider la formule théorique et les résultats empiriques en attribuant à la configuration des atomes paramagnétiques des états compatibles avec les lois théoriques, mais tels que le facteur de μ_W soit voisin d'un entier de manière suffisamment approchée pour que l'identification soit justifiée. Les efforts dans ce sens ont toujours échoué. Laporte [6], dans un travail récent, a reconnu la même impossibilité pour la famille du fer; pourtant il est indubitable que Hund [7], dans les terres rares, obtient une coïncidence vraiment remarquable, en exceptant le cas de l'Eu⁺⁺⁺ pour lequel il prévoit un moment nul au lieu de la valeur $18\mu_W$ obtenue empiriquement. Récemment Van Vleck, A. Frank [8], ont amélioré notablement la coïncidence, surtout dans ce cas de l'Eu⁺⁺⁺, en tenant compte des termes en H^2 de l'énergie dans la formule obtenue par Hill et Van Vleck.

Dans le tableau suivant sont indiquées les valeurs du nombre de magnétons de Weiss obtenues empiriquement par nous [9] pour les sulfates du type $M_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ et celles n' qui ont été déduites par Hund de la théorie, avec la correction de Van Vleck et A. Frank :

TABLEAU V.

Cation.	Configu- ration.	J.	g.	n'.	n.
La ⁺⁺⁺	1S	0	0/0	0	0
Ce ⁺⁺⁺	2F	5/2	6/7	12,7	11,9
Pr ⁺⁺⁺	3H	4	4/5	17,9	17,9
Nd ⁺⁺⁺	4J	9/2	8/11	18,3	18,0
61.....	5J	4	3/5	14,3	?
Sm ⁺⁺⁺	6H	5/2	2/7	8,2	7,6
Eu ⁺⁺⁺	7F	0	0/0	17,5	18,0
Gd ⁺⁺⁺	8S	7/2	2	39,2	39,0
Tb ⁺⁺⁺	7F'	6	3/2	48,3	47,9
Dy ⁺⁺⁺	6H	15/2	4/3	52,8	52,2
Ho ⁺⁺⁺	5J	8	5/4	52,8	52,0
Er ⁺⁺⁺	4J	15/2	6/5	47,7	47,0
Tu ⁺⁺⁺	3H	6	7/6	37,6	35,8
Yb ⁺⁺⁺	2F	7/2	8/7	22,5	21,6

Dans beaucoup de cas, la coïncidence est parfaite et même là où il existe des divergences elles ne dépassent pas les limites de précision des méthodes de mesure utilisées.

Les premiers résultats théoriques de Hund nous incitèrent à reprendre l'étude expérimentale afin d'obtenir confirmation de l'exactitude de la loi de Curie pour tous les cas. Cette fois [10] nous avons opéré avec des sulfates anhydres et des sesquioxydes. La condition n'est pas toujours satisfaite, comme on peut en juger par les résultats contenus dans le tableau suivant :

TABLEAU VI.

Composé	Origine.	Δ .	C_m .	n.	n'.
Gd ₂ (SO ₄) ₃	Aüer	- 6	7,749	39,09	} 39,2
Gd ₂ O ₃	Urbain	+13,3	7,730	39,04	
Tb ₂ (SO ₄) ₃	Aüer	+ 2,3	11,574	47,77	} 48,3
Dy ₂ (SO ₄) ₃	Aüer	+10,8	13,705	51,97	
Dy ₂ O ₃	Urbain	+19,0	13,654	51,88	} 52,8
Ho ₂ (SO ₄) ₃	Aüer	+ 8,1	13,821	52,20	
Ho ₂ O ₃	Aüer	+13,9	13,604	51,78	} 52,8
Er ₂ (SO ₄) ₃	Aüer	+10,8	11,329	47,26	
Er ₂ O ₃	Aüer	+16,0	11,293	47,18	} 47,7

Ces nouveaux résultats sont pratiquement identiques à ceux obtenus avec les sels déshydratés, dont ils fournissent une justification, en même temps qu'ils font prévoir que les différences entre des nombres entiers et les valeurs de n' ne sont pas dues à des erreurs expérimentales.

Nous avons déjà dit que pour les autres terres rares l'équation

$$(\chi + k)(T + \Delta) = C_a$$

est satisfaite.

La très légère courbure de la courbe $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ (fig. 9) fait que cette équation est peu sensible aux changements de valeurs de k et Δ , qui peuvent être choisies telles que n soit un nombre entier. C'est pourquoi nous ne pouvons alléguer ces moments comme fournissant des arguments favorables au magnéton de Weiss, mais il est intéressant de noter qu'ils ne sont pas en contradiction avec lui, et de plus dans presque tous les cas les valeurs de n coïncident avec celles que l'on obtient par l'étude de $M_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, ainsi qu'on peut le voir sur le tableau suivant :

TABLEAU VII.

Composé.	Origine.	k .	Δ .	C_a .	n .	n' .	$n_1^{(1)}$.
PrO_2	Prandtl	- 80.10 ⁻⁶	+128,8	0,861	13,05	12,7	11,9 ⁽²⁾
$Pr_2(SO_4)_3$	Aüer	- 160 "	+ 41,2	1,653	18,05	17,9	17,9
Pr_2O_3	Prandtl	- 120 "	+ 65,5	1,632	17,96	"	"
$Nd_2(SO_4)_3$	Aüer	- 460 "	+ 17,0	1,496	17,19	18,3	18,0
Nd_2O_3	Prandtl	- 350 "	+ 26,0	1,461	16,99	"	"
$Eu_2(SO_4)_3$	Aüer	-1112 "	+100	1,629	17,94	17,5	18,0
Eu_2O_3	Urbain	- 840 "	+135	1,646	18,04	"	"
$Tu_2(SO_4)_3$	Aüer	+ 876 "	+ 43,4	7,320	38,03	37,6	35,8
Tu_2O_3 (3).....	Aüer	+ 257 "	+ 41,6	6,617	36,16	"	"
$Yb_2(SO_4)_3$	Aüer	+ 434 "	+ 95,8	3,162	24,99	22,5	21,6
Yb_2O_3 (4).....	Urbain	+ 160 "	+104,5	2,644	22,86	"	"

Enfin nous devons rappeler que le Sm^{+++} peut avoir un para-

(1) Nombre de magnétons de $M_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$.

(2) Correspond à Ce^{+++} .

(3) Avec des quantités appréciables de carbonate.

(4) Non purifié de Lu^{+++} .

magnétisme indépendant de la température, avec peut-être un résidu très petit de paramagnétisme normal.

Le remarquable succès de la théorie de Van Vleck et A. Frank dans le cas des terres rares ne s'est pas reproduit dans la famille du fer. Les spectres optiques ont permis de déterminer les configurations normales de ces ions, desquelles Hund a déduit des moments magnétiques en complet désaccord avec les résultats empiriques. Laporte et Sommerfeld [11] ont cru possible de résoudre la difficulté et tenant compte de la présence d'atomes dont les configurations correspondent à des niveaux légèrement supérieurs au niveau normal, pour lesquels on peut admettre $k \Delta \nu \ll kT$ de manière que les échanges d'énergie pendant des chocs dus à l'agitation thermique suffisent pour provoquer le saut quantique. Au moment où cette suggestion fut émise, on ne connaissait pas ces niveaux et l'on put seulement déterminer les valeurs extrêmes de n pour les cas de $\frac{kT}{h \Delta \nu} \rightarrow 0$ et $\frac{kT}{h \Delta \nu} \rightarrow \infty$; la première est identique à celle qui a été considérée par Hund. De fait, avec l'exception unique de Co^{++} et de Cu^{++} les moments empiriques tombent entre les valeurs déduites de ces cas théoriques. On pouvait penser qu'une connaissance plus approfondie de ces phénomènes permettrait de découvrir les configurations adéquates correspondant à un moment égal au moment empirique ou à une valeur très voisine. Cependant, comme nous l'avons déjà indiqué, Laporte a pu effectuer le calcul complet sans obtenir la coïncidence cherchée. Van Vleck et Frank ont appliqué à ces cas la nouvelle correction, et malgré que la modification qui en résulte pour n soit généralement dans le sens désirable, les différences qui subsistent ne sont pas admissibles, comme on le reconnaît dans le tableau suivant :

TABLEAU VIII.

Cation.	Confir- guration.	n' .	n (*).
Sc ⁺⁺	2 D	12,9	-
Ti ⁺⁺⁺	"	10,9	-
V ⁺⁺⁺⁺	"	-	{ 8,58 ⁽¹⁾ ; 7,93 ⁽²⁾ ; 8,94 ⁽³⁾ ; { 7,98 ⁽²⁾ ; 14,0 ⁽²⁾
Ti ⁺⁺	3 F	16,8	-
V ⁺⁺⁺	"	-	13,98 ⁽¹⁾ ; 13,65 ⁽¹⁾ ; 9,51 ⁽²⁾
V ⁺⁺	4 F	18,0	18,96 ⁽¹⁾
Cr ⁺⁺⁺	"	15,2	17,9; 19,0
Mn ⁺⁺⁺⁺	"	12,5	-
Cr ⁺⁺	5 D	21,3	23,96 ⁽⁴⁾ ; 23,81 ⁽⁴⁾
Mn ⁺⁺⁺	"	19,0	26 ^(?) ⁽²⁾
Mn ⁺⁺	6 S	29,6	28; 29; 30
Fe ⁺⁺⁺	"	29,6	29
Fe ⁺⁺	5 D	32,3	26; 27
Co ⁺⁺⁺	"	-	-
Co ⁺⁺	4 F	32,8	22; 23; 24; 25; 26
Ni ⁺⁺	3 F	27,8	16
Cu ⁺	2 D	17,64	9,5; 10

Malgré la variété de valeurs que présentent les divers cations de la famille du fer, c'est seulement dans des cas très exceptionnels qu'on peut parler de coïncidences.

4. Mais tout en proclamant l'échec de la nouvelle mécanique dans le calcul des moments atomiques des ions dans les solides

(¹) Résultats obtenus avec des dissolutions de VO⁺⁺ à l'état de perchlorate (V^{IV})_n, de VO⁺ à l'état de sulfate et de V⁺⁺⁺ aussi à l'état de sulfate (V^{III}); de même pour V⁺⁺ (V^{II}) (S. FREED, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 49, 1927, p. 456). Calculs de l'auteur par la méthode classique avec $\mu_W = 1125,0$.

(²) Corps solides étudiés par Perrakis (*J. Phys.*, 6^e série, t. 8, 1927, p. 473). (V^{IV}) à l'état de V⁺⁺ dans le chlorure hydraté, dans le sulfate hydraté et dans V₂O₄ au-dessous de 50° C.; (V^{III}) à l'état de V₂O₃.

(³) Perrakis, V₂O₄ de 50° à 150° conduit à $n = 14,0$. Perrakis a pensé qu'il pouvait s'agir d'un composé de (V^{III}) comme cela semble résulter des mesures sur V₂O₃. Les résultats de Freed justifient cette hypothèse.

(⁴) Mesures de Cabrera et Piña sur des dissolutions de sulfate et de chlorure.

(⁵) Mesures originales de R. H. Weber (*Ann. der Phys.*, t. 36, 1911, p. 624).

(⁶) Les nombres dont la provenance n'est pas spécialement indiquée correspondent à des mesures concordantes de divers expérimentateurs.

et les dissolutions, il serait injuste de passer sous silence d'autres points de vue plus généraux, auxquels on ne peut nier l'exactitude des prévisions auxquelles cette mécanique conduit. Il faut citer d'abord l'existence exclusive du paramagnétisme dans les atomes renfermant des niveaux électroniques incomplets; en second lieu le sens même de la variation de μ avec le numéro atomique. Déjà la courbe de la figure 11 qui correspond à la famille du fer ne

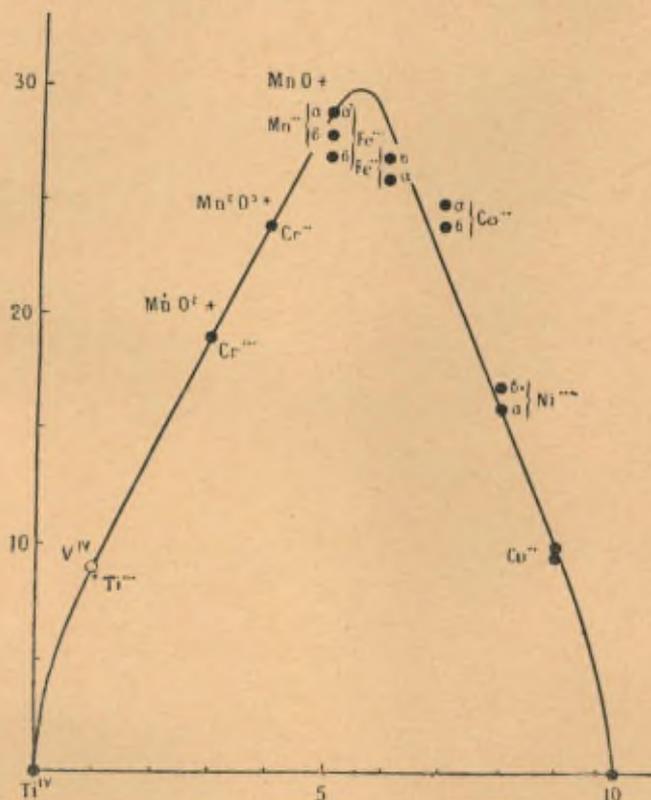


Fig. 11.

diffère pas beaucoup de celle que l'on déduit des nombres de Laporte, mais là où la coïncidence est impressionnante c'est dans le cas des terres rares (fig. 12).

Il est difficile de ne pas rapprocher cette meilleure coïncidence du fait que les niveaux N_{43} , N_{44} , qui sont ceux d'où procède le

moment magnétique dans les terres rares, se constituent au-dessous de la superficie de l'atome, tandis que dans la famille du fer les niveaux M_{32} et M_{33} sont en même temps les plus extérieurs et l'origine du moment. En effet, il est bien établi que les propriétés atomiques satisfont d'autant mieux à la loi d'additivité dans les

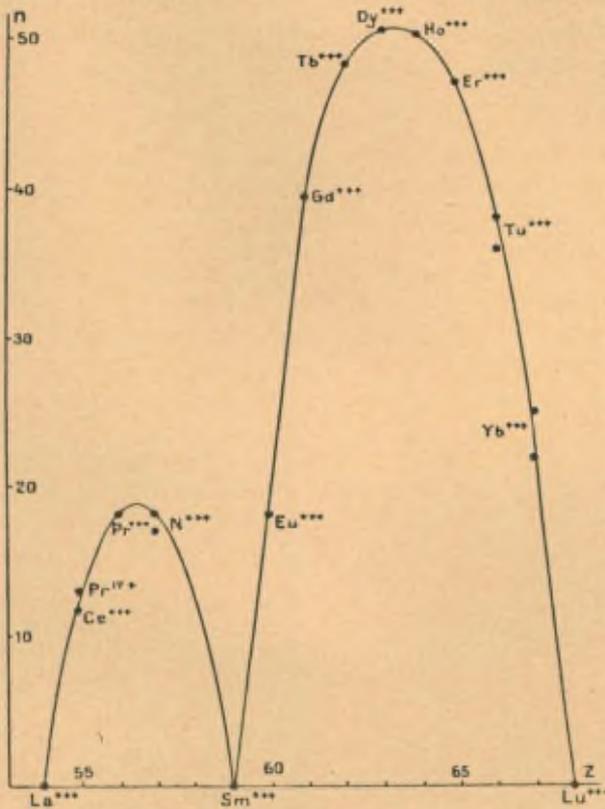


Fig. 13.

molécules, que le niveau d'où elles procèdent est plus profond. Ainsi les écarts sont difficilement appréciables dans le niveau K, alors que les spectres lumineux, la couleur et la réfrangibilité s'altèrent profondément avec la constitution moléculaire; Fajans et ses collaborateurs ont insisté à plusieurs reprises sur le fait que ces changements reflètent la déformation subie par les atomes.

D'autre part, des différences parallèles à celles que nous venons

de signaler dans les propriétés magnétiques sa manifestent dans les spectres d'absorption. Aux bandes diffuses des éléments de la famille du fer correspondent dans les terres rares d'autres bandes étroites qui arrivent à se confondre avec des raies analogues aux raies d'émission quand la température est assez basse. Ce fait, découvert par J. Becquerel, a été étudié plus complètement par S. Freed et F. H. Speeding [12] (1). En définitive un tel comportement est la conséquence logique de la rigidité des niveaux N_{43} , N_{44} .

Ce qui précède tend nettement à établir que le moment magnétique dépend de la configuration typique de l'atome, mais celle-ci comme celui-là peuvent varier sous l'influence des agents extérieurs, et plus particulièrement des liaisons avec les atomes voisins. E. C. Stoner [13] a défendu récemment cette conception, en précisant davantage les idées sur lesquelles elle repose. Les nombres l et s déterminent les moments orbital et de rotation de chaque électron. Dans les atomes libres ils se combinent dans le nombre j qui détermine le moment total. Les actions interatomiques dans les molécules se produisent principalement par l'intermédiaire des mouvements des électrons les plus extérieurs sur leurs orbites, de manière que le moment l de ces électrons tend à adopter une position définie par rapport à l'édifice moléculaire et son intervention dans le moment total se trouve par suite profondément modifiée. C'est le cas pour la famille du fer, mais dans les terres rares le niveau magnétogène est trop profond pour que ses électrons participent aux liaisons et l'on ne doit pas s'attendre à ce que le moment éprouve aucune modification par l'effet de ces liaisons. Ces idées conduisent à prévoir que les ions de la famille du fer possèdent une grande variété d'états magnétiques possibles, ce que Stoner croit être en accord avec les résultats expérimentaux. Dans chaque cas il s'établit l'organisation de stabilité maximum et la variation du moment atomique signifie que dans chaque cas cette condition peut correspondre à plusieurs

(1) *Nature*, t. 123, avril 1929, p. 525. Tout récemment R. TOMASCHEK (*Forsch. u. Fortschr.*, t. 6, 1930, p. 348) a obtenu des résultats beaucoup plus nets par une nouvelle technique appliquée aux composés du Sm mélangés avec divers matériaux inertes. Il est surtout intéressant de constater l'existence d'une certaine influence de l'anion.

configurations distinctes. Mais autant que cette multiplicité des moments, est important le fait certain qu'ils sont tous des multiples du magnéton de Weiss, comme nous l'avons déjà vu plus particulièrement pour le Co^{++} , et toute théorie qui aspire à interpréter le paramagnétisme doit viser tout d'abord à trouver l'origine de cette unité fondamentale.

Si l'on considère l'ensemble des phénomènes connus dans la physique de l'atome, le succès de la théorie des quanta est remarquable pour tout ce qui concerne les atomes ou les molécules qui peuvent être considérées comme des atomes polynucléaires en raison de l'étroite analogie de leur organisation superficielle avec celle des atomes proprement dits. Tous les cas de paramagnétisme dans les gaz correspondent à ce groupe et peuvent être interprétés de manière très exacte par cette théorie. Le magnéton de Weiss et le champ moléculaire Δ n'apparaissent clairement que dans les structures chimiques plus complexes où la théorie des quanta ne peut être développée avec précision, la superficie des atomes se trouve profondément déformée par les actions qui peuvent être désignées par le terme générique de *valence*.

La persistance avec laquelle le magnéton de Weiss apparaît dans ces cas comme unité naturelle des moments atomiques ne peut être attribuée à un pur hasard. La théorie a fourni dans le cas des terres rares des nombres si voisins des résultats empiriques, qu'il est certainement difficile de ne pas donner à cette concordance la valeur d'une preuve de son exactitude; pourtant la vérification du magnéton de Weiss est encore plus certaine. A notre avis il est évident que la mécanique des systèmes électroniques n'est pas encore complètement établie.

La nécessité d'élargir ses postulats résulte en particulier de la réalité de ce magnéton, tout comme le principe de combinaison de Ritz a été le premier présage de la théorie quantique.

Le cas des terres rares suggère de manière plus précise le sens dans lequel la théorie doit être modifiée. Le système magnétogène de ces atomes est assez profond pour ne pas être très sensible aux liaisons chimiques, de sorte que leur moment magnétique dans les sels solides ne peut guère différer de celui qui correspond à l'atome libre. Mais la même condition de niveau profond signifie

que les trajectoires réelles des électrons de ce niveau sont bien loin d'avoir le même caractère que les orbites dans un champ central, et doivent se rapprocher beaucoup de celles qui interviennent dans les liaisons chimiques. Comme, en fait, le magnéton de Weiss est également valable dans ce cas, nous en déduisons que la même cause d'où il tire son existence régit aussi les mouvements des électrons dans la mesure où ceux-ci s'écartent des orbites keplériennes.

Si l'on tient compte de la manière dont la nouvelle mécanique d'une part, et la conception du magnéton de Weiss d'autre part, représentent les résultats expérimentaux, on est conduit à les considérer comme des approximations successives dans l'interprétation de la réalité, reliées entre elles par un principe de correspondance analogue à celui que Bohr a introduit entre la mécanique classique et la théorie des quanta.

Mais l'entourage de l'atome, outre l'influence qu'il exerce sur le moment atomique, donne lieu, ainsi que nous l'avons vu dans le précédent chapitre, à une action d'orientation de l'axe magnétique, qui se manifeste par la constante Δ du champ moléculaire. Ce phénomène est indépendant des variations qui peuvent se produire dans les valeurs relatives de la stabilité des divers états de la région superficielle de l'atome, de manière que Δ varie souvent sans que μ soit modifié.

5. L'étude des complexes minéraux, à peine ébauchée du point de vue magnétique, est du plus grand intérêt pour démêler l'ensemble des phénomènes imputables à l'influence de l'entourage d'un atome paramagnétique sur les constantes C et Δ .

Deux Mémoires ont été publiés qui permettent de poser clairement le problème pour le grand nombre des corps auxquels ils se rapportent, bien que la précision des mesures ne soit pas toujours satisfaisante. Le premier, de Rosenbohm [14], concerne les susceptibilités à 18° C. de complexes de Werner soigneusement préparés. Le second, de Welo, s'attache plus spécialement à la variation thermique de la susceptibilité. Nous donnerons les résultats de ces auteurs et d'autres, en commençant par le groupe du fer, et en les rangeant par ordre de numéro atomique.

Cr^{+++} . — Rosenbohm a étudié 44 complexes simples de ce cation

parmi lesquels se trouve la série presque entière des amines et des hydrines. Si l'on admet, pour faire les calculs, la validité de la loi de Curie, 32 donnent des moments compris entre 18,8 et 19,1 et les 12 restants diffèrent de ces nombres d'une ou deux unités au plus. Un autre groupe de 25 isomères de coordination, où le cation et l'anion sont des complexes chromiques ou cobaltiques, conduit aussi à des valeurs de n voisines des précédentes, généralement un peu supérieures, qui varient presque toutes de 19,2 à 19,6. Les résultats que j'ai obtenus avec Dupérier pour les dissolutions de sels de Mn^{++} m'ont fait penser que les différences indiquées pouvaient être dues à l'existence d'une constante Δ , que nous avons calculée en admettant $n = 19,0$. Dans la majorité des complexes simples, au nombre de 29, il suffit de supposer $\Delta = + 4,7$ et dans les complexes de coordination il existe deux groupes bien définis, l'un pour lequel $\Delta = - 15 \pm 2$ et l'autre avec $\Delta = - 23,4 \pm 1,4$.

L'hypothèse fondamentale qui précède s'est trouvée pleinement confirmée plus tard par les mesures de Welo [15]. Parmi les nombreux groupes de composés qu'il a étudiés, quelques-uns sont identiques ou semblables à ceux de Rosenbohm, 14 avec un seul Cr^{+++} satisfont à la loi de Curie-Weiss, avec $\Delta = - 13 \pm 2,3$ au lieu de $+ 4,7$; 6 de coordination ont donné $\Delta = - 11,5$ au lieu de $- 15$, et un, $\Delta = - 17$ au lieu de $- 23$. Dans les derniers cas la divergence avec la prévision est petite, mais dans les premiers elle est plus importante. Il n'est pas possible d'attribuer ces différences à des erreurs expérimentales, mais on peut admettre là l'existence d'un terme correctif, k , qui donne à l'équation de Curie-Weiss la forme

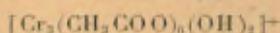
$$(\chi + k)(T + \Delta) = C.$$

Cela signifie que les points déterminés par Welo doivent se trouver sur une courbe qui ne doit pas différer de la droite adoptée par cet auteur de quantités supérieures aux erreurs d'expérience possibles. Bien qu'il ne soit pas aisé de juger, par les données publiées, de la précision avec laquelle cette droite est définie, nous estimons qu'une valeur de k de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ ou un peu inférieure, résout la difficulté tout en n'étant pas incompatible avec ces données. D'autre part, la valeur moyenne que l'on obtient pour les complexes d'un certain type, par exemple $\Delta = - 13$,

ne peut être très différente de la valeur réelle, et par suite il est facile de déduire que si l'on veut avoir $C = 1,826$ correspondant à $n = 19,0$, k devra être sensiblement égal à $0,00023$.

La somme de k et de la susceptibilité moyenne des complexes étudiés par Rosenbohm ($\Delta = + 4,7$, $\chi_n = 0,00627$), élève ce dernier coefficient à $0,00650$ et si $C = 1,826$, Δ devra être égal à -10 très voisin de -13 .

Welo a étudié un groupe très intéressant de 15 complexes polynucléaires, dont la majorité possèdent le cation



ou ses dérivés formique et propionique. En utilisant la loi de Curie-Weiss on déduit pour les valeurs moyennes :

$$C_n = 1,934 \pm 0,045 \quad \text{ou} \quad n = 19,55 \pm 0,20, \\ \Delta = 103,6 \pm 7,3.$$

Il est à présumer que l'augmentation de n est due à l'existence d'un terme k de l'ordre de 27.10^{-6} . En effet, pour deux des complexes nous avons obtenu sur les graphiques de l'auteur $k = -0,00025$, correction avec laquelle on a de meilleurs résultats, ou au moins aussi bons que ceux que l'on tire de l'équation de Curie-Weiss. Rosenbohm a mesuré quelques complexes trinuécléaires et binuécléaires; il obtient à partir de ses résultats d'expériences, en supposant $n = 19,0$, des valeurs de Δ qui pour les premiers ne s'éloignent pas beaucoup de 100, tandis que pour les seconds elles sont égales environ à la moitié de ce nombre. On trouve aussi des valeurs comparables pour quelques complexes procédant de l'oxydation de sels chromiques par l'oxygène gazeux, et étudiés par Cabrera et Piña [16] en dissolution aqueuse.

En définitive, le Cr^{+++} conserve dans les complexes le même moment, $n = 19,0$, que dans les sels simples, malgré la grande diversité de composés dans lesquels il a été étudié. Au contraire Δ varie beaucoup : voisin de -13 dans les complexes monomoléculaires, ou de -23 dans ceux des isomères de coordination avec deux Cr^{+++} il atteint $+40$ pour les binuécléaires et arrive jusqu'à $+103$ pour les trinuécléaires. D'autre part l'existence du terme k , variable d'une molécule à une autre, est à peu près certaine. Son intervention peut provenir ou bien d'erreur dans les constantes

atomiques ou, mieux encore, de la déformabilité de l'atome paramagnétique.

6. Fe^{+++} et Fe^{++} . — Laissant à part le manganèse, sur les composés duquel nous ne connaissons guère autre chose que leur existence, nous porterons notre attention sur le cas du fer aussi bien sous la forme Fe^{+++} que sous la forme Fe^{++} . Welo a étudié jusqu'à 40 de ces sels, pour la plupart ferriques, qui donnèrent pour n des nombres compris entre 28,2 et 29,2 avec une moyenne de 28,6. La constante Δ , en échange, varie de -23 à $+119$ et, en supposant que la diminution de n soit due à la présence d'une constante k , sa valeur moyenne doit être voisine de $k = 23.10^{-5}$, égale en grandeur et signe à celle relative aux composés chromiques. Un groupe de 10 complexes polynucléaires, analogue aux sels chromiques déjà mentionnés, a donné $\Delta = +605 \pm 30$ et un $n = 28,6$ qui deviendrait égal à 29 avec une constante k comparable à la précédente. En comparant ces études relatives au fer et au chrome, on remarque que la différence porte sur la constante k , identique pour les complexes mononucléaires et polynucléaires du fer, tandis qu'elle n'a pas la même valeur dans le cas du chrome (Cr^{+++}). Enfin il est intéressant de mentionner le ferrocyanure de potassium et trois dérivés pentacyaniques, qui ont été étudiés par Welo, et le premier aussi séparément par Ishiwara et M^{lle} Collet. Welo a obtenu pour le ferricyanure de 200° à 440° K. deux droites $\left(\frac{t}{k}, T\right)$ qui se coupent à 335°. Au-dessous de cette température $\Delta = 6$ et $n = 11,9$ et au-dessus $\Delta = -37$ avec $n = 11,2$. Mais cette double droite, qui sans doute interprète bien les expériences, peut être remplacée par la courbe

$$(\chi + 0,0,7)T = 0,728,$$

qui correspond à $n = 12,0$. Les nombres publiés ne suffisent pas pour porter un jugement définitif. Dans les dérivés pentacyaniques $\Delta = +25$ et $n = 11,8$ pour un monoammonié et $n = 11,2$ pour un complexe aqueux et un autre nitré. Les différences au nombre entier peuvent s'expliquer par l'existence d'un coefficient k qui, si $n = 12,0$, serait égal à 0,015 pour le premier des trois complexes et à $+0,0,32$ pour les autres. En définitive on peut conclure que n est le même dans tous les cas. Quant à k , il

est petit si les liaisons sont énergiques (CN.NH_3) et grand si elles sont faibles ($\text{H}_2\text{O.NO}_2$). De plus la dissymétrie qu'introduit le CN provoque un accroissement de χ de 0 à + 25.

Dans un groupe de complexes ferreux cyanurés Welo trouve au plus un paramagnétisme résiduel de quelques unités ou dizaines de l'ordre de 10^{-6} pour $\chi_{\text{Fe}^{++}}$. L'auteur pense que ce paramagnétisme procède d'une transformation partielle du complexe, le sel pur ayant une susceptibilité nulle. Il est intéressant d'ajouter que dans les ammoniés et autres types de complexes moins rigides le paramagnétisme du Fe^{++} ne disparaît pas complètement, bien qu'il se montre très sensible à la formation de ces complexes ainsi que l'a constaté Foëx pour les dissolutions de sels ferro-ammoniacaux.

Co^{+++} et Co^{++} . — La disparition du paramagnétisme dans les complexes cobaltiques est un fait beaucoup plus général que dans les ferreux, et ceci est sans doute en rapport avec leur plus grande stabilité. Les résultats les plus importants sont dus à Rosenbohm et sont résumés dans le tableau suivant :

Type.	Nombre de sels.	$\chi_{\text{Co}^{+++}} \cdot 10^{-4}$.
Hexamines.....	10	+53,8±0,9
Pentamines.....	6	+57,7±1,6
Tétramines.....	12	+70,1±1,3
Triamines.....	4	+93,2±0,4
Diamines tétracides.....	1	+35,2
Diamines hexacides.....	6	+21,0

Les hexacides comprennent le $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{--}$ et le $[\text{Co}(\text{CrO}_4)_3]^{--}$ qui font partie de complexes de coordination avec trois ions chromiques différents. Ces résultats ont été confirmés à plusieurs reprises. Pour l'interprétation de ce paramagnétisme résiduel, notons le fait important que Ishiwara et M^{lle} Collet, indépendamment l'un de l'autre, ont trouvé qu'il ne change pas avec la température ainsi que nous l'avons signalé plus haut.

Les complexes cobalteux sont très peu stables, et à cette propriété correspond l'existence d'un paramagnétisme de même valeur que dans les sels simples. Ainsi deux sels ammoniacaux de Biltz mesurés par nous ont donné $n = 24,6$ et $26,2$, valeurs que

l'on peut considérer comme identiques à celles déjà obtenues pour ces sels.

Ni^{++} et Cu^{++} . — Les derniers cations de la famille du fer sont le Ni^{++} et le Cu^{++} . En ce qui concerne le premier, les complexes de nombre de coordination 6 semblent tous suivre la loi de Curie sans Δnk , avec le même nombre $n = 16$ que pour les sels simples solides ou en dissolution. C'est du moins ce qui ressort des mesures de Rosenbohm confirmées par P. Ray et H. Bhar [17]. Mais de plus il existe un groupe de complexes de nombre de coordination 4 où n descend à 13,0 (Rosenbohm) malgré un franc diamagnétisme ou un paramagnétisme très faible (P. Ray et H. Bhar; Biltz). Quant au Cu^{++} les résultats de Rosenbohm peuvent être interprétés en prenant $n = 10$ et $\Delta = +50$, valeur qui correspond bien à la manière d'être de certains hydrates étudiés par Birch.

Familles du Pd et du Pt. — Pour ce qui se rapporte aux familles du Pd et du Pt, les complexes de ces métaux se montrent plus sensibles au point de vue magnétique. Par exemple le Mo^{+++} comme le Cr^{+++} conserve son moment $\mu = 19$, tandis que dans quelques complexes de nombre de coordination 8 le paramagnétisme disparaît. Dans le W, trivalent comme tétravalent, le complexe est diamagnétique. Dans les familles du Pd et du Pt le comportement est moins simple et souvent le paramagnétisme disparaît comme dans le Ir^{+++} , Ru^{+++} , Rh^{+++} , Pt^{IV} et Pt^V .

7. La théorie la mieux définie des complexes formulée jusqu'à ce jour est due à Sidgwick [18], qui suppose que chacun des groupes atomiques coordonnés avec l'atome central est lié à celui-ci par un couple d'électrons provenant de ce groupe. Ceci distingue nettement la valence de coordination de la covalence de Lewis attribuée aussi à une couple d'électrons, mais dont chacun provient d'un des atomes ou des groupes liés. L'atome qui constitue le noyau d'un complexe admet purement et simplement deux électrons par unité du nombre de coordination. Les continuateurs de Sidgwick, R. H. Fowler [19], D. M. Bose [20] et P. Ray [21], pensent que ces électrons viennent compléter les niveaux en formation des atomes-noyaux, et occuper les niveaux supérieurs, en représentant un supplément par rapport à ce qui correspond au nombre Z . Weiss [22] a donné récemment une règle

pour calculer le numéro atomique *effectif* du noyau d'un complexe, fondée sur les idées précédentes. En prenant ces nombres comme abscisses dans la courbe des moments dans la famille du fer (fig. 11) on obtient la valeur qui correspond au complexe.

Le point de vue précédent offre sans doute de nombreuses difficultés de conception. D'abord il semble nécessaire de supposer que le volume de l'atome dans le complexe doit être beaucoup plus grand que celui qu'il occupe dans les composés simples. Ensuite on ne voit aucune raison qui justifie la valeur du nombre de coordination. Enfin l'addition de nouveaux électrons à un atome semble devoir correspondre toujours à l'évolution normale du système électronique, tandis que l'interprétation des niveaux empiriques a conduit à établir une différence fondamentale entre les complexes du Co^{+++} et ceux du Cr^{+++} . Dans le premier cas on suppose que parmi les 12 électrons admis par le noyau central, 4 s'additionnent à $M_{IV} - M_V$ qui devient saturé ($6 + 4 = 10$) et les 8 restants forment les niveaux N_I, N_{II}, N_{III} également saturés. Dans le cas du chrome l'invariabilité du moment a conduit à penser que ses 3 électrons en $M_{IV} - M_V$ conservent leur structure, tandis que les 12 admis en supplément forment des systèmes complets.

D'après tout cela, nous pensons [23] que la formation du groupe des électrons de liaison est le fait principal dans la constitution des complexes. Pour des raisons qui nous échappent encore, certaines molécules tendent à former les associations octaédriques ou autres qui admettent les électrons de liaison dans les complexes, sans doute en s'attachant directement les uns aux autres. Ici il est intéressant de noter que les molécules qui interviennent dans la formation des complexes possèdent un grand pouvoir d'association. Le cation qui forme le noyau central sert avant tout à stabiliser le groupe, sans établir avec lui aucune liaison, ce qui conduit à prévoir l'invariabilité du nombre de ses électrons.

Mais il est certain que les différents atomes ne se comportent pas tous de la même manière au point de vue de cette fonction stabilisatrice. La symétrie de leur organisation superficielle doit présenter une grande importance. D'autre part, cette configuration n'est pas la seule possible, mais seulement la plus stable dans des circonstances déterminées, et elle peut être modifiée

profondément par un changement de ces circonstances. Aussi, dans les complexes, il est facile de trouver des cas où les propriétés régies par la couche externe de l'atome demeurent invariables parce que la structure de celle-ci ne change pas, et d'autres où elles sont altérées manifestant par là un changement survenu dans l'organisation. On a un exemple du premier cas dans le paramagnétisme du Cr^{+++} , qui est le même dans les sels simples que dans les complexes, et aussi celui du Ni^{++} quand les complexes ont le nombre de coordination 6. Le Co^{+++} et le Fe^{++} sont des exemples du second cas. Ces ions possèdent 6 électrons en $M_{IV} - M_V$ certainement distribués entre les deux niveaux, mais sans doute la symétrie de la molécule complète réagit sur le noyau et oblige les 6 électrons à occuper et saturer M_V , laissant ainsi M_{IV} complètement vacant. Par suite le paramagnétisme disparaît.

Il est intéressant de souligner ici la différence entre le Fe^{++} et le Co^{+++} : ce dernier corps perd son paramagnétisme plus facilement que le premier et forme aussi des complexes plus stables. A notre point de vue, cela provient de la plus grande charge du cation, qui provoque la contraction de l'octaèdre de liaison, et oblige ainsi les électrons à se grouper sur le niveau M_V . On peut prévoir une différence analogue entre Mn^{++} et Fe^{+++} , certainement en accord avec les résultats expérimentaux que nous possédons. La différence entre les complexes de Ni^{++} qui ont des nombres de coordination égaux respectivement à 6 et 4, et le comportement de Cu^{++} peuvent aussi s'expliquer par la symétrie que le groupe de liaisons impose à la couche externe du cation, mais le diamagnétisme du $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{--}$ et des carbonyles de Cr, Ni, Fe, comme celui des chlorures du Ru^{+++} , du Pt^{+++} et du Pt^{++++} posent des problèmes dont la solution n'apparaît pas très claire. De fait il est remarquable que les groupes atomiques coordonnés modifient quelquefois sensiblement la zone magnétogène de l'atome.

Bibliographie.

CHAPITRE I.

1. P. WEISS et FOËX, *Journ. Phys.*, 5^e série, t. 1, 1911, p. 275.
2. FOËX et FORRER, *Journ. Phys. Radium*, t. 7, 1925, p. 180.
3. R. A. FEDERAY, *Proc. Phys. Soc. London*, t. 42, 1930, p. 251.
4. B. CARRERA, *Trab. Lab. Madrid*, t. 73, 1926.
5. P. ATHANASIADIS, *Ann. der Phys.*, t. 66, 1922, p. 415.
6. QUINCKE, *Wied. Ann.*, t. 24, 1885, p. 375; A. PICCARD, *Arch. Gen.*, 4^e série, t. 35, 1913, p. 340; B. CARRERA, *Trab. lab. Madrid*, n^o 1, 1918.
7. E. BAUER et A. PICCARD, *Journ. Phys. Radium*, t. 2, 1920, p. 97.
8. A. PICCARD et CHERBULIEZ, *Arch. Gen.*, 4^e série, t. 40, 1915, p. 342.
9. E. LEHRER, *Ann. der Phys.*, t. 81, 1927, p. 1129.
10. A. P. WILLS et L. G. HECTOR, *Phys. Rev.*, t. 23, 1923, p. 209; t. 24, 1924, p. 418.
11. L. C. JACKSON, *Phil. Trans. Roy. Soc. London, A.*, t. 224, 1923, p. 1.
12. G. FALCKENBERG,
13. A. PICCARD, *Arch. Gen.*, 4^e série, t. 33, 1913, p. 340.
- 13 bis et 14. PICCARD et DEVAUD, *Arch. Gen.*, 5^e série, t. 2, 1920, p. 455.
13. B. CARRERA et A. DUPÉRIER, *Journ. Phys. Radium*, t. 6, 1925, p. 131.

CHAPITRE II.

1. P. CURIE, *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 3, 1915, p. 89; *Œuvres*, p. 332.
2. K. ONNES et OOSTERBUIJS, *Comm. Lab. Leiden*, n^o 134 d, 1914.
3. P. LANGEVIN, *Ann. Chim. Phys.*, 8^e série, t. 3, 1905.
4. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, t. 29, 1927, p. 727; t. 31, 1918, p. 587.
5. L. BRILLOUIN, *Journ. Phys. Rad.*, t. 8, 1927, p. 74.
6. H. R. WOLTJER et K. ONNES, *Comm. Lab. Leiden*, n^o 173 c, 1925.
7. H. R. WOLTJER, *Comm. Lab. Leiden*, n^o 173 d, 1925.
8. P. DEBYE, *Handbuch Radiologie*, t. VI, 1924, p. 703.
9. W. F. GIAUQUE, *Journ. Am. Chem. Soc.*, t. 49, 1927, p. 1870.
10. F. HUND, *Zeitsch. f. Phys.*, t. 33, 1925, p. 858.
11. EHRENFEST, *Comm. Lab. Leiden*, supp. 44 b.
12. B. CARRERA et J. PALACIOS, *An. Soc. esp. Fis. Quim.*, t. 24, 1926, p. 297.
13. B. CARRERA, *Journ. Phys. Rad.*, t. 6, 1925, p. 273.
14. P. DEBYE, *Phys. Zeitsch.*, t. 27, 1926, p. 72.
- 14 bis. DE HAAS, WIERSMA et CAPEL, *Comm. Lab. Leiden*, 1929.

15. P. WEISS, *Journ. Phys. Rad.*, 4^e série, t. 6, 1907, p. 661.
16. P. WEISS, *Ann. de Phys.*, t. 4, 1914, p. 142.
17. PERRIER et K. ONNES, *Comm. Lab. Leiden*, n^{os} 139 c, et d, 1914.
18. G. FOËX, *Ann. de Phys.*, t. 16, 1921, p. 174.
19. B. CABRERA et A. DUPÉRIER, *Journ. Phys. Rad.*, t. 6, 1925, p. 121.
20. A. CHATILLON, *Ann. de Phys.*, t. 9, 1928, p. 187.
21. L. A. WELO, *Phil. Mag.*, t. 6, 1928, p. 481.
22. B. CABRERA, *Journ. Phys. Rad.*, t. 8, 1927, p. 257.
23. L. C. JACKSON, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A, t. 226, 1926, p. 107.
24. L. C. JACKSON, *Proc. of Roy. Soc. London*, A, t. 104, 1923, p. 671.
25. JACKSON et DE HAAS, *Comm. Lab. Leiden*, n^o 187 c, 1927.
26. J. PALACIOS, *Rev. Acad. Madrid*, t. 22, 1926, p. 1.
- 26 bis. B. CABRERA, *Journ. Chim. Phys.*, t. 16, 1918, p. 489.
27. WOLTJER et K. ONNES, *Comm. Lab. Leiden*, n^o 173 b et c, 1925.
28. WOLTJER et E. C. WIERSMA, *Comm. Lab. Leiden*, n^o 201 a, 1929.
29. B. CABRERA et A. DUPÉRIER, *Comptes rendus*, t. 185, 1927, p. 414.
B. CABRERA, *Atti Cong. Int. Fis. Como*, t. 4, 1927, p. 97.
30. M. OWEN, *Ann. der Phys.*, t. 37, 1912, p. 657.
- 30 bis. KOPP, *Thèse Zurich*, 1919.
31. B. CABRERA, *Comptes rendus*, t. 185, 1927, p. 346.
32. SERRES, *Comptes rendus*, t. 188, 1929, p. 1239.
33. B. CABRERA et A. DUPÉRIER, *Comptes rendus*, t. 188, 1929, p. 1640;
An. Soc. Esp. Fis. Quim., t. 27, 1929, p. 671.
- 33 bis. ISHIWARA, *Sc. Rep. Tokoku Univ.*, t. 3, 1914, p. 303; t. 4, 1915, p. 215.
34. P. COLLET, *Comptes rendus*, t. 181, 1925, p. 1057; t. 183, 1926, p. 1031.
35. N. PERRAKIS, *Journ. Phys. Rad.*, t. 8, 1927, p. 473.

CHAPITRE III.

1. P. WEISS, *Journ. Phys.*, 5^e série, t. 4, 1911, p. 900, 965; *Journ. Phys. Rad.*, t. 5, 1924, p. 129.
2. B. CABRERA, *Jour. Phys. Rad.*, t. 8, 1927, p. 257.
3. B. CABRERA, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, t. 28, 1930, p. 431.
4. P. WEISS et R. FORRER, *Ann. de Phys.*, t. 42, 1929, p. 279.
5. P. WEISS et G. FOËX, *Comptes rendus*, t. 187, 1928, p. 744.
6. O. LAPORTE, *Zeitschr. f. Phys.*, t. 47, 1928, p. 761.
7. F. HUND, *Zeitschr. f. Phys.*, t. 33, 1925, p. 855.
8. VAN VLECK et A. FRANK, *Phys. Rev.*, t. 34, 1929, p. 1494.
9. B. CABRERA, *Comptes rendus*, t. 180, 1925, p. 665; *Trab. Lab. Madrid*, n^o 75, 1926.
10. B. CABRERA et A. DUPÉRIER, *Comptes rendus*, t. 188, 1929, p. 1640;
An. Soc. Esp. Fis. Quim., t. 27, 1929, p. 671; Voir aussi pour les sulfures
W. KLEMM, K. MEISEL et H. U. v. VOGEL, *Zeitschr. f. an. Chem.*, t. 190,
1930, p. 132.

11. LAPORTE et SOMMERFELD, *Zeitschr. f. Phys.*, t. 40, 1926, p. 333.
 12. S. FREED et F. H. SPEEDING, *Nature*, t. 123, 1929, p. 525.
 13. STONER, *Phil. Mag.*, t. 8, 1929, p. 250.
 14. ROSENBOHM, *Zeitschr. f. phys. Chem.*, t. 93, p. 693.
 15. L. A. WELO, *Phil. Mag.*, t. 6, 1928, p. 481.
 16. B. CARRERA et S. PIÑA, *Trab. Lab. Madrid*, n° 71, 1923.
 17. P. RAY et H. BHAR, *Journ. Ind. Chem. Soc.*, t. 5, 1928, p. 497.
 18. SIDGWICK, *The theory electronic of valency*, Oxford, 1927.
 19. R. H. FOWLER, *Trans. Faraday Soc.*, t. 19, 1923, p. 466.
 20. BOSCH, *Phil. Mag.*, t. 5, 1928, p. 1048.
 21. P. RAY, *Journ. Ind. Chem. Soc.*, t. 5, 1928, p. 73.
 22. P. WEISS, *Comptes rendus*, t. 184, 1927, p. 417.
 23. B. CARRERA, *Journ. Phys. Rad.*, t. 6, 1925, p. 273; t. 8, 1927, p. 257;
Réunion Int. Chim. Phys. Paris, 1928, p. 243; L. C. JACKSON, *Phil. Mag.*, t. 2, 1926, p. 86; t. 4, 1927, p. 1070.
-

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. CABRERA.

PREMIER CHAPITRE.

M. KAPITZA expose une nouvelle méthode, qu'il a élaborée avec M. le Dr W. L. Webster pour déterminer la susceptibilité magnétique. Par cette méthode on mesure la réaction sur une pièce de fer au lieu de mesurer la force exercée sur la substance magnétique. On introduit dans un champ magnétique uniforme un morceau de fer suspendu à une balance de Curie. Dans le champ ainsi rendu non homogène, on place une éprouvette contenant la substance à examiner et l'on mesure le fléchissement de la balance. La sensibilité de la méthode peut être rendue très considérable; dans les mesures sur l'oxygène le déplacement sur l'échelle était de 20^{cm} . Cette méthode présentera à l'avenir de grands avantages pour l'étude de l'influence de diverses perturbations produites dans les propriétés magnétiques du métal. Le fait que la substance n'est pas placée sur une balance délicate permet de la soumettre à diverses manipulations.

M. WEISS. — A propos des méthodes de mesure, je voudrais attirer l'attention sur un point d'histoire. Les divers perfectionnements apportés par A. Piccard à la méthode de Quincke, et dont le plus important est la purification du ménisque par déversement, ont étendu énormément sa portée. Si l'on estime que la précision a été augmentée dans le rapport de 1 à 200, on reste probablement au-dessous de la vérité.

La question des substances étalons mérite qu'on s'y arrête. Comme telle l'eau n'est pas toujours commode, son coefficient d'aimantation étant souvent trop faible. On s'est servi avec succès des sels de nickel et du ferricyanure de potassium. Mais à cause de l'existence fréquente des sels paramagnétiques sous des états différents, il y a lieu de se méfier non seulement de la variation

du point de Curie, mais encore de celle du moment ⁽¹⁾. Ne sont à coup sûr comparables que des étalons provenant du même lot de substance et seulement quand elle n'est pas altérable. Nous nous sommes bien trouvés de l'emploi du pyrophosphate anhydre de manganèse, substance très stable, dont nous avons préparé en même temps une quantité suffisante pour un certain nombre d'étalons.

M. LANGEVIN. — On aurait sans doute des résultats plus réguliers avec des sels de terres rares, qui semblent plus stables.

M. CABRERA. — Je suis d'accord avec M. Weiss, mais l'eau est l'unique étalon absolu dont nous disposons. Le pyrophosphate a été étudié comparativement à l'eau; c'est donc un étalon secondaire.

DEUXIÈME CHAPITRE.

M. WEISS. — L'une des idées contenues dans l'intéressante théorie de Cabrera et Palacios, celle de la quantification par rapport à une direction privilégiée liée à la matière, avait déjà été énoncée par M. E. Bauer. Si cette hypothèse est exacte, la relation entre la constante de Curie et le moment est donnée par la formule de Langevin pour toutes les substances cubiques, les solutions et les substances pulvérulentes isotropes par compensation. La détermination des moments par la formule classique serait donc justifiée dans la plupart des cas.

M. DE HAAS fait observer que si l'on apporte aux mesures magnétiques faites à Leyde sur le sulfate de gadolinium une correction indispensable (négligée autrefois dans les recherches de Kamerlingh Onnes et Woltjer) la courbe expérimentale vient se placer entre la courbe de Langevin et la courbe à quanta de Brillouin.

D'ailleurs, Debye a déjà fait remarquer que la formule de Langevin est en contradiction avec le théorème de Nernst.

⁽¹⁾ Ainsi le chlorure de nickel se rencontre dans les états à 16 et à 17 magnétons. (Note ajoutée sur les épreuves.)

M. VAN VLECK. — Le gadolinium est la matière par excellence pour servir à des mesures de susceptibilité magnétique. Il donne une courbe ne s'écartant pas beaucoup de la théorie classique. Les expériences sur le sulfate de Gd donnent une vérification très satisfaisante de la loi de Langevin, si l'on songe que celle-ci suppose en réalité un nombre quantique infini, alors que d'après l'expérience le nombre quantique interne est $7/2$, nombre assez grand pour que la formule de Brillouin-Debye se rapproche très sensiblement de la fonction de Langevin. La loi exacte (vérifiée à Leyde sur le sulfate de Gd jusqu'à 92 pour 100 de la saturation) serait celle de Debye ou de Brillouin avec 7 magnétons de Bohr.

Le fait que $\Delta = 0$ pour le sulfate de Gd n'a rien d'étonnant, bien ce que corps soit solide et non gazeux. Il résulte de ce que l'ion Gd est dans un état S. Le moment de l'ion Gd est ainsi très peu sensible à son entourage dans le solide. Cela explique comment la théorie que Langevin a développée pour les gaz est applicable ici.

M. KAPITZA expose ses expériences sur les sulfates de Gd et Mn. L'aimantation varie linéairement avec le champ jusqu'à 300 000 gauss. Il se propose de refaire ses expériences à basse température.

TROISIÈME CHAPITRE.

WEISS. — Avant de parler des moments obtenus par la saturation aux basses températures, je voudrais dire comment M. Foëx et moi-même avons déterminé, par une méthode différente de celle de M. Cabrera, la commune mesure des moments donnés par la formule de Langevin à partir de la constante de Curie. Nous n'avons conservé que les mesures faites sur les substances pour lesquelles on a de bonnes garanties de la pureté chimique, où la variation thermique étudiée dans des intervalles suffisants a donné des droites bien définies et où les mesures ont été faites avec la préoccupation des valeurs absolues. Il reste ainsi 17 substances. Si l'on exprime leur moment au moyen du magnéton, 1125,6, déduit de la saturation du fer aux basses températures, on trouve pour 15 d'entre elles des valeurs extrêmement

voisines de nombres entiers et pour 2, le sulfate ferreux ammoniacal (Foëx) et Co^{II} dans le sulfate anhydre hexagonal (M^{IIe} Serres, Châtillon), les nombres fractionnaires 26,51 et 25,68. Éliminant ces deux dernières valeurs et divisant la somme des moments par le nombre total des magnétons on trouve 1125,9, nombre très voisin de 1125,0 déduit par M. Cabrera de l'ensemble des constantes de Curie, par une méthode où l'appréciation personnelle de la qualité des observations tient une moindre place.

La détermination des moments par la saturation absolue repose sur la seule hypothèse du parallélisme complet des aimants élémentaires dans les champs intenses et aux très basses températures. En 1911 j'avais trouvé que le moment 1123,5 est contenu 11 fois dans le moment du fer et 3 fois dans celui du nickel.

M. Forrer et moi-même avons repris cette détermination en 1929 avec une précision notablement accrue. Nous avons étudié avec soin les lois d'approche en fonction du champ et de la température et opéré sur un fer dont les impuretés étaient trop faibles pour être décelées par l'analyse et sur deux nickels, pour lesquels l'effet des faibles impuretés était exactement connu. Le fer nous a donné pour la valeur du magnéton 1125,6. Les deux nickels ont donné l'un et l'autre une valeur supérieure de 1 pour 1000 seulement. Nous donnons la préférence à la valeur du fer à cause de la plus grande pureté et des extrapolations moindres en fonction de H et de T . Elle ne diffère que de 1,9 pour 1000 de la valeur de 1911. Pour les autres ferromagnétiques étudiés : la magnétite, le sesquioxyde de fer ferromagnétique, la cémentite, le ferrobore Fe_2B et la pyrrhotine, la précision est moindre, mais les résultats sont compatibles avec des nombres entiers au degré de cette précision.

L'étude de la saturation absolue des alliages fournit un moyen de contrôle de la loi des nombres entiers indépendant de celui que donne la détermination des moments des métaux purs. Je résume ici la discussion des mesures sur les alliages sous la forme que R. Forrer lui a donnée ⁽¹⁾. Si l'alliage consistait en un mélange d'atomes de moment fixe, le moment atomique moyen varierait linéairement en fonction du titre dans tout l'intervalle entre les deux constituants. Les phénomènes sont notablement

⁽¹⁾ *Journ. de Phys.*, 7^e série, t. 4, 1930, p. 325.

plus compliqués. La figure 1 qui représente les moments moyens des cupronickels, des nickels-cobalt, des ferronickels et des ferro-cobalts, montre qu'il y a des variations linéaires occupant des intervalles partiels, raccordées par des régions curvilignes, des coudes ou séparées par des discontinuités.

Supposons que dans la métal A un atome de moment μ_A soit remplacé par un atome de moment μ_B du métal B. Le moment s'accroît de $\mu_B - \mu_A$. On obtiendrait ainsi la variation linéaire dans tout l'intervalle des titres allant du métal A au métal B. Mais puisque les faits sont plus compliqués, admettons que la substitution d'un atome de B à un atome de A ait en outre pour effet de modifier le moment d'un ou de plusieurs, disons n , atomes de A en faisant passer leur valeur de μ_A à $\mu_{A'}$, hypothèse qui est suggérée par le cas relativement simple des cupronickels. L'effet total de la substitution d'un atome est donc une variation de moment :

$$\Delta\mu = \mu_B - \mu_A + n(\mu_{A'} - \mu_A).$$

Puisque n est entier, si les moments μ_A , $\mu_{A'}$, μ_B sont des multiples du magnéton, il en est de même de $\Delta\mu$. Mais on se rend compte que $\Delta\mu$ est la pente de la droite représentant le moment moyen en fonction du titre. Le relevé de ces pentes permettra donc de mettre à l'épreuve la loi des nombres entiers, sans qu'il soit nécessaire de connaître les moments μ_A , $\mu_{A'}$ et μ_B eux-mêmes. Je donne ici le tableau des pentes relevées par R. Forrer dans les quatre séries d'alliages de la figure.

Alliage.	Droite.	Comprise entre :	Grandeur de l'intervalle des titres.	$\Delta M.$	Nombre rond.
Ni-Cu.....	A-B	0- 40 pour 100	40 pour 100	5,04	5
Ni-Co γ	A-B	0- 60 " "	60 " "	5,94	6
" H.....	B-C	70-100 " "	30 " "	4,63	4,5
Fe-Ni α	A-B	0- 5 " "	5 " "	3,1	3
" α	B-C	6- 15 " "	9 " "	0,96	1
" α	C-D	24- 30 " "	6 " "	14,1	14
" γ	F-G	41- 49 " "	8 " "	8,08	8
" γ	G-H	66-100 " "	34 " "	11,00	11
Fe-Co α	A-B	0- 10 " "	10 " "	5,86	6
" α	B-C	13- 22 " "	9 " "	4,06	4
" α	C-D	27- 43 " "	16 " "	0,53	
" α	E-F	50- 75 " "	25 " "	5,8	6
" γ	G-H	81- 92 " "	11 " "	4,80	5
" H.....	H-I	96-100 " "	4 " "	7,8	8

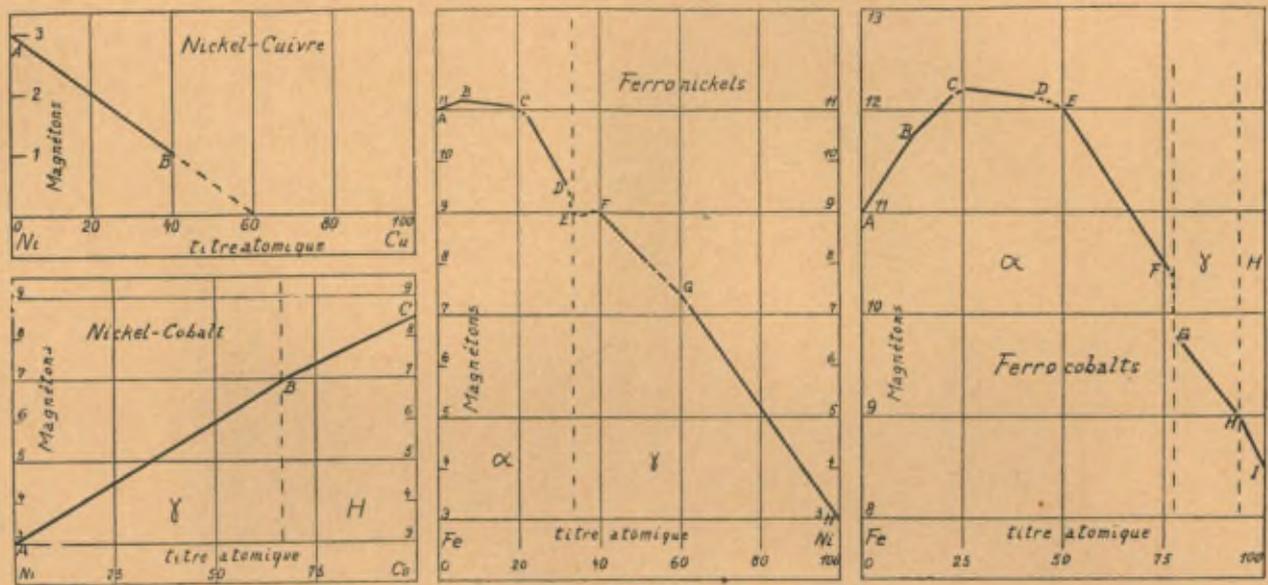


Fig. 1

La précision de la détermination de Δ_{μ} dépend de la grandeur de l'intervalle de variation linéaire et de l'exactitude avec laquelle les points observés se placent sur les droites. Les trois valeurs en caractères gras sont bien déterminées et sont avec une bonne précision des nombres entiers.

Les autres pentes sont moins bien déterminées, surtout à cause de la petitesse des intervalles. Elles donnent en général, au degré de la précision, des nombres entiers. Il n'y a que deux exceptions, Ni — Co (B — C) et Fe — Co (CD), qui d'ailleurs peuvent aisément être interprétées sans invoquer des moments fractionnaires pour les atomes eux-mêmes.

L'étude des alliages élargit donc notablement, pour les moments provenant de la saturation aux basses températures, la base expérimentale sur laquelle repose la loi des nombres entiers.

La commune mesure des moments déduits de la saturation aux basses températures est donc la même, avec une précision voisine du millième, que celles des moments déduits de la constante de Curie au moyen de la formule classique.

Cette coïncidence ne se serait pas produite si le dernier groupe de valeurs était obtenu avec une formule inexacte alors que le premier en est indépendant. Elle justifie donc l'usage de la formule classique.

Dans la théorie des terres rares de Hund et de Sommerfeld, le calcul des moments se fait avec les formules quantiques. Surtout depuis le complément de van Vleck, relatif à l'euporium, l'accord avec l'expérience est tel qu'il semble en résulter une justification frappante de la théorie. On se trouve donc en présence de ce dilemme : ou les moments sont donnés par la formule classique et les valeurs obtenues par les formules quantiques sont autre chose ou les moments sont obtenus par les formules quantiques et le résultat du calcul par la formule classique a une signification différente. L'une et l'autre alternative sont appuyées par un groupe important de faits.

Il y a d'autres difficultés dans les résultats concernant les moments. L'origine de ce sous-multiple 5 du magnéton de Bohr qu'est approximativement le magnéton expérimental est totalement inexplicée. L'exactitude elle-même de ce facteur 5 est en

question. On peut en effet ⁽¹⁾ calculer le magnéton de Bohr soit en se servant de la valeur de $\frac{e}{m}$ donnée par la déviation des rayons cathodiques, soit de la valeur spectroscopique. Dans le premier cas le rapport est inférieur à l'entier 5 de 7,0 pour 1000, dans le second de 11,4 pour 1000 ⁽²⁾. Or il est difficile d'admettre pour le magnéton expérimental déduit de la saturation absolue du fer une incertitude dépassant 2 pour 1000. Il resterait donc, dans le premier cas 5 pour 1000, dans le second 9,4 pour 1000 d'erreurs à répartir entre le nombre d'Avogadro, la constante h de Planck et $\frac{e}{m}$. Cette supposition paraît à peine admissible dans le premier cas et semble décidément devoir être écartée dans le second.

M. SOMMERFELD. — MM. Weiss et Cabrera ont attiré l'attention sur les deux valeurs différentes obtenues pour le rapport $\frac{e}{m}$. savoir 1,769 par déviation des rayons cathodiques et 1,761 par des mesures spectroscopiques. La dernière valeur a également été obtenue par Kirchner (en appliquant la méthode de Wiechert, sans déviation) à partir d'électrons libres, dont la vitesse a été mesurée directement, ce qui est une raison de plus d'admettre la valeur spectroscopique pour $\frac{e}{m}$. En Amérique aussi les résultats de Kirchner ont été retrouvés par M^{lle} Perry et M. Chaffée (*Phys. Rev.*, 1930). Je tiens aussi à mentionner une étude intéressante de Leigh Page (*Phys. Rev.*, août 1930) qui traite le problème de la déviation magnétique par les méthodes de la mécanique ondulatoire.

M. HEISENBERG. — Je voudrais faire observer que Eckart ⁽³⁾ a découvert une erreur dans les calculs de Page. Page, en effet, calcule le moyen rayon de courbure des orbites électroniques en considérant les distributions de densité de courant correspondant

⁽¹⁾ Rapport de B. Cabrera, Rapport de P. Weiss.

⁽²⁾ Les valeurs numériques pour le calcul du magnéton de Bohr sont empruntées à R. T. BIRGE, *Phys. Rev. Supplément*, vol. 1, 1929, p. 63.

⁽³⁾ C. ECKART, *Phys. Rev.*, t. 36, 1930, p. 1067.

à divers états stationnaires et intégrant entre deux limites. On ne voit pas comment ce procédé conviendrait au traitement du problème. D'autre part, Kennard (1) a examiné le mouvement de paquets d'onde dans le champ magnétique et a trouvé une concordance parfaite entre la théorie des quanta et la théorie classique. Le calcul de Kennard s'adapte immédiatement au problème, de sorte que le traitement de Page doit être fautif, puisqu'il conduit à un autre résultat.

M. DARWIN. — L'effet dû à une différence de situation des centres de gravité du courant et de la charge doit être le même dans la théorie classique et en mécanique ondulatoire. La seule différence qui puisse exister entre les résultats des deux théories doit provenir de la diffraction par la fente; mais ce n'est pas de cela que Page s'est occupé.

M. CABRERA. — Le cas le plus discutable du point de vue chimique est celui des terres rares. J'ai opéré sur des terres rares de provenances diverses (Urbain, Auer et Prandtl). Les erreurs sont faibles. Dans quelques cas on en a fait l'analyse spectrale et l'on a trouvé que Eu contient Sm et Gd. Cependant les divers échantillons ont donné le même résultat à 0,1 magnéton près.

M. DORFMAN. — Les courbes du $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ ou $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ représentées sur la figure 9 semblent passer à côté des points donnés par les mesures. Si l'on trace les courbes à travers les points on doit obtenir d'autres valeurs de C, qui peut-être ne conduisent guère aux moments multiples du magnéton. Je voudrais donc demander si le C est calculé d'après ces courbes de la figure 9. Il me semble que ces courbes ne peuvent pas servir au calcul du moment.

M. CABRERA. — Les trois courbes correspondant à $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, Nd_2O_3 et $\text{Yb}_2(\text{SO}_4)_3$ ont été données pour montrer l'impossibilité d'obtenir pour ces courbes une équation de la forme

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

(1) E. KENNARD, *Zeitsch. f. Phys.*, t. 44, 1927, p. 326.

Il faut remplacer celle-ci par une autre de la forme

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

mais, en même temps, comme nous l'avons dit, on ne peut pas utiliser ces résultats comme arguments pour démontrer l'existence des magnétons de Weiss.

M. DORFMAN. — Pour le Nd_2O_3 les données expérimentales ne se posent pas sur une droite quelconque, et ce fait laisse au calcul une assez grande incertitude. Cela veut dire que la valeur du moment n'est pas assez précise pour démontrer l'existence du magnéton.

M. WEISS. — La multiplicité des états d'une même substance, caractérisés par leurs moments est un des phénomènes les plus curieux du magnétisme. On peut considérer la variation linéaire de $\frac{1}{\chi}$ avec la température comme le critérium d'un état magnétique déterminé. Ce critérium est souvent satisfait avec une précision de 1 à 2 millièmes dans des intervalles de température de plusieurs centaines de degrés. On connaît ainsi l'ion manganéux Mn^{II} dans les états à 28, à 29 et à 30 magnétons, l'ion nickeleux Ni^{II} à 16 et à 17 magnétons, l'ion cobalteux Co^{II} dans les sept états caractérisés par les nombres de magnétons 22, 23, 23 $\frac{1}{2}$, 24, 25, 25 $\frac{2}{3}$ et 26. Le moment le plus fréquent, le « moment dominant » de Co^{II} est celui de 25 magnétons. Les sels à 23 magnétons sont bleus, ceux à 25, 25 $\frac{2}{3}$, 26 magnétons sont roses.

Le sulfate anhydre cubique obtenu par calcination a 26 magnétons (M^{lle} Serres, Châtillon). Sa solution de préparation récente a le même moment de 26 magnétons, mais 9 mois plus tard elle est revenue au moment dominant de 25 magnétons. Il semble donc que par la cristallisation l'ion Co^{II} ait reçu une estampille qui persiste un certain temps en solution (Chatillon).

On connaît assez mal les causes qui déterminent l'un ou l'autre de ces états. Quelquefois ils sont liés à certaines régions des températures. C'est le cas quand ils se traduisent, dans la représentation de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de T, par des droites coudées. On peut

aussi soupçonner l'intervention des concentrations ou d'impuretés minimes.

Je donne ici quelques exemples de droites coudées. Jackson (1) a fait quatre séries d'expériences sur le sulfate de nickel à 7 molécules d'eau, dont trois sur un cristal dans trois directions rectangulaires et la quatrième sur la poudre, isotrope par compensation. Elles ont toutes le caractère représenté dans la figure 2.

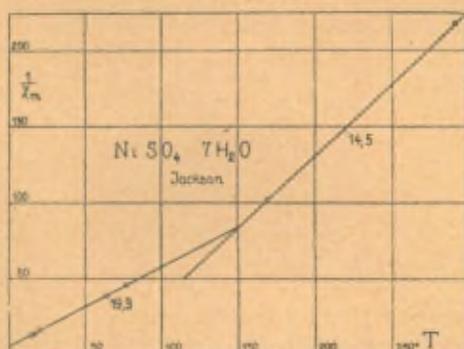


Fig. 2.

Au-dessous de 150° K. le moment est de 19,3 magnétons, au-dessus de cette température de 14,5, soit inférieur au premier de 5 magnétons ou d'un magnéton de Bohr. Par contre le même auteur obtient, pour le sulfate de nickel ammoniacal à 6 molécules d'eau, avec le même appareil dans le même intervalle de température, une droite unique qui donne le moment dominant de l'ion Ni^{2+} , égal à 16 magnétons.

La figure 3 donne les mesures de Owen (2) sur le néodyme métallique. Elles peuvent être représentées par deux droites correspondant aux moments 16,9 et 22,0 magnétons, soit encore

(1) M. G. Foëx s'est attaché spécialement à l'étude des divers états magnétiques d'une même substance et publiera prochainement un travail d'ensemble sur cette question. (Note ajoutée sur les épreuves.)

(1) *Phil. Trans., A*, vol. 224, 1923, p. 1.

(2) *Ann. der Physik*, 4^e série, t. 37, 1912, p. 657.

une différence de 1 magnéton de Bohr, mais en sens inverse de celle du sulfate de nickel à 7 molécules d'eau.

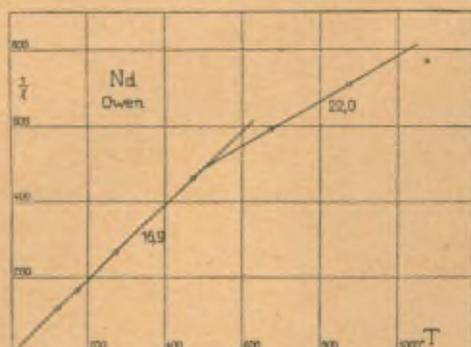


Fig. 3.

Ces deux séries, particulièrement expressives parce que l'angle des deux droites est grand, ne sont peut-être pas très sûres quant aux valeurs absolues. La figure 4, au contraire, se rapporte à

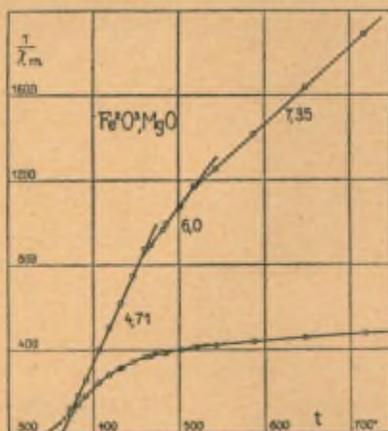


Fig. 4.

un travail de haute précision de M^{lle} Serres. La courbe inférieure représente les valeurs brutes de $\frac{1}{\chi}$ du ferrite de magnésium en fonction de T , la ligne supérieure les valeurs obtenues après correction de χ du paramagnétisme constant superposé, propre à

la plupart des ferrites et déterminé indépendamment sur Fe_2O_3 pur. On obtient alors trois droites correspondant à trois états de Fe^{++} dont les moments sont 4,71, 6,0 et 7,35 magnétons, où 6 est sensiblement la moyenne des deux autres moments.

On trouve dans un travail où Welo (1) étudie un très grand nombre de sels divers, mais où les valeurs absolues ne sont pas assez sûres pour le contrôle de la loi des nombres entiers, deux exemples bien caractérisés de droites coudées : le ferripyrocatechinate de potassium et le ferricyanure de potassium. L'un et l'autre présentent un coude à 62° C. et les moments indiqués par l'auteur sont pour le premier 26,5 et 23,6 magnétons et pour le second 11,9 et 11,2. Chacun des segments de droites s'étend sur un intervalle notable (70° à 125°) et est déterminé par un nombre suffisant de points.

Plus récemment, Welo (2) a étudié l'aimantation de sels solides en fonction de la température de part et d'autre du point de fusion dans l'eau de cristallisation. Les moments des mêmes substances dans les deux états sont en général différents, le moment du sel fondu était inférieur de plusieurs magnétons à celui du sel solide. Mais ici, contrairement à ce qui a lieu pour le changement de moment des droites coudées, il se produit une discontinuité du coefficient d'aimantation au point de fusion. Il y a parmi les substances examinées, un sel d'une terre rare, le nitrate d'erbium. Dans ce cas seulement le moment reste le même et la droite des $\frac{1}{\chi}$ n'est pas interrompue au point de fusion. Ces propriétés s'accordent bien avec le siège présumé du moment dans les terres rares, au-dessous de l'étage superficiel.

M. CABRERA (3). — L'insuccès dans la recherche d'une interprétation physique simple du magnéton de Weiss et l'opposition radicale entre ce dernier et le magnéton de Bohr ont produit contre l'acceptation du magnéton de Weiss une résistance difficile à vaincre. C'est pourquoi il convient de présenter la preuve empirique de l'existence de ce magnéton de toutes les façons possibles.

(1) *Phil. Mag.* 7^e série, vol. 6, p. 1928, 481.

(2) *Nature*, t. 124, 1929, p. 575.

(3) Ajouté sur les épreuves.

C'est pour cela que nous communiquons encore la figure 5, où nous avons réuni tous les résultats du tableau, en représentant les diverses valeurs de n_w par des traits verticaux pleins au-dessus de l'axe, dont la longueur est proportionnelle au nombre de fois que chaque valeur a été trouvée, multiplié par le poids attribué

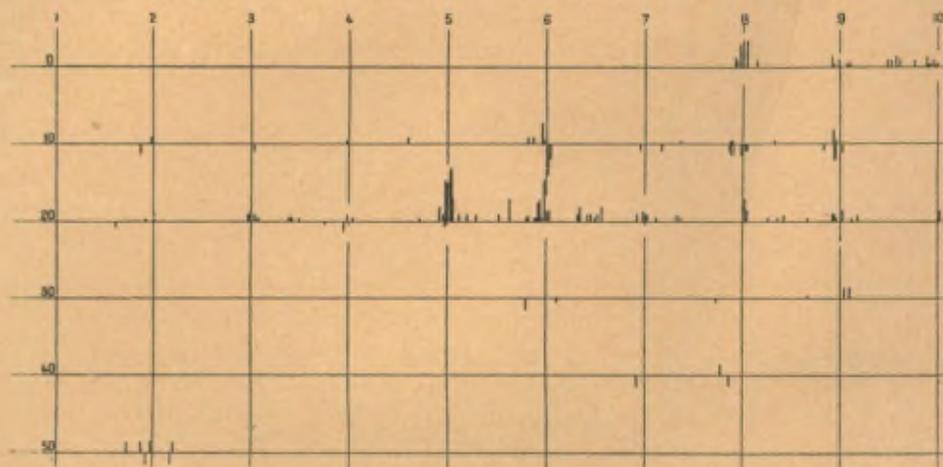


Fig. 5.

aux expériences respectives. Sur la même figure, mais en traits pointillés au-dessous de l'axe, sont données les valeurs de n_w déduites des expériences à température constante, en admettant la loi de Curie, tels que ceux qui correspondent aux solutions ou aux sels hydratés des terres rares. On ne peut pas méconnaître que c'est autour des nombres entiers que l'accumulation des résultats empiriques est la plus grande. Sans doute, il y a des accumulations au voisinage de quelques abscisses fractionnaires ou même des intervalles entre deux entiers où la distribution des valeurs de n_w est presque uniforme. C'est le cas pour 9-10, 25-27 et 28-29. Des cas semblables peuvent s'expliquer par la présence de mélanges de moments magnétiques différents en proportions convenables. Comme le changement de moment peut résulter d'une simple modification dans la structure physique, on ne peut évidemment pas argumenter sur la pureté des corps étudiés, du moins du point de vue chimique.

LES THÉORIES QUANTIQUES DU MAGNÉTISME

L'ÉLECTRON MAGNÉTIQUE

PAR M. W. PAULI.

1. *Introduction.* — Alors que, comme le montrent les rapports de MM. Sommerfeld et van Vleck, une interprétation quantitative a pu être obtenue pour les propriétés magnétiques des gaz paramagnétiques et des solutions diluées des sels de terres rares, notre connaissance théorique du magnétisme des corps solides, auxquels sera consacrée la première partie de ce rapport, ne présente encore qu'un caractère qualitatif.

Un résultat essentiel des nouvelles théories du magnétisme dans ce domaine est d'avoir pu fonder sur la découverte du moment propre de l'électron (moment de pivotement ou spin) une explication générale de deux phénomènes magnétiques caractéristiques de l'état solide. Il s'agit tout d'abord du paramagnétisme indépendant de la température présenté par certains métaux, paramagnétisme plus faible en général par atome que celui des gaz ou des solutions, et, en second lieu, des propriétés ferromagnétiques, qui avaient déjà reçu, avant l'application des principes de la théorie des quanta, une interprétation théorique claire et satisfaisante dans sa simplicité formelle grâce à l'hypothèse bien connue du champ moléculaire de Weiss.

Heisenberg [1, 2] a obtenu le premier les résultats que nous exposerons au paragraphe 5 et par lesquels la théorie des quanta rend possible une représentation physique de ce champ moléculaire.

Les théories antérieures ne permettaient pas de prévoir si un

corps solide donné devait être ferro, para ou diamagnétique, ni de calculer l'intensité de son aimantation.

Pour essayer de prévoir théoriquement les propriétés des corps solides (cristaux) on a utilisé jusqu'ici avec succès deux méthodes différentes. Dans la première, applicable seulement au cas des solides bons conducteurs de l'électricité (métaux), les électrons de valence sont supposés librement mobiles, ou, plus généralement, l'énergie potentielle d'un électron de valence dans le réseau cristallin est représentée par une fonction donnée des coordonnées d'espace, possédant les caractères de périodicité et de symétrie du réseau. Les actions mutuelles entre ces électrons sont, ou complètement négligées, ou introduites en dernier lieu sous la forme d'une petite perturbation. Dans la deuxième méthode, qui peut être considérée comme une généralisation de la théorie donnée par Heitler et London [3] pour la formation des molécules, on considère, au contraire, en première approximation, les atomes du réseau comme complètement isolés les uns des autres; on n'y tient compte que des actions entre les particules (électrons et noyau) intérieures à chaque atome; les actions entre particules d'atomes différents étant introduites ultérieurement comme petites perturbations. Un caractère essentiel de cette seconde méthode est de faire intervenir, dans les calculs relatifs à ces perturbations, seulement les états pour lesquels le nombre des électrons de valence dans chaque atome est celui qui correspond à l'atome isolé; en d'autres termes, on n'y tient pas compte des états hétéropolaires dans lesquels certains atomes sont chargés positivement et d'autres négativement par suite du déplacement d'électrons. Et cependant, de manière assez imprévue, le développement de cette conception a montré qu'elle n'est pas incompatible avec l'existence d'une conductibilité électrique finie des cristaux.

Il n'y a pas, jusqu'ici, de critérium général et pratique pour déterminer, dans chaque cas particulier, lequel des deux procédés rend le mieux compte de la réalité. Cependant, on préfère en général le premier dans le cas des conductibilités élevées et des faibles paramagnétismes ou diamagnétismes indépendants de la température. On a suivi cette voie dans les paragraphes 2 et 3

tandis que le deuxième procédé trouvera son application dans les paragraphes 4 et 5.

Nous ne rappellerons que de manière très générale, dans le premier Chapitre, l'interprétation que donne la mécanique ondulatoire du moment propre de l'électron. La composante s_z de ce moment de quantité de mouvement dans une direction donnée z ne peut prendre que les valeurs $+1$ ou -1 si on la mesure avec l'unité $\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$. Si nous introduisons, à côté des coordonnées de position de l'électron, cette composante s_z comme variable dans la fonction d'onde qui devient ainsi $\psi(q, s_z)$ cette fonction prend les deux formes

$$(1) \quad \psi_\alpha(q) \quad \text{et} \quad \psi_\beta(q)$$

suivant que s_z est égal à $+1$ ou à -1 , respectivement.

Si l'on néglige l'influence du moment propre sur le mouvement d'ensemble de l'électron, ce qui est permis dans la plupart des cas que nous allons traiter, $\psi(q, s_z)$ peut se décomposer en un produit

$$(2) \quad \psi(q, s_z) = \psi(q) c(s_z)$$

ou

$$(2) \quad \psi_\alpha(q) = \psi(q) c_\alpha, \quad \psi_\beta(q) = \psi(q) c_\beta,$$

où c_α, c_β sont des constantes.

L'expérience montre que, dans un champ magnétique extérieur H , l'électron prend l'énergie

$$(3) \quad \mu_e H s_z = \pm \mu_0 H,$$

où

$$(4) \quad \mu_0 = \frac{eh}{4\pi m_0 c}$$

représente le moment magnétique du magnéton de Bohr atomique, e et m_0 la charge et la masse de l'électron.

L'unité introduite ainsi pour le moment magnétique, différente de celle de Weiss, doit être considérée comme rationnelle au point de vue théorique, ceci n'impliquant pas, d'ailleurs, que tous les moments magnétiques des atomes doivent être des multiples entiers de cette unité.

Si le système considéré renferme un nombre quelconque N d'électrons, il correspond à l'ensemble de ceux-ci la fonction d'onde

$$(5) \quad \psi(q_1, q_2, \dots, q_N; s_{z_1}, s_{z_2}, \dots, s_{z_N}),$$

qui prend 2^N formes suivant les valeurs ± 1 prises par chacune des N quantités $s_{z_1}, s_{z_2}, \dots, s_{z_N}$. Quand on néglige l'action des moments propres des électrons sur leurs mouvements et l'action mutuelle de ces moments, ψ se décompose encore en un produit :

$$(6) \quad \psi(q_1, \dots, q_N; s_{z_1}, \dots, s_{z_N}) = \psi(q_1, q_2, \dots, q_N) \varphi(s_{z_1}, s_{z_2}, \dots, s_{z_N}).$$

En vertu du principe d'exclusion, toutes les solutions possibles de l'équation des ondes ne se trouvent pas réalisées dans la nature, même parmi celles qui viennent d'être spécifiées. Seules doivent être conservées celles qui sont antisymétriques, c'est-à-dire qui changent de signe quand on permute les coordonnées et les moments propres de deux électrons quelconques :

$$(7) \quad \begin{aligned} & \psi(q_1, \dots, q_n, \dots, q_p, \dots, q_N; s_{z_1}, \dots, s_{z_n}, \dots, s_{z_p}, \dots, s_{z_N}) \\ &= -\psi(q_1, \dots, q_p, \dots, q_n, \dots, q_N; s_{z_1}, \dots, s_{z_p}, \dots, s_{z_n}, \dots, s_{z_N}). \end{aligned}$$

Cette condition réduit à $N + 1$ le nombre des formes possibles parmi les 2^N fonctions (5).

Comme nous le montrerons plus loin, ce principe d'exclusion établit, entre le moment magnétique total et le caractère de symétrie des fonctions d'onde des coordonnées de position, une liaison en vertu de laquelle de grandes différences d'énergie existent entre les états qui correspondent à des valeurs différentes du moment magnétique total du système, même lorsqu'on néglige les actions intérieures à ce système sur les moments de pivotement.

Le second Chapitre de ce rapport est consacré à l'examen de la possibilité de mettre directement en évidence le moment de pivotement des électrons libres, et aussi à la théorie relativiste de l'électron, due, comme on le sait, à Dirac [4]. Cette théorie, qui permet de déduire, à partir de principes généraux, l'existence et la grandeur du moment électronique, conduit cependant à des difficultés sérieuses en liaison avec l'existence d'états d'énergie négative comme solutions de l'équation des ondes.

I. — THÉORIE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES CORPS SOLIDES.

2. *La statistique de Fermi pour les électrons libres.* — Si tous les électrons libres qui peuvent apparaître dans un métal étaient indépendants les uns des autres, l'existence du moment de pivotement conduirait à un paramagnétisme important qui suivrait la loi de Curie pour $\mu_0 H \ll kT$, k étant la constante de Boltzmann par atome et T la température absolue. Les propriétés de beaucoup de métaux bons conducteurs, qui sont diamagnétiques ou présentent seulement un faible paramagnétisme indépendant de la température, sont en désaccord avec cette prévision.

L'explication de ce fait a pu être obtenue [5] en tenant compte de la liaison mutuelle entre les électrons exprimée par la statistique de Fermi, fondée, elle aussi, sur le principe d'exclusion.

Pour pouvoir appliquer cette statistique à des électrons qui n'exercent aucune action les uns sur les autres, rappelons que le nombre des modes de vibration stationnaires pour les ondes matérielles à l'intérieur d'un récipient de volume V , pour une longueur d'onde comprise entre ψ et $\psi + d\psi$ est

$$V \cdot 4\pi \frac{1}{\lambda^3} d\left(\frac{1}{\lambda}\right).$$

De plus, la longueur d'onde est liée, d'après de Broglie, à la quantité de mouvement p par la relation

$$(8) \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

et, en vertu du pivotement de l'électron, il correspond à chaque mode stationnaire des ondes deux états possibles pour l'électron. Il en résulte pour le nombre dZ des états possibles pour l'électron dans le récipient, lorsque la grandeur de la quantité de mouvement est limitée à l'intervalle compris entre p et $p + dp$

$$(9) \quad dZ = 2 \frac{V}{h^3} 4\pi p^2 dp = 2V \frac{2\pi(2m_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{E} dE.$$

La dernière expression s'obtient en tenant compte de la relation

$$p = \sqrt{2m_0 E}$$

entre l'impulsion p et l'énergie E .

Faisons maintenant intervenir le principe d'exclusion en vertu duquel il peut se trouver au plus un électron dans chaque état caractérisé par la direction de pivotement et l'énergie de translation. Il en résulte que pour des températures suffisamment basses et que nous allons préciser plus complètement, tous les états d'énergie comprise entre zéro et un certain maximum η seront représentés par des électrons. La grandeur η est déterminée, en fonction du nombre N des électrons présents, par la condition

$$(10) \quad N = \int_0^{\eta} dZ = 2V \frac{2\pi(2m_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\eta} \sqrt{E} dE = 2V \frac{2\pi(2m_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{2}{3} \eta^{\frac{3}{2}},$$

tandis que l'énergie totale E de l'ensemble est donnée par

$$(11) \quad E = \int_0^{\eta} E dZ = 2V \frac{2\pi(2m_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^{\eta} E^{\frac{3}{2}} dE = 2V \frac{2\pi(2m_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{2}{5} \eta^{\frac{5}{2}}.$$

Si nous désignons par

$$n = \frac{N}{V}$$

le nombre des électrons par unité de volume et par

$$\varepsilon = \frac{E}{V}$$

l'énergie moyenne par électron, nous déduisons de (10) et (11) :

$$(12) \quad \varepsilon = \frac{3}{5} \eta = \frac{3}{40} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{h^2}{m_0} \left(\frac{n}{2}\right)^{\frac{2}{3}}.$$

Nous pouvons maintenant préciser la condition sous laquelle est réalisée la distribution précédente des électrons qui correspond à un minimum E de l'énergie totale en vertu du principe d'exclusion. Il est nécessaire pour cela que

$$(13) \quad kT \ll \eta.$$

C'est seulement lorsque kT devient comparable à η que l'énergie des électrons commence à varier avec la température. Pour les métaux on trouve, en tenant compte de la concentration n en électrons libres, que la « température de dégénérescence » $\frac{\eta}{k}$ est de l'ordre de 10 000°, de sorte que la condition (13) est pratiquement toujours remplie. Pour cette raison, nous nous dispenserons de donner ici les formules générales qui représentent le passage du gaz électronique de l'état dégénéré à l'état parfait et nous examinerons de suite l'influence sur le gaz dégénéré d'un champ magnétique extérieur H .

Le principe d'exclusion ne permet pas aux deux électrons qui correspondent à un même état des ondes stationnaires de placer simultanément leurs axes magnétiques dans la direction du champ extérieur; deux électrons ne peuvent avoir leurs directions de pivotement parallèles que si leurs énergies cinétiques sont différentes, de sorte que l'établissement d'une aimantation est nécessairement lié à un accroissement de l'énergie cinétique du système. On voit ainsi que l'existence du principe d'exclusion a pour effet de rendre plus difficile l'aimantation du système : celle-ci ne peut progresser que jusqu'au moment où la diminution d'énergie potentielle magnétique qui en résulte est compensée par l'accroissement correspondant d'énergie cinétique des électrons. Nous obtiendrons de la manière suivante la distribution des électrons qui correspond au minimum d'énergie totale en présence du champ magnétique extérieur. Soient η_1 l'énergie cinétique maxima pour les électrons dont l'axe magnétique est parallèle au champ et η_2 la quantité correspondante pour les électrons de direction opposée. On a nécessairement $\eta_1 > \eta_2$ puisque la condition de compensation des énergies par retournement d'un électron s'écrit

$$(14) \quad \eta_1 - \mu_0 H = \eta_2 + \mu_0 H = \eta,$$

c'est-à-dire que l'énergie totale moyenne η est la même pour les états qui se trouvent à la limite des régions de l'extension en phase occupées respectivement par les électrons parallèles et antiparallèles au champ. Par un raisonnement analogue à celui

qui donne l'équation (10), nous obtiendrons

$$N = \int_0^{\tau_1} (dZ)_- + \int_0^{\tau_2} (dZ)_+ = V \frac{2\pi(2m_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{2}{3} \left(\tau_1^{\frac{3}{2}} + \tau_2^{\frac{3}{2}} \right)$$

ou

$$(15) \quad N = V \frac{2\pi(2m_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{2}{3} \left[(\tau_1 + \mu_0 H)^{\frac{3}{2}} + (\tau_1 - \mu_0 H)^{\frac{3}{2}} \right]$$

qui se confond avec (10) pour $H = 0$. Le moment magnétique total \mathcal{M} est

$$(16) \quad \mathcal{M} = \mu_0 \left[\int_0^{\tau_1} (dZ)_- - \int_0^{\tau_2} (dZ)_+ \right] \\ = \mu_0 V \frac{2\pi(2m_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{2}{3} \left[(\tau_1 + \mu_0 H)^{\frac{3}{2}} - (\tau_1 - \mu_0 H)^{\frac{3}{2}} \right].$$

La relation entre l'aimantation et le champ magnétique est exprimée par les deux relations (15) et (16) et s'en déduit de manière explicite par l'élimination de τ_1 entre ces deux équations

Le résultat se simplifie beaucoup quand on suppose

$$(17) \quad \mu_0 H < \tau_1,$$

ce qui est toujours vérifié pour les intensités de champ pratiquement réalisables. Il suffit alors de conserver les termes du premier ordre en H dans le développement en série de (16) :

$$(18) \quad \mathcal{M} = \mu_0 V \frac{2\pi(2m_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} 2\mu_0 H \tau_1^{\frac{1}{2}}.$$

La même approximation nous permet de prendre pour τ_1 la fonction de N donnée par l'équation (10). On obtient finalement pour la susceptibilité, en tenant compte de (10) et (13),

$$(19) \quad \chi = \frac{\mathcal{M}}{HV} = \mu_0^2 \frac{4\pi(2m_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \tau_1^{\frac{1}{2}} = 12 \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{n^{\frac{1}{2}} m_0}{h^2} \mu_0^2 = \frac{9}{10} \frac{n \mu_0^2}{\epsilon}.$$

Nous trouvons donc bien, en fait, un paramagnétisme indépendant de la température, lorsque la condition (13) est satisfaite.

Avant de comparer ce résultat avec l'expérience, nous devons

remarquer qu'à l'effet ainsi obtenu se superpose le diamagnétisme dû aux électrons liés dans les atomes, et dont l'ordre de grandeur est le même que celui du paramagnétisme donné par (19). La valeur exacte de ce diamagnétisme est d'ailleurs difficile à obtenir.

De plus, les électrons libres donnent lieu à un effet diamagnétique non nul, dont il est nécessaire de tenir compte et dont je n'avais pas, jusqu'ici, remarqué l'existence. Nous lui consacrerons le paragraphe suivant.

3. *Le diamagnétisme des électrons libres.* — Négligeons tout d'abord le pivotement des électrons et considérons leurs trajectoires en présence d'un champ magnétique parallèle à l'axe des z , en adoptant le point de vue de la mécanique classique. Alors que le mouvement dans la direction des z n'est pas influencé par le champ, les projections des trajectoires sur le plan des xy sont, comme on le sait, des cercles. La vitesse angulaire ω avec laquelle les électrons les parcourent est donnée par

$$m\omega^2 a = \frac{e}{c} \omega a H,$$

d'où le rayon a s'élimine pour donner

$$(20) \quad \omega = \frac{eH}{m_0 c},$$

indépendamment de toute condition initiale. Cette vitesse angulaire est double de celle de la précession de Larmor. L'énergie cinétique de l'électron est

$$(21) \quad E = \frac{1}{2} m_0 \omega^2 a^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2 H^2}{m_0 c^2} a^2.$$

Pour des particules négatives, le sens de rotation est inverse de celui des aiguilles d'une montre si le champ magnétique est dirigé vers l'observateur. Les équations du mouvement peuvent s'écrire sous la forme canonique par introduction de la fonction d'Hamilton :

$$(22) \quad \mathcal{H} = \frac{1}{2m_0} \left[\left(p_x - \frac{eH}{2c} y \right)^2 + \left(p_y + \frac{eH}{2c} x \right)^2 \right].$$

Il en résulte :

$$(23) \quad \begin{cases} \frac{dx}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_x} = \frac{1}{m_0} \left(p_x - \frac{eH}{2c} y \right), \\ \frac{dy}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_y} = \frac{1}{m_0} \left(p_y + \frac{eH}{2c} x \right), \\ \frac{dp_x}{dt} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} = - \frac{eH}{2m_0 c} \left(p_y + \frac{eH}{2c} x \right) = - \frac{eH}{2c} \frac{dy}{dt}, \\ \frac{dp_y}{dt} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial y} = + \frac{eH}{2m_0 c} \left(p_x - \frac{eH}{2c} y \right) = + \frac{eH}{2c} \frac{dx}{dt}, \end{cases}$$

et, par suite,

$$\begin{aligned} m_0 \frac{d^2 x}{dt^2} &= \frac{dp_x}{dt} - \frac{eH}{2c} \frac{dy}{dt} = - \frac{eH}{c} \frac{dy}{dt}, \\ m_0 \frac{d^2 y}{dt^2} &= \frac{dp_y}{dt} + \frac{eH}{2c} \frac{dx}{dt} = \frac{eH}{c} \frac{dx}{dt}, \end{aligned}$$

ce qui correspond bien à l'action de la force de Lorentz sur une particule de charge $-e$.

Comme l'ont montré Bohr [6] et H. A. Lorentz [7], la forme (22) de la fonction hamiltonienne implique une conséquence importante quand on applique les raisonnements de la mécanique statistique aux électrons libres en présence d'un champ magnétique à l'intérieur d'un récipient fermé. La probabilité pour que le point représentatif de la position et du mouvement d'un électron se trouve à l'intérieur d'un élément déterminé de l'extension en phase est, en limitant cette extension à la projection, seule intéressante, du mouvement sur le plan des xy :

$$w = C e^{-\frac{\mathcal{H}(p_x, p_y; x, y)}{kT}} dp_x dp_y dx dy.$$

Si nous introduisons comme variables, à côté de x et y , $\frac{dx}{dt}$ et $\frac{dy}{dt}$ au lieu de p_x et p_y , le déterminant de cette substitution étant $\frac{1}{m_0^2}$ en vertu de (23), la densité en phase devient proportionnelle à

$$w = C e^{-\frac{m_0}{2kT} \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 \right]},$$

ce qui correspond à la distribution ordinaire de Maxwell.

Il en résulte que, même en présence d'un champ magnétique extérieur, la distribution des vitesses reste isotrope en chaque

point et que le moment magnétique moyen est rigoureusement nul. Cette conséquence apparaît tout d'abord paradoxale puisque toutes les trajectoires des électrons sont circulaires et ont un moment magnétique de même sens. Si l'on tient compte, cependant, des trajectoires composées d'arcs de cercle successifs par réflexion sur la paroi, on peut montrer, comme l'ont fait Bohr et Lorentz, que le moment de ces trajectoires compense exactement ce qui provient des trajectoires circulaires libres. L'existence de forces exercées sur les électrons ne peut, en vertu de la mécanique statistique classique, rien changer à ce résultat. L'opinion contraire exprimée par Schrödinger [8] n'est pas fondée.

La théorie des quanta vient, de manière essentielle, changer la situation. Pour le voir, considérons d'abord la quantification des trajectoires en l'absence de parois. En coordonnées polaires r , φ , avec un choix arbitraire de l'origine, la fonction hamiltonienne (22) devient, par introduction du moment d'impulsion P par rapport à cette origine :

$$P = x p_y - y p_x$$

et, en tenant compte de

$$x^2 + y^2 = r^2, \quad p_x^2 + p_y^2 = p_r^2 + \frac{P^2}{r^2},$$

$$(24) \quad \mathcal{H} = \frac{1}{2m_0} \left(p_r^2 + \frac{P^2}{r^2} \right) + \frac{m_0}{2} \left(\frac{eH}{2m_0 c} \right)^2 r^2 + \frac{eH}{2m_0 c} P.$$

Ceci correspond, indépendamment du dernier terme, constant, à la fonction hamiltonienne d'un oscillateur harmonique plan ayant la fréquence propre

$$\frac{1}{2\pi} \frac{eH}{2m_0 c} = \sigma$$

et dont on sait que les valeurs propres de l'énergie sont

$$E = (2n + |m| + 1)h\sigma,$$

où $n \geq 0$ est le nombre quantique radial et m le nombre quantique azimutal. En outre,

$$P = m \frac{h}{2\pi}.$$

L'énergie au zéro absolu, $\frac{1}{2}h\sigma$ par degré de liberté est introduite

dans l'expression donnée pour E. Si nous ajoutons maintenant à cette expression le dernier terme de (24), et si nous observons que le magnéton μ_0 défini par (4) permet d'écrire

$$h\tau = \mu_0 H,$$

nous obtenons finalement pour l'ensemble des valeurs propres de l'énergie de l'électron dans le champ magnétique :

$$(25) \quad E = (m + |m| + 2n + 1)\mu_0 H.$$

Pour obtenir la signification géométrique de m , formons la moyenne le long de la trajectoire circulaire de

$$m_0 \left(x \frac{dy}{dt} - y \frac{dx}{dt} \right) = (x p_y - y p_x) + \frac{eH}{2c} (x^2 + y^2).$$

Le premier membre donne, comme on le voit facilement, $ma^3\omega$; le premier terme du second membre $P = m \frac{h}{2\pi}$ et le dernier $\frac{eH}{2c} (a^2 + d^2)$ où d est la distance à l'origine du centre de la trajectoire circulaire. En tenant compte de la valeur (20) pour ω , il vient

$$\frac{eH}{c} a^2 = m \frac{h}{2\pi} + \frac{eH}{2c} (a^2 + d^2)$$

ou

$$(26) \quad m = \frac{\pi eH}{hc} (a^2 - d^2).$$

Considérons maintenant l'influence des parois. Prenons un récipient cylindrique de rayon R dont l'axe de révolution coïncide avec l'axe des z . Laissons tout d'abord de côté la statistique de Fermi et considérons les électrons comme indépendants. L'ensemble des valeurs propres de l'énergie à l'intérieur du récipient se présente en général comme très compliqué; la susceptibilité résultante par électron dépend de la forme et de la grandeur de ce récipient. Il y a cependant un cas, comme Landau [9] l'a montré, où les conditions se simplifient et où la forme et la grandeur du récipient cessent d'intervenir. Nous supposons que le rayon de la trajectoire circulaire qui correspond à l'énergie kT est très petit par rapport au rayon R du récipient cylindrique. En vertu de (21)

cette hypothèse se traduit par

$$(27) \quad kT < \frac{1}{3} \frac{e^2 H^2}{m_0 e^2} R^2.$$

Cette condition peut toujours être satisfaite pour un champ magnétique donné par un récipient de dimensions suffisantes. Nous n'avons besoin de faire figurer, dans la somme qui correspond aux divers états possibles, que des trajectoires dont le rayon a est très petit par rapport à R . Pour celles-ci, comme $d \leq R$, la relation (26) montre que m est limité inférieurement par

$$m \geq -\frac{\pi e H}{hc} R^2.$$

Le nombre de ces trajectoires qui viennent rencontrer la paroi et dont les valeurs propres sont notablement modifiées par ce fait est d'ailleurs proportionnel à R , tandis que le nombre des autres est proportionnel à R^2 ; il en résulte que les premières n'apportent qu'une contribution négligeable dans la somme à effectuer. Nous utilisons ici le langage des trajectoires, mais on peut montrer que des conditions analogues interviennent en mécanique ondulatoire et que le résultat n'est pas modifié.

Nous obtenons ainsi pour la somme des probabilités correspondantes aux différents états :

$$S = \left[\sum_{m=-\frac{\pi e H}{hc} R^2}^{-1} 1 + \sum_0^{\infty} e^{-\frac{2m\mu_0 H}{kT}} \right] \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(2n+1)\frac{\mu_0 H}{kT}}.$$

Le second terme entre crochets est, à cause de (27), petit par rapport au premier et peut être négligé. Si l'on introduit la notation $F = \pi R^2$ pour l'aire de la section droite du récipient, et si l'on observe que

$$\frac{e H}{hc} = \frac{4\pi m_0}{h^2} \mu_0 H,$$

on obtient facilement

$$(28) \quad S = F \frac{4\pi m_0}{h^2} \mu_0 H \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(2n+1)\frac{\mu_0 H}{kT}}.$$

On sait que l'énergie libre Ψ est donnée en fonction de S par

$$\Psi = -kT \log S$$

et que le moment magnétique par électron est lié à Ψ par

$$\mathcal{M} = -\frac{\partial \Psi}{\partial H},$$

d'où

$$(29) \quad \mathcal{M} = kT \frac{\partial \log S}{\partial H}.$$

Si l'on fait tendre h vers la limite zéro, c'est-à-dire μ_0 vers zéro, on doit retrouver le résultat de la théorie classique. La somme dans (28) doit être remplacée par une intégrale, et l'on obtient

$$S = F \frac{2\pi m_0}{h^3} kT;$$

ce résultat étant indépendant de H , on en déduit $\mathcal{M} = 0$ comme il est nécessaire.

Pour que la théorie des quanta donne un résultat différent, il est donc essentiel que, même pour un récipient de volume infini, les valeurs propres de l'énergie conservent des intervalles finis. En effectuant le calcul de la somme dans (28), on obtient

$$S = F \frac{4\pi m_0}{h^3} \mu_0 H \frac{1}{e^{\frac{\mu_0 H}{kT}} - e^{-\frac{\mu_0 H}{kT}}},$$

et, par application de (29),

$$(30) \quad \mathcal{M} = -\mu_0 \left[\coth \frac{\mu_0 H}{kT} - \frac{kT}{\mu_0 H} \right].$$

On retrouve ici la fonction connue de Langevin, mais avec le signe opposé (diamagnétisme). En particulier pour $\mu_0 H \ll kT$, il vient

$$(31) \quad \mathcal{M} = -\frac{\mu_0^2}{3kT} H.$$

L'effet paramagnétique du pivotement est donné, dans ce cas d'électrons indépendants, pour chaque électron par

$$\mathcal{M} = +\frac{\mu_0^2}{kT} H,$$

de sorte que le diamagnétisme provenant des trajectoires réduit dans le rapport $\frac{2}{3}$ l'effet du pivotement.

Tenons compte maintenant de la statistique de Fermi. Nous maintenons l'hypothèse (13), $kT \ll \gamma_1$ et rendons la condition (27) plus stricte sous la forme

$$(32) \quad \gamma_1 < \frac{1}{2} \frac{e^2 H^2}{m_0 c^2} R^2,$$

ce qui signifie que le rayon de la trajectoire pour l'électron d'énergie maximum est encore petit par rapport au rayon R du récipient. Numériquement, ceci conduit à $HR \gg 10$, H étant mesuré en gauss et R en centimètres, c'est-à-dire que la relation (32) est vérifiée dans les conditions où se fait d'ordinaire la mesure des susceptibilités magnétiques. Supposons de plus que

$$(33) \quad \mu_0 H < kT,$$

ce qui n'était pas nécessaire au paragraphe 2. Sans entrer dans le détail des calculs (1), on obtient dans ce cas pour la contribution diamagnétique des électrons libres à la susceptibilité :

$$(34) \quad \chi = -\mu_0^2 \frac{2\pi(2m_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{1}{3} \sqrt{\gamma_1} = -\frac{1}{3} \times \frac{9}{10} \frac{n\mu_0^2}{\epsilon}.$$

Il faut ajouter l'effet de pivotement donné par (19) à l'approximation considérée, de sorte qu'ici encore l'effet diamagnétique réduit aux deux tiers celui qui provient du pivotement des électrons. Le résultat final est ainsi :

$$\chi = \frac{3}{5} \frac{n\mu_0^2}{\epsilon},$$

(1) Les sommations à effectuer se présentent sous la forme

$$\Omega = -V \frac{2\pi(2m_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \mu_0 H (kT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{du}{\sqrt{u}} \sum_{n=0}^\infty \log \left[1 + e^{\frac{\gamma_1 - (2n+1)\mu_0 H}{kT} - u} \right],$$

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \gamma_1} = V \frac{2\pi(2m_0)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \mu_0 H (kT)^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty \frac{du}{\sqrt{u}} \sum_{n=0}^\infty \frac{1}{e^{-\frac{\gamma_1 + (2n+1)\mu_0 H}{kT} + u} + 1},$$

$$\mathcal{M} = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial H} \right)_{\gamma, T}.$$

où ε est donné par (12). L'introduction des valeurs numériques donne

$$\alpha = n^{\frac{1}{2}} \times 1,473 \cdot 10^{-11}.$$

La comparaison avec l'expérience donne, pour les métaux alcalins :

	Na.	K.	Rb.	Cs.
χ_{calc}	4,38	3,5	3,25	$3,03 \cdot 10^{-7}$
χ_{obs}	5,8	5,1	0,6	$-0,5 \cdot 10^{-7}$

Il y a accord général au point de vue des ordres de grandeur. Ainsi que nous l'avons déjà remarqué, il faut encore ajouter le diamagnétisme dû aux électrons liés et l'on doit s'attendre, par conséquent, à trouver les valeurs observées inférieures aux valeurs calculées. C'est effectivement le cas pour Rb et Cs, mais non pour Na et K. Il semble donc que, dans ces derniers métaux, les électrons ne se comportent pas comme complètement libres,

L'introduction n'a pas encore été faite dans la théorie, de l'influence du réseau cristallin sur le diamagnétisme des électrons. Il serait en outre très désirable de pouvoir suivre théoriquement le passage de l'état paramagnétique des métaux solides à celui des vapeurs de ces mêmes métaux, à mesure que la température s'élève. Pour construire cette théorie, il serait essentiel de pouvoir tenir compte des actions mutuelles entre les électrons.

4. L'action mutuelle des atomes comme problème de perturbation.

— La solution qui va être donnée de ce problème peut être considérée comme obtenue en combinant les méthodes de Dirac [10] et de Slater [11]. Ce dernier a réussi déjà à éviter l'emploi de la théorie des groupes.

Soit $u_{n_l}(q)$ la fonction propre non perturbée pour un atome de rang n_l . Nous supposons l'absence de toute dégénérescence d'orientation, c'est-à-dire que l'état de l'atome correspond à un terme S; nous pouvons ainsi supposer de plus $u_{n_l}(q)$ réel.

Excluons aussi toute dégénérescence par résonance, c'est-à-dire supposons que chaque atome se trouve dans l'état fondamental, et, pour plus de simplicité, ne faisons intervenir qu'un seul électron par atome. La méthode d'approximation employée

suppose que la fonction propre $u_{a_k}(q)$ diminue assez rapidement avec la distance pour ne conserver qu'une valeur très faible à l'endroit où se trouve un autre atome que a_k , c'est-à-dire que l'on a, pour toutes les valeurs différentes l'une de l'autre de k et de l , et pour toutes les valeurs des coordonnées q mesurées à partir d'une origine commune :

$$(36) \quad |u_{a_k}(q)u_{a_l}(q)| \ll |u_{a_k}(q)|^2 \quad \text{pour } k \neq l,$$

de même le produit de trois fonctions propres d'atomes différents est d'un ordre de petitesse encore plus élevé, etc. Les fonctions propres correspondant à deux atomes différents ne sont pas exactement orthogonales, mais s'en écartent, en vertu de (36), d'une quantité du premier ordre qui peut être négligée en première approximation.

Sur la fonction hamiltonienne pour l'ensemble, $\mathcal{H}(q_1, q_2, \dots, q_N)$, nous supposons seulement qu'elle doit être symétrique par rapport aux coordonnées de toutes les particules. Conformément aux indications données dans l'introduction à propos de la seconde des méthodes auxquelles il y est fait allusion, nous n'envisagerons ici, comme états non perturbés de cet ensemble que ceux obtenus par une permutation quelconque P des électrons à partir de l'état correspondant à la fonction propre :

$$u_{a_1}(q_1)u_{a_2}(q_2)\dots u_{a_N}(q_N) \equiv (a_1 \dots a_N | q_1 \dots q_N) \equiv (a | q).$$

Il correspond à ces états les fonctions propres en nombre N égal à celui des permutations P :

$$[a_1, \dots, a_N | P(q_1 \dots q_N)] = (a | P q),$$

dans lesquelles les N électrons sont à permuter entre les atomes a_1, \dots, a_N . Les éléments de matrice de la fonction hamiltonienne correspondant à la combinaison entre les états envisagés ici et les autres, les états hétéropolaires en particulier, sont considérés comme négligeables. Puisque, dans notre cas, les états correspondant aux différents atomes individuels a_1, a_2, \dots, a_N sont tous différents les uns des autres, en tant que ces atomes occupent des positions différentes dans l'espace, toute permutation des q peut être remplacée par la permutation correspondante des a .

Aux N' états non perturbés envisagés ici correspondent, pour la fonction hamiltonienne, $(N')^2$ éléments de matrice qui, par suite de la symétrie admise pour cette fonction, peuvent se ramener à N' éléments indépendants. On a, en effet, pour toutes les permutations P :

$$(37) \quad \int (a | P' q) \mathcal{H}(a | P' P q) dv_q = \int (a | q) \mathcal{H}(a | P q) dv_q = \mathcal{H}_P.$$

Ici, comme d'ordinaire, l'opérateur hamiltonien \mathcal{H} porte sur la fonction propre écrite après lui. Nous désignerons par \mathcal{H}_P l'élément de matrice ainsi obtenu. Le caractère hermitien de \mathcal{H} a pour conséquence :

$$(38) \quad \mathcal{H}_{P^{-1}} = \mathcal{H}_P.$$

Si nous avons considéré les fonctions propres $u_{n_k}(q)$ comme complexes, $\mathcal{H}_{P^{-1}}$ serait, au contraire, imaginaire conjuguée de \mathcal{H}_P .

Pour chercher les valeurs propres de l'énergie E de l'ensemble, écrivons sous la forme

$$v(q_1, \dots, q_N) = \sum_{P'} x_{P'}(a | P' q) = \sum_{P'} x_{PP'}(a | PP' q),$$

où figurent N' coefficients indéterminés $x_{P'}$, la combinaison linéaire des N' fonctions propres envisagées par laquelle nous cherchons à résoudre l'équation d'Hamilton :

$$(\mathcal{H} - E)v(q) = 0$$

ou

$$\sum_{P'} [x_{PP'} \mathcal{H}(u | PP' q) - E x_{P'}(a | P' q)].$$

En multipliant cette équation par $(a | P' q)$ et en intégrant, on obtient, à cause de (37) :

$$(39) \quad \sum_{P'} \mathcal{H}_P x_{PP'} - E x_P = 0.$$

Le second terme du premier membre est obtenu en traitant les fonctions propres $(a | P q)$ comme orthogonales; on peut montrer qu'il n'en résulte sur les valeurs propres de E que des erreurs

d'ordre supérieur. On obtient ainsi un système de N' équations linéaires et homogènes entre les inconnues en nombre égal à x_p , et les valeurs de E en annulant le déterminant de ce système.

Pour nous préparer à l'application du principe d'exclusion, considérons seulement, tout d'abord, la partie de la fonction propre qui concerne le pivotement de l'électron. Nous négligeons toujours les actions intérieures au cristal sur l'électron du fait de ce pivotement sans exclure cependant l'action éventuelle d'un champ magnétique extérieur. Désignons par m le nombre quantique représentant en fonction de l'unité $\frac{h}{2\pi}$ la composante du moment résultant de quantité de mouvement de pivotement dans la direction de ce champ magnétique. On a

$$m \leq \frac{N}{2},$$

et en posant

$$\frac{N}{2} = n,$$

$n + m$ représente le nombre des électrons orientés parallèlement au champ et $n - m$ le nombre de ceux qui sont orientés en sens opposé. Il est essentiel pour la suite que ces nombres soient ainsi déterminés quand on se donne N et m . Les fonctions propres de pivotement correspondantes sont de la forme

$$(40) \quad P(\xi) c_a(\xi_1) c_a(\xi_2) \dots c_a(\xi_r) c_b(\xi_{r+1}) \dots c_b(\xi_N) \\ = A [P(\xi) | 1, 2, \dots, r].$$

La variable ξ désigne ici la composante du moment de pivotement dans une direction quelconque (avec les seules valeurs possibles $+1$ et -1); a est l'état pour lequel le sens du pivotement est opposé à celui du champ, b l'état pour lequel il est parallèle, et r est le nombre donné

$$(41) \quad r = n - m.$$

La permutation P s'exerce sur les variables ξ . Dans la notation indiquée au second membre de (40) pour la fonction propre, les nombres $1, 2, \dots, r$ correspondent aux électrons dans l'état a ; leur ordre de succession est indifférent. Le nombre des fonctions

linéairement indépendantes de la forme (40) est

$$(42) \quad Z(m) = C_N^m = C_{2n}^{n-m} = C_{2n}^{n+m},$$

égal au nombre de manières dont on peut choisir r électrons parmi les N sans tenir compte de l'ordre. Si la permutation P remplace les nombres $1, 2, \dots, r$ par f_1, f_2, \dots, f_r , on a

$$\Lambda[P(\xi) | 1, 2, \dots, r] = \Lambda(f_1, f_2, \dots, f_r).$$

Le second membre de (40) est déterminé quand on se donne f_1, f_2, \dots, f_r sans égard à leur ordre de succession. Deux fonctions propres de pivotement $\Lambda[P_1(\xi)_{1\dots r}]$ et $\Lambda[P_2(\xi)_{1\dots r}]$ sont par conséquent identiques pour deux permutations P_1 et P_2 telles que l'on ait $P_1 = P_2 S$, la permutation S permutant entre eux les indices $1, 2, \dots, r$ d'une part et les indices $r+1, \dots, N$ d'autre part. Nous dirons de deux permutations de cette sorte qu'elles appartiennent à la même série. Les permutations PP_1 et PP_2 appartiennent à une même série quand, et seulement quand, il en est de même pour P_1 et P_2 . Les permutations S appartiennent à la même série que la permutation unité. Chaque série est caractérisée de manière univoque par l'ensemble des nombres f_1, f_2, \dots, f_r , indépendamment de leur ordre.

Écrivons maintenant les fonctions propres avec pivotement perturbées sous la forme

$$(43) \quad v(q_1, \dots, q_N; \xi_1, \dots, \xi_N) = \sum_P \sum_Q x_{P,Q}(\alpha P'q) \Lambda[Q(\xi) | 1, \dots, r],$$

qui résulte de ce que la fonction d'Hamilton ne contient pas les variables de pivotement ξ . Chaque coefficient x est déterminé de manière univoque par la fonction propre correspondante si nous spécifions qu'il correspond un seul de ces coefficients à chaque série de permutations Q caractérisée par les indices f_1, f_2, \dots, f_r , et qu'on a ainsi

$$x_{P,Q} = x_{P,QS}.$$

Sous cette condition, on obtient de manière analogue à (39) le système d'équations

$$(44) \quad \sum_P \beta \mathcal{C}_P x_{PP',Q} - E x_{P,Q} = 0$$

pour exprimer que (43) est une solution de l'équation des ondes.

Nous pouvons maintenant appliquer le principe d'exclusion, qui exige que la fonction (43) soit antisymétrique lorsqu'on permute en même temps les variables q et les variables ξ . De manière plus générale, lorsqu'une permutation quelconque R est effectuée simultanément sur les variables q et ξ , la fonction ν doit changer ou conserver son signe suivant que R est paire ou impaire. Désignons par ε_R le facteur par lequel la permutation R multiplie ν :

$$\varepsilon_R = +1 \quad \text{pour } R \text{ paire} \quad \text{et} \quad \varepsilon_R = -1 \quad \text{pour } R \text{ impaire};$$

de plus,

$$\varepsilon_{R^{-1}} = \varepsilon_R, \quad \varepsilon_{PQ} = \varepsilon_P \varepsilon_Q.$$

Il résulte de cette condition

$$x_{RP, RQ} = \varepsilon_R x_{PQ}$$

et, en particulier,

$$x_{P, Q} = \varepsilon_P x_{I, P^{-1}Q},$$

où I représente la permutation unité. Pour toutes les séries Q , le système d'équations (44) prend ainsi la forme

$$\sum_{P'} \varepsilon_{P'} \mathcal{E}_{P'} x_{I, P'^{-1}P^{-1}Q} - E x_{I, P^{-1}Q} = 0.$$

Comme $P^{-1}Q$ parcourt toutes les séries en même temps que Q , on peut laisser de côté la permutation P et comme, d'autre part, d'après (38), $\mathcal{E}_{P^{-1}} = \mathcal{E}_P$, on peut aussi écrire :

$$\sum_{P'} \varepsilon_{P'} \mathcal{E}_{P'} x_{I, P'Q} - E x_{I, Q} = 0.$$

Si nous introduisons, au lieu de l'indication Q pour chaque série de permutations, l'ensemble des indices f_1, f_2, \dots, f_r qui la caractérise et au lieu de $P'Q$ les indices $(P'f_1, \dots, f_r) = f'_1, \dots, f'_r$, nous obtenons finalement le système d'équations

$$\sum_{P'} \varepsilon_{P'} \mathcal{E}_{P'} x(f'_1, \dots, f'_r) = E x(f_1, \dots, f_r) = 0$$

en nombre égal à celui des combinaisons f_1, \dots, f_r . On peut consi-

dérer ces indices comme ceux des atomes dans lesquels le pivotement est orienté en sens opposé au champ; f'_1, \dots, f'_r sont les indices dans lesquels ils se transforment par la permutation P' .

Le principe d'exclusion introduit ainsi cette simplification considérable que le nombre des variables x se réduit de N' à $Z_m = C_{a+m}^{2n}$; il a aussi pour conséquence que, même en l'absence d'actions intérieures au système résultant du pivotement (\mathcal{H} est indépendant des ξ), les valeurs propres de l'énergie qui correspondent à des valeurs différentes du moment résultant de pivotement sont en général très écartées les unes des autres.

Introduisons dans la fonction d'Hamilton les forces de Coulomb

$$(47) \quad \mathcal{H} = \sum_k E_{\text{cin}}^{(k)} + \sum_{j < k} \left(\frac{e^2}{r_{jk}} + \frac{e^2}{r_{a_i, a_k}} \right) - \sum_{i, \alpha} \frac{e^2}{r_{a_i, k}}.$$

Le premier terme en e^2 correspond à l'action mutuelle des électrons, le deuxième à celle des ions positifs entre eux et le troisième à l'action des ions positifs sur les électrons. L'énergie cinétique $E_{\text{cin}}^{(k)}$ du $k^{\text{ième}}$ électron correspond, dans l'équation de Schrödinger, à l'application de l'opérateur $-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_0} \Delta_k$. La fonction propre non perturbée satisfait à l'équation

$$(48) \quad \left[E_{\text{cin}}^{(k)} - \frac{e^2}{r_{a_i, k}} \right] u_{a_i}(q_k) = E_{a_i}^0 u_{a_i}(q_k).$$

Les éléments de matrice $\mathcal{H}_{P_{ik}} = \mathcal{H}_{ik}$ qui correspondent à la permutation P_{ik} de deux particules i et k sont particulièrement importants à considérer. On trouve, d'après (37),

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ik} = \int u_{a_i}(q_i) u_{a_k}(q_k) & \left[E_{\text{cin}}^{(i)} + E_{\text{cin}}^{(k)} + \frac{e^2}{r_{i,k}} + \frac{e^2}{r_{a_i, a_k}} \right. \\ & \left. - \frac{e^2}{r_{a_i, i}} - \frac{e^2}{r_{a_k, k}} - \frac{e^2}{r_{a_k, i}} - \frac{e^2}{r_{a_i, k}} \right] \\ & \times u_{a_i}(q_k) u_{a_k}(q_i) dv_i dv_k. \end{aligned}$$

Les autres termes disparaissent si l'on traite les fonctions propres comme orthogonales. En tenant compte de l'équation (48) pour les fonctions propres non perturbées, nous pouvons écrire

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ik} = \int u_{a_i}(q_i) u_{a_k}(q_k) & \left[\frac{e^2}{r_{i,k}} + \frac{e^2}{r_{a_i, a_k}} - \frac{e^2}{r_{a_i, i}} - \frac{e^2}{r_{a_k, k}} \right] \\ & \times u_{a_i}(q_k) u_{a_k}(q_i) dv_i dv_k; \end{aligned}$$

les termes en $E_{a_i}^0$ et $E_{a_k}^0$ ont disparu à cause de la quasi-orthogonalité. En rendant le second membre symétrique en i et k , on obtient l'expression donnée par Heitler et London, l'intégrale de permutation

$$(49) \quad \mathcal{E}_{ik} = \int u_{a_i}(q_i) u_{a_k}(q_i) u_{a_i}(q_k) u_{a_k}(q_k) \\ \times \left(\frac{1}{r_{i,k}} + \frac{2}{r_{a_i a_k}} - \frac{e^2}{r_{a_i i}} - \frac{e^2}{r_{a_k k}} - \frac{e^2}{r_{a_i k}} - \frac{e^2}{r_{a_k i}} \right) dv_i dv_k.$$

Dans cette théorie du ferromagnétisme on néglige d'ordinaire les éléments de matrice \mathcal{E}_p correspondant à d'autres permutations que l'échange de deux atomes et que la permutation unité. Comme conséquence de (36), les éléments ainsi négligés sont, pour des atomes suffisamment distants, d'un ordre de petitesse plus élevé que les éléments conservés. Le système d'équations (46) devient ainsi, puisque $\varepsilon = -1$ pour l'échange de deux atomes :

$$(50) \quad \mathcal{E}_1 x(f_1, \dots, f_r) - \sum_{i < k} \mathcal{E}_{ik} x(P_{ik} | f_1, \dots, f_r) - E x(f_1, \dots, f_r) = 0.$$

\mathcal{E}_1 est l'énergie non perturbée augmentée de ce qui correspond à l'action de Coulomb entre les atomes; elle n'a pas d'intérêt pour ce qui suit. D'autre part $(P_{ik} | f_1, \dots, f_r)$ s'obtient à partir de f_1, \dots, f_r en permutant les indices i et k . Comme l'ordre n'intervient pas $(P_{ik} | f_1, \dots, f_r)$ est identique à f_1, \dots, f_r quand et seulement quand les indices i et k sont tous deux présents ou tous deux absents dans f_1, \dots, f_r .

Bloch a montré [12] qu'il est facile, en s'appuyant sur ces dernières remarques, de calculer la somme de toutes les valeurs propres de l'énergie qui correspondent à une valeur donnée de m . Elle est égale à la somme des coefficients de $x(f_1, \dots, f_r)$ lui-même, c'est-à-dire à la somme des termes diagonaux dans le déterminant des coefficients de x , abstraction faite de E , pour toutes les combinaisons possibles f_1, \dots, f_r . Pour évaluer cette somme, il faut déterminer combien de fois un \mathcal{E}_{ik} donné est multiplié par $x(f_1, \dots, f_r)$ lui-même. Ceci est égal au nombre de combinaisons pour lesquelles le pivotement de l'électron i est de même sens que le pivotement de l'électron k . Le nombre de combinaisons pour lequel cette orientation commune est parallèle au champ est

évidemment C_{2n-2}^{n-m} , les $r = n - m$ électrons de sens opposé devant tous être pris parmi les $2n - 2$ électrons autres que i et k , et, de même, le nombre des combinaisons pour lesquelles l'orientation commune de i et k est opposée au champ est C_{2n}^{n+m} . On obtient, par conséquent,

$$(51) \quad F(m) = \sum E_m = Z(m) \mathfrak{C}_1 - \left(\sum_{i < k} \mathfrak{C}_{ik} \right) (C_{2n-2}^{n-m} + C_{2n-2}^{n+m}) \\ = Z(m) \mathfrak{C}_1 - \left(\sum_{i < k} \mathfrak{C}_{ik} \right) C_{2n}^{n+m} \frac{n^2 + m^2 - n}{n(2n-1)}.$$

En l'absence de champ magnétique extérieur, il se produit une dégénérescence d'orientation du système puisque, pour une valeur donnée S du moment résultant de pivotement, m peut varier depuis $-S$ jusqu'à $+S$. Pour une valeur donnée de S , les valeurs de l'énergie sont les mêmes pour les différentes valeurs de m . Si $f(s)$ est le nombre des termes et $g(s)$ la somme des énergies correspondantes pour des valeurs données de s et de m , on a (cf. Block [10]) :

$$Z(m) = \sum_{s=|m|}^n f(s), \quad F(m) = \sum_{s=|m|}^n g(s).$$

La solution de ces équations donne :

$$f(s) = Z(s) - Z(s+1), \quad g(s) = F(s) - F(s+1).$$

En utilisant les expressions (42) et (51), on obtient

$$(52) \quad f(s) = C_{2n}^{n+s} - C_{2n}^{n+s+1} = C_{2n}^{n+s} \frac{2s+1}{n+s+1},$$

$$(53) \quad \left\{ \begin{array}{l} g(s) = f(s) \mathfrak{C}_1 - \left[C_{2n}^{n+s} \frac{n^2 + s^2 - n}{n(2n-1)} - C_{2n}^{n+s+1} \frac{n^2 + (s+1)^2 - n}{n(2n-1)} \right] \\ \quad \times \left(\sum_{i < k} \mathfrak{C}_{ik} \right), \\ g(s) = f(s) \mathfrak{C}_1 - \left[(C_{2n}^{n+s} - C_{2n}^{n+s+1}) \frac{n^2 + s^2 - n}{n(2n+1)} \right. \\ \quad \left. - C_{2n}^{n+s} \frac{(2s+1)(n-s)}{n(2n-1)(n+s+1)} \right] \left(\sum_{i < k} \mathfrak{C}_{ik} \right). \end{array} \right.$$

On trouve ainsi, finalement, pour la valeur moyenne de l'énergie

propre correspondant à une valeur donnée de s :

$$(54) \quad \bar{E}_s = \frac{g(s)}{f(s)} = \mathfrak{C}_1 - \frac{n(n-2) + s(s+1)}{n(2n-1)} \sum_{i < k} \mathfrak{C}_{ik}.$$

Ce résultat a été obtenu tout d'abord par Heitler.

On voit que la liaison imposée par le principe d'exclusion entre la symétrie des coordonnées et celle des fonctions propres de pivotement suffit, même en l'absence d'actions intérieures liées au pivotement, pour faire dépendre l'énergie moyenne du moment résultant de pivotement s .

5. *Application au ferromagnétisme : a. Substitution de l'énergie moyenne aux valeurs exactes de l'énergie.* — On doit à Heisenberg [1] la première application au problème du ferromagnétisme des résultats du paragraphe précédent où la méthode de Heitler-London a été généralisée et appliquée au cas d'un grand nombre N d'atomes. L'hypothèse que le ferromagnétisme est exclusivement lié au pivotement des électrons s'appuie sur les résultats quantitatifs des mesures concernant les effets gyromagnétiques où l'aimantation fait apparaître un moment de quantité de mouvement (Einstein-de Haas), et, inversement, où la mise en rotation produit une aimantation (Barnett). Les moments de circulation doivent ici se compenser mutuellement.

La méthode d'approximation que nous venons d'employer suppose essentiellement que la distance entre les atomes est grande par rapport aux dimensions de la couche électronique qui entoure chacun d'eux, ce qui n'est certainement pas exact dans l'état solide.

Malheureusement un perfectionnement, à ce point de vue, des procédés de calcul, se heurte à de grosses difficultés d'ordre mathématique.

Le calcul exact de la somme

$$(55) \quad S = \sum e^{-\frac{E}{kT}},$$

à partir de laquelle le moment magnétique s'obtient par

$$(56) \quad \mathfrak{M} = kT \frac{\partial \log S}{\partial H},$$

exige la connaissance de toutes les valeurs propres, très rapprochées les unes des autres, de l'énergie, c'est-à-dire la solution complète des équations (50). Heisenberg s'est tout d'abord contenté d'introduire, avec son poids $f(s)$, la valeur moyenne correspondant à des valeurs données de s et de m ⁽¹⁾. Dans un champ magnétique extérieur H , il s'y ajoute $-m_2 \mu_0 H$, de sorte qu'on obtient, au lieu de (55),

$$S = \sum_{s=0}^{s=\infty} \sum_{m=-s}^{+s} f(s) e^{-\frac{E_s}{kT} + m \frac{2\mu_0 H}{kT}},$$

où $f(s)$ est donné par (52) et E_s par (54). Seuls sont intéressants pour nous les termes de \overline{E}_s qui dépendent de s puisque d'après (56) ils contribuent seuls à la valeur du moment magnétique.

Ceci fait apparaître une autre insuffisance de la méthode d'Heitler-London en ce qu'elle ne tient pas compte, à ce degré d'approximation, des forces de polarisation. Au moins pour les grandes distances entre atomes admises ici, ces forces de polarisation sont en effet indépendantes de s . Nous pouvons donc poser :

$$\overline{E}_s = \text{const.} - \frac{s(s+1)}{n(2n-1)} \sum_{i < k} \mathcal{P}_{ik}.$$

Nous pouvons, d'autre part, considérer ici s et n comme de grands nombres; dans le cas du paramagnétisme déjà la valeur moyenne de s est proportionnelle à n . On peut donc négliger s devant s^2 et n devant $2n^2$.

Si \mathcal{J} représente la somme des intégrales de permutation d'un atome avec tous les autres ⁽²⁾

$$\mathcal{J} = \sum_{k \neq i} \mathcal{P}_{ik}$$

(1) On obtient une aussi bonne approximation en utilisant les valeurs moyennes pour chaque valeur de m , indépendamment de s .

(2) En raison de la diminution très rapide des intégrales quand la distance augmente, seuls figurent dans cette somme les termes correspondant aux atomes les plus voisins.

(Heisenberg représente cette quantité par $z\mathcal{J}$, z étant le nombre des voisins immédiats d'un atome donné), on a, en raison de l'équivalence de tous les atomes,

$$\sum_{l < k} \mathcal{J}_{lk} = \frac{N}{2} \mathcal{J} = n \mathcal{J}$$

et nous obtenons, finalement,

$$(58) \quad \bar{E}_s = \text{const.} - \mathcal{J} \frac{s^2}{2n}.$$

L'essentiel de la théorie du champ moléculaire de Weiss est contenu dans ce résultat. Ce champ mesure en effet l'énergie nécessaire pour retourner un nouvel atome magnétique (électron pivotant), pour augmenter s d'une unité et la formule (58) montre cette énergie proportionnelle à s , c'est-à-dire à l'aimantation déjà réalisée. Nous devons donc nous attendre à ce que notre théorie nous conduise à des résultats analogues à ceux de Weiss. Remarquons encore que l'on doit prévoir du ferromagnétisme seulement lorsque l'énergie diminue par accroissement de s , c'est-à-dire lorsque

$$(59) \quad \mathcal{J} > 0.$$

Nous verrons en effet que les hypothèses faites conduisent dans ce cas à du ferromagnétisme et à du paramagnétisme dans le cas contraire.

Nous pouvons, pour la somme S , écrire

$$(60) \quad S = \sum_{s=0}^n \sum_{m=-s}^{+s} f(s) e^{\beta \left(\alpha m + \frac{\beta s^2}{2n} \right)}$$

avec

$$(61) \quad \alpha = \frac{\mu_0 H}{kT}, \quad \beta = \frac{\mathcal{J}}{2kT}.$$

La sommation effectuée par rapport à m donne

$$S = \sum_{s=0}^n f(s) \frac{e^{\beta 2\alpha s} - e^{-\beta 2\alpha (s+1)}}{1 - e^{-2\alpha}} e^{\beta \frac{s^2}{2n}}.$$

On peut négliger le terme $e^{-2x(1+s)}$ et écrire

$$S = \frac{1}{1 - e^{-2x}} \sum_{s=0}^n f(s) e^{z\left(x + \beta \frac{s^2}{2n}\right)}.$$

Au lieu de calculer directement la somme, remarquons que la quantité à sommer représente la probabilité $W(s)$ pour que s prenne une valeur déterminée et cherchons la valeur de s pour laquelle cette quantité :

$$w(s) = \text{const. } f(s) e^{z\left(x + \beta \frac{s^2}{2n}\right)} = \text{const. } C_{2n}^{n+s} \frac{2s+1}{n+s+1} e^{z\left(2s + \frac{\beta s^2}{n}\right)}$$

passé par un maximum. La condition pour qu'il en soit ainsi est

$$\frac{w(s+1)}{w(s)} = 1.$$

On a d'ailleurs :

$$\frac{f(s+1)}{f(s)} = \frac{n-s}{n+s+2} \frac{2s+2}{2s+1} \sim \frac{n-s}{n+s}$$

et par conséquent pour la valeur la plus probable de s , que nous représenterons par \bar{s} :

$$(62) \quad \frac{n-\bar{s}}{n+\bar{s}} e^{z\left(x + \beta \frac{\bar{s}^2}{n}\right)} = 1.$$

Il est facile de montrer que la valeur moyenne de s coïncide avec la valeur la plus probable à des termes d'ordre supérieur près et que la valeur moyenne de $(s - \bar{s}^2)$ est proportionnelle à n et non à n^2 . Nous nous dispenserons de donner ici cette démonstration.

Nous devons considérer maintenant la valeur moyenne \bar{m} de m . En l'absence de champ magnétique extérieur ($x = 0$), cette moyenne est évidemment nulle puisque aucune direction n'est privilégiée. Mais il en est autrement même dans un champ extérieur très faible.

Calculons la valeur moyenne de $s - m$ pour une valeur donnée

de s , en tenant compte de la forme (60) pour les termes de S :

$$\frac{s-m}{s-m} = \frac{\sum_{m=s}^{-s} (s-m) e^{-2\alpha(s-m)}}{\sum_{m=s}^{-s} e^{-2\alpha(s-m)}} \sim \frac{\int_0^s x e^{-2\alpha x} dx}{\int_0^s e^{-2\alpha x} dx} = \frac{1}{2\alpha}.$$

Cette quantité est très petite par rapport à s dès que

$$\alpha = \frac{\mu_0 H}{kT} > \frac{1}{s},$$

ce qui est pratiquement toujours le cas puisque s est proportionnel à n , et même pour les corps paramagnétiques. Nous pouvons donc toujours admettre avec nos hypothèses

$$(63) \quad \bar{m} = \bar{s}.$$

La discussion de l'équation (62) se simplifie si l'on pose

$$(64) \quad y = \frac{\bar{s}}{n}, \quad \alpha + \beta y = x;$$

l'équation prend la forme

$$\frac{1-y}{1+y} e^{2x} = 1$$

ou, en résolvant par rapport à y ,

$$(65) \quad y = \frac{1-e^{-2x}}{1+e^{-2x}} = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \text{th } x.$$

L'aimantation \mathcal{M} est donnée par

$$(66) \quad \mathcal{M} = \mu_0 \cdot 2\bar{m} = \mu_0 \cdot 2\bar{s} = \mu_0 \cdot 2ny = N\mu_0 y.$$

L'ordonnée y du point d'intersection de la droite (64) avec la courbe (65) donne la grandeur de cette aimantation.

Dans le cas $\mathcal{J} > 0$, d'où $\beta > 0$, on est ainsi conduit au ferromagnétisme et, essentiellement, sous la forme indiquée par Weiss, à ceci près que Weiss utilise la fonction de Langevin :

$$\coth x = \frac{1}{x}$$

au lieu de $\text{th } x$. L'introduction de cette dernière fonction tient à ce que la direction de pivotement d'un électron ne peut prendre

que deux positions en présence du champ magnétique, tandis que la théorie de Langevin admet une distribution continue des moments élémentaires dans toutes les directions. Heisenberg a montré que l'introduction de plusieurs électrons de valence par atome fait intervenir des fonctions qui se rapprochent davantage de celle de Langevin.

En l'absence de champ extérieur, ($\alpha = 0$), la droite (64) passe par l'origine

$$x = \beta y.$$

Une aimantation rémanente est possible lorsque cette droite coupe la courbe en un autre point que l'origine des coordonnées. Il en est ainsi lorsque la droite fait avec l'axe des x un angle inférieur à celui de la tangente à l'origine $y = x$ à la courbe (65), c'est-à-dire lorsque $\beta > 1$ ou, en vertu de (61), lorsque

$$T < \frac{\mathcal{J}}{2k}.$$

La température

$$(67) \quad \theta = \frac{\mathcal{J}}{2k} \quad \left(\beta = \frac{\theta}{T} \right)$$

correspond au point de Curie. Au-dessus de celui-ci, et pour les champs faibles, la courbe (65) peut être remplacée par sa tangente $y = x$, de sorte que l'on a, d'après (64),

$$\begin{aligned} x + \beta y &= y, \\ y &= \frac{x}{1 - \beta}. \end{aligned}$$

Ce qui peut s'écrire, en tenant compte de (61), (66) et (67),

$$(68) \quad \mathcal{M} = N \frac{\mu_0^2 H}{k(T - \theta)}.$$

Cette dernière formule reste exacte aussi quand $\mathcal{J} < 0$ ou $\beta < 0$. Posons

$$(67') \quad \theta = -\frac{\mathcal{J}}{2k} = \frac{|\mathcal{J}|}{2k},$$

il vient

$$(68') \quad \mathcal{M} = N \frac{\mu_0^2 H}{k(T + \Sigma)},$$

c'est-à-dire un paramagnétisme avec un terme correctif à la loi de Curie. Si $\Theta > T$, cette théorie conduit aussi à un paramagnétisme à peu près indépendant de la température. Dans ce cas d'ailleurs, les intégrales de permutation seraient grandes, et les approximations utilisées dans notre théorie deviendraient mauvaises.

b. Examen plus précis du voisinage de la saturation. — La théorie d'Heisenberg fait l'approximation d'introduire la valeur moyenne de l'énergie \bar{E}_r au lieu des valeurs propres elles-mêmes. Heisenberg a essayé lui-même d'en atténuer l'inconvénient en admettant une distribution de Gauss des valeurs propres autour de leur moyenne, le carré moyen de l'écart pouvant être exactement connu. Mais la répartition ainsi admise peut s'écarter notablement de la réalité et elle permet difficilement d'apprécier la manière dont les résultats obtenus diffèrent de ceux que fournirait l'emploi des valeurs propres exactes déduites des équations (50).

Il est très satisfaisant, par conséquent, que Slater [13] et Bloch [14] aient pu donner une méthode régulière d'approximation pour le calcul des valeurs propres du système (50). Elle fait intervenir de manière essentielle la symétrie du réseau des atomes, alors que nos résultats précédents restent valables même pour une distribution complètement désordonnée de ces atomes dans l'espace. Cette méthode n'est d'ailleurs applicable que si presque tous les moments électroniques sont orientés dans une même direction (cas $\mathcal{J} > 0$, voisinage de la saturation et basse température). La manière dont varie l'aimantation en fonction du champ et de la température au voisinage du point de Curie ne peut pas, jusqu'ici, être exactement prévue par la théorie. On peut cependant admettre que la formule (67), qui donne la position du point de Curie, restera exacte, à un facteur numérique près.

Pour exposer d'abord l'essentiel de la méthode d'approximation, appliquons le système (50) au cas d'une chaîne linéaire en supposant de plus que seules interviennent les intégrales de permutation entre atomes voisins. Imaginons les atomes numérotés dans l'ordre de la chaîne depuis 1 jusqu'à N et désignons par f_1, \dots, f_r les rangs de ceux dont le pivotement est orienté en

sens inverse du champ, vers la gauche, par exemple. On a ainsi

$$\mathcal{E}_{1,2} = \mathcal{E}_{2,3} = \dots = \mathcal{E}_{p,p+1} = \frac{\mathcal{J}}{2}$$

et nous devons sommer pour toutes les distributions f'_1, \dots, f'_r qui se déduisent de f_1, \dots, f_r lorsqu'on permute un pivotement orienté vers la gauche avec un pivotement orienté vers la droite. Le terme diagonal $x(f_1, \dots, f_r)$ se présente d'ailleurs autant de fois que deux atomes voisins ont leurs pivotements électroniques orientés dans le même sens. On peut écrire l'équation (50) :

$$E' x(f_1, \dots, f_r) + \frac{\mathcal{J}}{2} \sum_{f'_1 \dots f'_r} [x(f'_1, \dots, f'_r) - x(f_1, \dots, f_r)] = 0$$

avec

$$E' = E - \mathcal{E}_1 + N \frac{\mathcal{J}}{2}.$$

Il est d'ailleurs commode de définir j pour toutes les valeurs des indices au lieu de limiter ceux-ci aux nombres i, \dots, N , en posant

$$x(f_1, \dots, f_i + N, \dots, f_r) = x(f_1, \dots, f_i, \dots, f_r).$$

Pour $r = 0$, $m = n$, on a évidemment $E' = 0$. Pour $r = 1$, $m - n = 1$, on a

$$E' x(f) + \frac{1}{2} \mathcal{J} [x(f-1) - x(f) + x(f+1) - x(f)] = 0.$$

La solution s'obtient immédiatement sous la forme

$$x_k(f) = e^{\frac{2\pi i k f}{N}}, \quad E'_k = \mathcal{J} \left[1 - \cos \frac{2\pi k}{N} \right].$$

Pour $r = 2$ et $m = -2$, on a les deux équations :

$$E' x(f_1, f_2) + \frac{1}{2} \mathcal{J} [x(f_1-1, f_2) - x(f_1, f_2) + x(f_1+1, f_2) - x(f_1, f_2) + x(f_1, f_2-1) - x(f_1, f_2) + x(f_1, f_2+1) - x(f_1, f_2)] = 0$$

(pour $f_2 \neq f_1 + 1$),

$$E' x(f_1, f_2) + \frac{1}{2} \mathcal{J} [x(f_1-1, f_2) - x(f_1, f_2) + x(f_1, f_2+1) - x(f_1, f_2)] = 0$$

(pour $f_2 = f_1 + 1$).

Les équations de la première sorte sont satisfaites par

$$x_{k_1, k_2}(f_1, f_2) = e^{\frac{2\pi i}{N}(k_1 f_1 + k_2 f_2)} + e^{\frac{2\pi i}{N}(k_2 f_1 + k_1 f_2)},$$

$$E_{k_1, k_2}^n = \mathcal{J} \left[\left(1 - \cos \frac{2\pi k_1}{N} \right) + \left(1 - \cos \frac{2\pi k_2}{N} \right) \right].$$

Les équations de la seconde sorte ne peuvent être qu'approximativement satisfaites, et un examen plus précis montre que cette approximation est d'autant meilleure que r est plus petit par rapport à n . De manière générale on trouve dans ce cas linéaire :

$$(69) \quad E_{k_1, \dots, k_r} = \mathcal{J} \sum_{j=1}^r \left(1 - \cos \frac{2\pi k_j}{N} \right) \quad (0 \leq k_j \leq N-1).$$

Un état d'énergie E' est déterminé par l'ensemble des nombres k_1, k_2, \dots, k_r , indépendamment de leur ordre.

Ce résultat se laisse facilement généraliser et étendre au cas de réseaux à plusieurs dimensions, même si l'on abandonne l'hypothèse que seuls les atomes immédiatement voisins peuvent agir les uns sur les autres, bien qu'on doive s'attendre à ce que cette action diminue rapidement quand la distance augmente.

Nous pouvons définir un nœud du réseau par un système de nombres entiers $f^{(i)}$ (deux pour un réseau superficiel, trois pour un réseau dans l'espace), le vecteur qui joint l'origine des coordonnées au nœud considéré étant donné par

$$r = \sum_i f^{(i)} n_i,$$

où les n_i sont les vecteurs qui constituent les arêtes du parallélépipède fondamental du réseau. Si $\mathcal{P}_{f^{(i)}}$ est l'intégrale de permutation entre l'atome situé à l'origine et celui qui se trouve au point $f^{(i)}$, on a

$$(70) \quad \left\{ \begin{aligned} E_{k_1, \dots, k_r}^{(i)} &= 2 \sum_{j=1}^r \sum_f \mathcal{P}_{f^{(j)}} \left(1 - \cos \frac{2\pi \sum k_j^{(j)} f^{(j)}}{G} \right) \\ & \quad (0 \leq k_j^{(j)} \leq N-1). \end{aligned} \right.$$

G est ici le nombre des parallélépipèdes élémentaires présents :

pour le réseau superficiel $G^2 = N$; pour le réseau dans l'espace $G^3 = N$.

D'après un calcul de Bloch [14] que nous ne reproduirons pas ici, on obtient pour la somme S et pour le moment magnétique résultant, dans le cas de la chaîne linéaire :

$$S = e^{\frac{N\mu_0}{kT}} \prod_{p=1}^N \frac{1}{1 - e^{\frac{-\varepsilon_p + \mu_0 H}{kT}}}$$

$$\overline{\mathfrak{M}} = kT \frac{\partial \log S}{\partial H} = N\mu_0 - \mu_0 \sum_{p=1}^N \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p + \mu_0 H}{kT}} - 1}$$

avec

$$\varepsilon_p = \mathfrak{J} \left(1 - \cos \frac{2\pi p}{N} \right).$$

En remplaçant $1 - \cos \frac{2\pi p}{N}$ par $\frac{1}{N} \left(\frac{2\pi p}{N} \right)^2$ et la somme par une intégrale, on obtient, avec les notations (61),

$$(71_1) \quad \overline{\mathfrak{M}} \sim N\mu_0 \left[1 - \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \frac{d\xi}{e^{\alpha + \beta\xi^2} - 1} \right].$$

Pour un réseau superficiel, on a, de la même manière,

$$\overline{\mathfrak{M}} \sim N\mu_0 - \mu_0 \sum_{p_1, p_2} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_{p_1, p_2} + \mu_0 H}{kT}} - 1}$$

avec

$$\varepsilon_{p_1, p_2} = \mathfrak{E}_{1,0} \left(1 - \cos \frac{2\pi p_1}{N} \right) + \mathfrak{E}_{0,1} \left(1 - \cos \frac{2\pi p_2}{N} \right) + \mathfrak{E}_{1,1} \left(1 - \cos \frac{2\pi(p_1 + p_2)}{N} \right) + \dots$$

D'où l'on déduit, comme pour (71₁),

$$(71_2) \quad \overline{\mathfrak{M}} = N\mu_0 \left[1 - \frac{1}{(2\pi)^2} \iint \frac{d\xi d\eta}{e^{\alpha + Q_2(\xi, \eta)} - 1} \right],$$

où $Q_2(\xi, \eta)$ est une forme quadratique qui, pour un réseau ordinaire à mailles carrées avec action limitée aux atomes immédiatement voisins, se réduit à $\beta(\xi^2 + \eta^2)$. De même on obtient pour un réseau dans l'espace :

$$(71_3) \quad \overline{\mathfrak{M}} = N\mu_0 \left[1 - \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint \frac{d\xi d\eta d\zeta}{e^{Q_3(\xi, \eta, \zeta) + \alpha} - 1} \right].$$

Pour un réseau cubique simple, avec permutation limitée aux atomes immédiatement voisins on a, de même

$$Q_3(\xi, \eta, \zeta) = \beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2).$$

Pour qu'il y ait ferromagnétisme, il est tout d'abord nécessaire que les formes quadratiques soient définies positives, ce qui est certainement le cas lorsque toutes les intégrales de permutation importantes sont positives (1). Cette condition n'est cependant pas suffisante pour que le ferromagnétisme apparaisse. Les intégrales dans (71₁) et (71₂) divergent au voisinage de zéro dans le cas $\alpha = 0$ comme $\int \frac{d\xi}{\xi^2}$, et comme $\int \frac{\rho d\rho}{e^{\beta\rho^2} - 1}$ ou $\int \frac{d\rho}{\rho}$ respectivement

Il résulterait des formules $\overline{\mathcal{M}} = -\infty$; en réalité on a $\overline{\mathcal{M}} = 0$, mais dans ce cas l'approximation employée n'est plus légitime. On peut d'ailleurs s'attendre à ce que le résultat dépende de N puisqu'il n'est pas permis, dans ce cas, de remplacer la sommation relative à p par une intégrale. Cette difficulté disparaît à partir de trois dimensions, puisque l'intégrale (71₂) converge et l'on obtient facilement aux basses températures et pour $H = 0$ le moment magnétique

$$\overline{\mathcal{M}} = N\mu_0 \left[1 - C \left(\frac{T}{\Theta} \right)^{\frac{3}{2}} \right],$$

où C est une constante numérique et Θ une quantité de l'ordre de $\frac{\gamma}{k}$. Cette loi est en bon accord avec l'expérience. Les formules (64) et (65) du paragraphe précédent conduiraient à une loi très différente.

Le résultat essentiel de cette théorie est que la tridimensionalité du réseau est nécessaire pour l'apparition du ferromagnétisme et que, dans ce cas, il est suffisant que l'intégrale de permutation soit positive.

Ce résultat est intéressant en liaison avec la discussion d'un modèle semi-classique proposé par Ising [16]. On y suppose une chaîne linéaire avec une énergie potentielle entre deux atomes voisins différente suivant que leurs axes magnétiques sont orientés

(1) Teller [15] a démontré rigoureusement que, dans ce cas, l'énergie minimum correspond à $s = m = n$.

parallèlement ou en sens opposés. On peut dire que l'énergie, ou la fonction d'Hamilton, est dans ce cas

$$\mathcal{H} = -\Lambda \sum_k (\sigma_k, \sigma_{k+1}),$$

où σ_k représente le vecteur de pivotement du $k^{\text{ième}}$ électron. On a $(\sigma_k, \sigma_{k+1}) = \pm 1$ suivant que les pivotements sont parallèles ou opposés. Ising n'a rien trouvé, dans les propriétés de ce modèle, qui corresponde au ferromagnétisme, mais une dépendance entre le point de Curie et le nombre total N des particules. Nous venons de voir que la théorie des quanta conduit à un résultat analogue pour le réseau à une dimension. Il y a, en fait, une parenté très étroite entre le problème d'Ising et celui que nous avons traité. Dirac [10] a, en effet, montré que le système d'équations (50) correspond exactement à une fonction d'Hamilton :

$$(74) \quad \mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \sum_{i < k} \mathcal{H}_{ik} \frac{1}{2} [1 + (\sigma_i, \sigma_k)],$$

où les termes indépendants des σ sont sans intérêt pour notre objet. Dans cette expression (74) les moments électroniques sont à considérer comme des opérateurs au sens de la dynamique quantique de l'électron. Dans le calcul d'Ising, développé au point de vue de l'ancienne théorie des quanta, les composantes des σ_1 perpendiculaires à la direction du champ sont considérées comme nulles, tandis que dans la nouvelle mécanique cette composante n'est pas commutable avec celle qui correspond à la direction du champ. Malgré cette différence, il est très vraisemblable qu'une extension de la théorie d'Ising au cas d'un réseau à trois dimensions donnerait du ferromagnétisme même au point de vue classique. On pourrait admettre, au lieu de la quantification dans l'espace, toutes les orientations possibles pour les moments électroniques et calculer au point de vue classique l'intégrale de l'énergie qui correspond à la fonction d'Hamilton (74).

6. *Diverses questions liées au ferromagnétisme.* — Une question importante, encore obscure au point de vue théorique, est celle

de savoir pourquoi un si petit nombre de substances (Fe, Ni, Co, par exemple) sont ferromagnétiques. Le problème principal à résoudre consiste à chercher dans quelles circonstances des intégrales de permutation positives apparaissent dans un réseau cristallin, alors qu'elles sont d'ordinaire négatives. Il ne suffit pas de considérer le cas de grandes distances entre les atomes, mais de déterminer précisément à quelles distances les atomes se trouvent en équilibre. A ce point de vue, Slater [13] a cru pouvoir conclure qu'il existe une relation entre la nature des forces de cohésion qui déterminent l'équilibre du réseau et la possibilité d'apparition du ferromagnétisme. Il pense en outre pouvoir montrer que le ferromagnétisme et les actions de cohésion font nécessairement intervenir des électrons différents, ce qui expliquerait la nécessité de couches électroniques incomplètes et intérieures à l'atome dans les substances ferromagnétiques. Cette conclusion ne me semble cependant pas absolument fondée. Les caractères particuliers du réseau cristallin des ferromagnétiques ont été également discutés par Swinne [17].

Une autre question non encore résolue concerne l'interprétation théorique de la grandeur de l'aimantation des ferromagnétiques à la saturation, qui, d'après les mesures de Weiss, ont, en fonction de l'unité utilisée ici, les valeurs 2,2; 0,6; 1,8 pour Fe, Ni, et Co respectivement, par atome. Ceci n'est pas compatible avec l'hypothèse d'un électron pivotant libre par atome et il semble plutôt que plusieurs atomes doivent intervenir pour donner un nombre entier d'électrons actifs dans le ferromagnétisme.

De plus, la théorie actuelle, fondée sur l'hypothèse du libre changement d'orientation des moments électroniques, doit être complétée pour interpréter l'influence sur l'aimantation de la direction du champ magnétique par rapport aux axes du cristal et aussi l'influence de cette même direction sur la magnétostriction (changements de dimensions du cristal par aimantation).

Von Akulow [18] a tenté avec succès d'expliquer ces effets en tenant compte des actions mutuelles entre les moments électroniques. Il calcule ces actions au point de vue de la théorie classique, et l'introduction de la théorie des quanta conduirait à modifier certains de ses résultats. Ces mêmes actions mutuelles doivent, du reste, intervenir aussi dans les phénomènes d'hystérèse

dont la théorie sous sa forme actuelle ne rend pas encore compte ⁽¹⁾.

On s'est beaucoup occupé de la relation entre le ferromagnétisme et la conductibilité électrique. Dorfman, Jaanus et Kikoin [19], en se basant sur leur constatation expérimentale que la chaleur de Thomson subit une variation brusque au point de Curie, croient pouvoir conclure que les électrons de conductibilité interviennent aussi dans le ferromagnétisme. Bien que cela soit parfaitement possible, les conclusions des auteurs ne s'imposent en aucune manière puisqu'une telle variation de la chaleur de Thomson est à prévoir en tout état de cause.

Dans le même ordre d'idées, Bloch [12] a cherché à résoudre théoriquement l'importante question de savoir si l'on peut obtenir du ferromagnétisme en utilisant la première méthode indiquée dans notre introduction, c'est-à-dire en traitant comme perturbations les actions mutuelles entre électrons libres. Il trouve qu'il en est bien ainsi à condition que l'énergie au zéro absolu du mouvement de translation soit plus petite que l'énergie électrostatique des actions mutuelles entre les électrons aux distances du réseau. Dans ces conditions d'ailleurs, l'approximation obtenue par Bloch est assez mauvaise; on doit cependant considérer comme établis ses résultats généraux, que le ferromagnétisme est possible dans des conditions très différentes de celles auxquelles s'applique la méthode de Heitler-London, et qu'il ne suffit pas, en général, de considérer seulement le signe des intégrales de permutation.

De nombreuses propriétés des substances ferromagnétiques présentent une variation brusque au point de Curie, et tout d'abord la chaleur spécifique, le volume et les constantes élastiques. Pour les deux premières grandeurs, Fowler et Kapitza [20] ont calculé l'effet au point de vue de la théorie d'Heisenberg et obtenu des résultats satisfaisants comme ordre de grandeur. Ces mêmes auteurs ont calculé également la partie de la magnétostriktion que donne la théorie quand on néglige les actions mutuelles entre les moments électroniques.

⁽¹⁾ Une tentative intéressante pour expliquer l'hystérèse au moyen de ces actions se trouve dans un travail de Becker [31] paru après l'achèvement de ce rapport.

Un domaine très vaste, dans lequel on possède beaucoup de données expérimentales et très peu de résultats théoriques, est celui du changement de résistance électrique et de l'effet Hall « spontané » dans les ferromagnétiques. Ces effets sont ici proportionnels à l'aimantation et peuvent se manifester même en l'absence d'un champ magnétique extérieur.

7. *La rotation paramagnétique du plan de polarisation dans les cristaux.* — Il s'agit ici principalement des recherches de Becquerel et de Haas [22], sur les cristaux uniaxes de terres rares, tysonite et xénotime, et de la discussion théorique approfondie entreprise par Kramers [23], en collaboration partielle avec les deux premiers auteurs. Nous n'indiquerons ici brièvement que l'essentiel de cette question.

La rotation du plan de polarisation dans un champ magnétique (effet Faraday) doit être, déjà dans le cas des gaz, attribuée à deux causes différentes. L'une consiste en ceci que les fréquences propres des raies d'absorption pour les lumières circulaires droite et gauche deviennent différentes en présence du champ magnétique par suite de l'effet Zeeman, ce qui a pour conséquence que les « oscillateurs virtuels » de l'atome ne sont pas excités de la même manière par les deux lumières de polarisation opposées et que les indices de réfraction correspondants sont différents. Ceci est la partie diamagnétique de l'effet, indépendante de la température. En second lieu, même en l'absence de champ magnétique extérieur, un atome individuel, d'orientation déterminée, ne se comporte pas de la même manière sous l'action de la lumière droite ou de la lumière gauche. Si les atomes sont également répartis entre toutes les orientations possibles en vertu des lois de quantification, comme c'est le cas pour l'équilibre thermique en l'absence du champ magnétique extérieur, l'effet de cette dissymétrie s'annule en moyenne pour l'ensemble des atomes. En présence d'un champ extérieur, l'intervention du facteur de Boltzmann fait que, comme pour le paramagnétisme, cette compensation cesse de se produire et il apparaît un effet variable avec la température, la partie paramagnétique de la rotation du plan de polarisation. Si, comme nous le supposons dans ce qui suit, deux directions d'orientation sont seules possibles, ce qui est par

exemple le cas pour $j = \frac{1}{2}$, l'effet est proportionnel à l'aimantation. Si, en effet, on désigne par ρ_∞ la rotation magnétique lorsque tous les atomes sont orientés dans le sens du champ ($m = +\frac{1}{2}$), cette rotation devient $-\rho_\infty$ quand tous les atomes sont orientés en sens opposé, et, dans le cas général où les fractions w_1 et w_2 correspondent aux deux orientations ($w_1 + w_2 = 1$), on a

$$(75) \quad \rho = \rho_\infty (w_1 - w_2).$$

L'aimantation par atome est, si $\pm \mu H$ représente le changement d'énergie des deux états d'orientation en présence du champ,

$$\mathfrak{M} = \mu (w_1 - w_2)$$

et, par conséquent,

$$(76) \quad \rho = \rho_\infty \frac{\mathfrak{M}}{\mu} = \rho_\infty \frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial \mathfrak{M}_\infty}.$$

L'indice ∞ se justifie par le fait qu'un champ magnétique infini produirait la saturation, c'est-à-dire l'orientation de tous les atomes dans le sens du champ. Pour une valeur quelconque H de l'intensité du champ, on obtient dans le cas considéré de deux orientations possibles :

$$(77) \quad \left\{ \begin{array}{l} w_1 = \frac{e^{+\frac{\mu H}{kT}}}{e^{+\frac{\mu H}{kT}} + e^{-\frac{\mu H}{kT}}}, \quad w_2 = \frac{e^{-\frac{\mu H}{kT}}}{e^{+\frac{\mu H}{kT}} + e^{-\frac{\mu H}{kT}}}, \\ w_1 - w_2 = \text{th} \frac{\mu H}{kT}. \end{array} \right.$$

Pour un développement plus complet de la théorie de cette partie paramagnétique de la rotation du plan de polarisation, nous renverrons aux travaux de Ladenburg [24], Frenkel et Darwin [25] et aussi de Rosenfeld [26]; pour ce qui concerne la possibilité d'une vérification expérimentale, à une note de Minkowski [27]. Dans les gaz, la partie diamagnétique de l'effet est en général beaucoup plus grande que la partie paramagnétique. Il est, en outre, important de remarquer que, dans le cas de termes s , cette dernière partie s'annule pratiquement de manière complète, à moins que la fréquence de la lumière incidente ne se

trouve entre les diverses raies d'un même multiplet ou au voisinage immédiat de l'une d'elles.

Si nous passons maintenant au cas des cristaux, nous devons ici encore utiliser la méthode d'approximation qui consiste tout d'abord à supposer les atomes isolés et à introduire ensuite leurs actions réciproques à titre de perturbations. Le fait que l'influence de ces actions est généralement faible dans le cas des cristaux de terres rares peut se déduire de la remarquable coïncidence entre les valeurs observées pour la susceptibilité magnétique de ces substances à l'état solide et les valeurs calculées par Hund en supposant les atomes isolés (*voir* le rapport de M. Sommerfeld). Contrairement à ce qui se passe pour le ferromagnétisme, il n'est pas possible ici, en général, de se limiter au cas des termes *s*. Quand il s'agit de termes différents, la question se pose de savoir si les champs électriques sous l'influence desquels les atomes sont placés dans le cristal correspondent encore à des énergies faibles par rapport aux différences d'énergie entre les niveaux du même multiplet dans l'atome libre. C'est seulement dans ce cas de « champs faibles » que le nombre quantique résultant *j* de l'atome reste sensiblement inaltéré. Inversement, nous pouvons conclure que les conditions de « champs faibles » sont réalisées lorsque la susceptibilité magnétique du cristal coïncide avec celle qu'on calcule pour l'atome isolé.

Dans le cas contraire de champs forts, on peut faire abstraction tout d'abord de l'action mutuelle entre les moments de circulation et de pivotement; ce sont les actions entre les orbites des divers atomes qu'il faut envisager tout d'abord et ne tenir compte qu'ensuite de la réaction du pivotement sur les moments de circulation des états ainsi obtenus.

Le cas des champs forts se présente de manière particulièrement simple lorsqu'on suppose, en première approximation, au champ électrique une symétrie de rotation autour de l'axe du cristal, comme l'a proposé Becquerel [28]. Les composantes m_1 et m_2 des moments de circulation et de pivotement dans la direction de cet axe doivent alors être quantifiées séparément. Dans cette hypothèse, Kramers et Becquerel sont amenés à conclure que dans le xénotime l'ion actif pour le paramagnétisme est Gd^{+++} dont l'état fondamental correspond à un terme S_7 , tandis que dans la

tysonite l'ion actif serait Ce^{+++} . Dans ce dernier cristal on est en présence d'un cas de champs forts avec $m_1 = 0$. L'explication ainsi obtenue est, pour les deux cristaux, d'accord avec le fait que le pouvoir rotatoire dépend très peu de l'orientation du champ magnétique par rapport à l'axe du cristal. Pour la tysonite, il résulte de (75) et (77) la validité de la formule

$$(78) \quad \rho = \rho_\infty \operatorname{th} \frac{\mu H}{kT}$$

et, de plus, l'expérience montre qu'on doit prendre $\mu = \mu_0$.

On doit cependant insister sur le fait que l'hypothèse des champs forts n'est certainement pas exacte dans le cas de Ce_2O_3 et d'autres sels de cérium pour lesquels la susceptibilité peut être prévue par la théorie de Hund. Pour cette raison, il est très désirable que des mesures de susceptibilité magnétique soient faites sur la tysonite.

Pour le xénotime l'expérience confirme la relation (78) avec une modification qui sera indiquée plus loin. La théorie n'en peut rendre compte qu'à condition d'introduire l'hypothèse supplémentaire que, parmi les niveaux dans lesquels le terme S_z se décompose pour les diverses valeurs de $|m| = m_z$ sous l'influence, par exemple, des actions mutuelles de pivotement des électrons, seul le niveau le plus bas $|m| = \frac{7}{2}$ est représenté de manière importante dans l'équilibre thermique. Cette hypothèse est encore ici en contradiction avec la manière dont se comportent d'autres sels de gadolinium à l'état solide. Si l'on accepte cependant l'hypothèse, on obtient la formule (78) comme conséquence de la suppression par l'action du champ magnétique extérieur de la dégénérescence entre les deux états $m = +\frac{7}{2}$ et $m = -\frac{7}{2}$, et l'expérience confirme que $\mu = 7\mu_0$.

En traitant comme des perturbations les écarts du champ électrique à partir de la symétrie de rotation, Kramers trouve, dans le cas où le champ magnétique est parallèle à l'axe du cristal, que la formule (78) doit être remplacée par

$$(79) \quad \rho = \rho_\infty \frac{\mu H}{\sqrt{(\mu H)^2 + K^2}} \operatorname{th} \frac{\sqrt{(\mu H)^2 + K^2}}{kT}.$$

Cette dernière formule est en bon accord avec l'expérience.

Remarquons encore, avec Kramers, que dans le cas de la tysonite et du xénotime, la constante ρ n'est différente de zéro qu'en raison précisément de ces écarts du champ électrique à partir de la symétrie de rotation. Pour des termes avec $m_1 = 0$, en présence d'un champ magnétique de révolution intense, on a $\rho_* = 0$ comme il a été indiqué plus haut pour un atome isolé dont l'état correspond à un terme S.

Des recherches nouvelles, expérimentales et théoriques, sont encore nécessaires pour établir dans quelle mesure on peut accepter l'interprétation que donne Kramers des résultats de Becquerel et de Haas, en s'appuyant essentiellement sur l'hypothèse d'une symétrie de rotation au moins approchée pour le champ électrique interne.

Bethe [29] a étudié, de manière générale, l'influence de la symétrie du cristal sur les caractères de symétrie des fonctions propres et a réussi à en faire une intéressante application à l'effet Zeeman sur les raies d'absorption des sels de terres rares à l'état solide [30].

II. — LA MÉCANIQUE QUANTIQUE RELATIVISTE DE L'ÉLECTRON.

1. *Discussion de quelques dispositifs destinés à mettre en évidence expérimentalement le moment propre des électrons libres.* — Avant d'exposer la théorie de l'électron donnée par Dirac, nous allons, en examinant quelques dispositifs expérimentaux, discuter l'affirmation de Bohr qu'il est impossible de mettre en évidence les moments de pivotement d'électrons et de protons libres par des expériences fondées sur la conception usuelle des mouvements particuliers (notion de trajectoire en mécanique classique ou de rayon en optique géométrique). On peut montrer, en fait, que, en raison de la valeur

$$(1) \quad \mu_0 = \frac{eh}{4\pi m_0 c}$$

du moment magnétique propre de l'électron, les conditions nécessaires pour que les actions exercées sur le moment propre d'un électron libre ne soient pas masquées par la force de Lorentz sont

précisément favorables à l'apparition d'effets de diffraction qui empêchent d'observer ces actions.

a. Arrêt, par un champ, d'électrons orientés (1). — Des électrons se meuvent lentement dans la direction de l'axe des z en présence d'un champ magnétique dirigé en sens opposé. Si ce champ n'est pas homogène et si l'on a $\frac{dH_z}{dz} > 0$, ceux des électrons dont le moment propre est orienté dans le sens des z négatifs seront arrêtés au bout d'un temps t donné par l'équation

$$(2) \quad mv_z = \mu_0 \frac{\partial H_z}{\partial z} t$$

et prendront ensuite un mouvement dans le sens négatif. Le nombre des électrons qui parcourront dans la direction des z une longueur supérieure à $v_z t$ sera par conséquent moitié moindre que si les électrons n'avaient pas de moment propre.

Il est essentiel de remarquer qu'il est impossible pour un champ non homogène d'avoir la même direction dans tout l'espace. Si le champ est partout parallèle au plan des xz , on doit avoir

$$\frac{\partial H_x}{\partial x} = - \frac{\partial H_z}{\partial z}.$$

Si, pour $x = 0$, le champ est exactement dans la direction des z , on a, à une distance Δx de l'axe des x ,

$$H_x = \frac{\partial H_x}{\partial x} \Delta x = - \frac{\partial H_z}{\partial z} \Delta x.$$

Il en résulte, en un temps égal à la période de Larmor $\frac{1}{\sigma}$, un renversement de la vitesse v_z (cf. I, § 3), où σ est donné par

$$\sigma = \frac{e|H_x|}{4\pi m_0 c} = \frac{\mu_0 H_x}{h}.$$

(1) Cette expérience a été proposée par L. Brillouin [32]. Elle comporte des dispositions particulières permettant de ne rendre petite qu'une certaine composante de la vitesse et non la grandeur du vecteur entier. Cette possibilité ne sera pas envisagée ici, car elle n'intervient pas dans la discussion des points essentiels. Les raisonnements donnés dans le texte m'ont été communiqués par M. N. Bohr au cours d'une conversation.

Pour que le changement de sens de la composante v_z de la vitesse soit dû sûrement à l'action sur le moment propre et non à l'incurvation de la trajectoire, il faut que

$$t < \frac{h}{\mu_0 H_x}$$

ou

$$(3) \quad \mu_0 \frac{dH_z}{dz} t \Delta x < h$$

et, par conséquent, d'après (2),

$$(4) \quad mv_z \Delta x < h.$$

Cette dernière relation, bien qu'elle ne soit pas immédiatement liée au principe d'indétermination, ne peut pas, en raison de la nature ondulatoire de l'électron, être remplie pendant toute la durée du parcours. En effet $\frac{h}{mv_z}$ représente la longueur d'onde, Δx est la largeur du faisceau et la condition (4) qui s'écrit

$$\Delta x < \lambda$$

n'est pas réalisable. Si l'on veut cependant introduire une fente assez étroite, on a, en vertu du principe d'indétermination,

$$\Delta v_x > \frac{h}{m \Delta x},$$

ce qui donne par comparaison avec (4)

$$\Delta v_x > v_z$$

et par conséquent la mécanique classique ne permet pas de prévoir les résultats de l'expérience.

Cette conclusion tient essentiellement à ce que nous avons donné au moment magnétique de l'électron la valeur (1). Si nous laissons au contraire la grandeur μ de ce moment indéterminée, nous avons, au lieu de (2),

$$mv_z = \mu \frac{dH_z}{dz} t$$

et la comparaison avec (3) donne

$$mv_z \Delta x < h \frac{\mu}{\mu_0}.$$

Ceci pourrait se concilier avec la condition $\Delta x \gg \lambda = \frac{h}{mv_z}$ si l'on avait $\mu \gg \mu_0$. Des résultats analogues se présentent à propos de toutes les expériences qui vont être discutées.

b. L'expérience de Stern-Gerlach pour les électrons libres (1). — Supposons les électrons en mouvement dans la direction des y , le champ magnétique étant toujours parallèle au plan des xz , avec $H_x = 0$ pour $x = 0$. L'électron à cause de son moment propre est soumis à la force

$$\mu_0 \frac{\partial H_z}{\partial z}$$

dans la direction des z , et, dans la direction des x , à la force de Lorentz : $\frac{e}{c} v_y \mu_z H$. Pour des électrons situés un peu en dehors du plan des yz , on a une intensité de champ :

$$H_x = \frac{\partial H_x}{\partial x} \Delta x = - \frac{\partial H_z}{\partial z} \Delta x$$

et une force de Lorentz dans la direction des z :

$$\frac{e}{c} v_y \frac{\partial H_z}{\partial z} \Delta x.$$

Pour que l'expérience puisse réussir, il faut que

$$\frac{e}{c} v_y \frac{\partial H_z}{\partial z} \Delta x < \mu_0 \frac{\partial H_z}{\partial z}$$

ou

$$\Delta x < \frac{c \mu_0}{e v_y} = \frac{h}{4 \pi} \frac{1}{m v_y} \quad \text{ou} \quad \Delta x < \lambda,$$

c'est-à-dire qu'on se trouve encore dans des conditions où la mécanique classique n'est pas applicable.

Il nous reste encore à examiner le cas où la direction du mouvement des électrons est parallèle à l'axe des x , celle du champ restant perpendiculaire à l'axe des y . Dans la direction des x , la fente peut avoir ici une longueur quelconque. La force de Lorentz

(1) Cf. Morr [33]. L'expérience ordinaire de Stern-Gerlach met au contraire en évidence le moment magnétique d'un atome entier.

est parallèle à l'axe des y avec la grandeur

$$\Delta K_y = \frac{ev_x}{c} H_z;$$

sa variation entre deux points distants de Δz est

$$\Delta K_y = \frac{ev_x}{c} \frac{\partial H_z}{\partial z} \Delta z,$$

tandis que la force agissant sur le moment propre de l'électron est

$$K_z = \mu_0 \frac{\partial H_z}{\partial z}.$$

On a donc

$$(5) \quad \frac{\Delta K_y}{K_z} = \frac{4\pi m_0 v_x}{h} \Delta z = \frac{4\pi \Delta z}{\lambda} = \frac{4\pi}{\alpha},$$

où $\alpha = \frac{\lambda}{\Delta z}$ représente l'angle de diffraction (dans le plan des xz).

Pour qu'un effet observable se produise, il faut que la distance parcourue par l'électron soit suffisante pour que la déviation due à l'action de la force K_z soit grande par rapport à α . L'équation (5) montre que, dans ces conditions, l'indétermination sur la direction de la vitesse dans le plan des xy due à la force de Lorentz ΔK_y est grande par rapport à 2π .

On pourrait peut-être penser que ces difficultés ne suffisent pas pour effacer complètement le dédoublement du faisceau dans un plan perpendiculaire à l'axe des x . En fait, la vitesse acquise v_y donne lieu à une force de Lorentz dans la direction de z , de grandeur

$$K'_z = \frac{e}{c} v_y H_x.$$

Même lorsque $H_x = 0$ au début du mouvement dans le champ, on a, à cause de $\frac{\partial H_x}{\partial x} = -\frac{\partial H_z}{\partial z}$ et de la relation d'indétermination $\Delta x > \frac{h}{mv_x}$,

$$K'_z > \frac{e}{c} v_y \frac{\partial H_z}{\partial z} \frac{h}{mv_x} = \frac{v_y}{v_x} 4\pi K_z.$$

Comme d'ailleurs, ainsi que nous l'avons vu, on a pendant la traversée du champ :

$$\Delta v_y > v_x;$$

il en résulte

$$K'_z \gg K_z,$$

ce qui conduit à un effacement complet de l'image de dédoublement.

c. Compensation de la force de Lorentz par un champ électrique (1). — Imaginons les électrons lancés avec la vitesse v dans la direction des z et soumis à l'action simultanée d'un champ électrique et d'un champ magnétique, tous deux parallèles au plan des xy et de grandeur indépendante de z . Par introduction du potentiel électrique Φ et du potentiel vecteur Λ parallèle à z , tous deux fonction de x et de y , les composantes des champs sont données par

$$E_x = -\frac{\partial\Phi}{\partial x}, \quad E_y = -\frac{\partial\Phi}{\partial y}, \quad H_x = \frac{\partial\Lambda}{\partial y}, \quad H_y = -\frac{\partial\Lambda}{\partial x}$$

avec

$$\Delta^2\Phi = \Delta^2\Lambda = 0.$$

La force sur l'électron de charge $-e$ a pour composantes

$$K_x = -eE_x + \frac{e}{c}vH_y = e\frac{d}{dx}\left(\Phi - \frac{v}{c}\Lambda\right),$$

$$K_y = -eE_y - \frac{e}{c}vH_x = e\frac{d}{dy}\left(\Phi - \frac{v}{c}\Lambda\right).$$

Pour une vitesse déterminée v , il y a compensation des forces dans tout l'espace si

$$\Phi = \frac{v}{c}\Lambda.$$

Il semble par conséquent, au premier abord, qu'on pourrait ainsi facilement mettre en évidence les forces exercées sur le moment propre, qui sont seules à subsister, une définition exacte de la position des électrons dans les directions perpendiculaires au faisceau n'étant pas nécessaire.

Il se montre, en fait, impossible d'obtenir un faisceau d'électrons dont la vitesse v_E dans le champ soit indépendante de x

(1) Cette expérience a été imaginée par Knauer [34]. Je dois sa discussion à des conversations avec M. N. Bohr et à une communication écrite de M. W. Lenz.

et de y , si en même temps on doit avoir $v_x = v_y = 0$. Dans le champ, ce n'est pas v_z , mais

$$(7) \quad p_z = mv_z - \frac{e}{c} A,$$

qui est une intégrale des équations du mouvement. Imaginons, en l'absence des champs, un faisceau d'électrons ayant tous une vitesse donnée v_z et créons les champs de manière adiabatique : c'est la grandeur p_z et non v_z qui reste constante, au point de vue classique (1). Supposons donc $p_z = \text{const.}$ et imaginons un faisceau limité par une ouverture circulaire de diamètre d . Soient :

$$A = -(ax + bxy), \quad H_x = -bx, \quad H_y = a + by, \quad \frac{dH_y}{dy} = b.$$

Le champ $H_y = a$ produit l'orientation des moments électroniques et la force exercée sur chacun de ces moments est donnée par

$$K_y = \mu_0 b.$$

La force de Lorentz non compensée ΔK_y sur le bord du faisceau est

$$\Delta K_y = \frac{e}{c} \Delta v_z H_x = \frac{e}{c} \Delta v_z b d$$

et, à cause de

$$\Delta v_z = \frac{e}{mc} \Delta A = \frac{e}{mc} b d^2,$$

on obtient

$$\Delta K_y = \frac{e}{mc} \frac{e}{c} b^2 d^3.$$

Il faut donc

$$\mu_0 b > \frac{e}{mc} \frac{e}{c} b^2 d^3$$

ou

$$(8) \quad \mu_0 > \frac{e}{mc} \frac{e}{c} b d^3.$$

(1) L'importance de cette discussion est soulignée par le fait que, dans le champ magnétique, ce ne sont pas v_x et v_z , mais v_x et p_z qui sont commutables. Entre Δv_x et Δv_z , on a la relation d'indétermination :

$$\Delta v_x \Delta v_z \sim \frac{1}{m^2} \frac{eh}{c} H_y \sim \frac{1}{m} \mu_0 H_y.$$

Pour qu'on puisse conserver la notion de rayon, il faut que le long du chemin total l dans le champ, la dimension transversale du faisceau varie d'une quantité inférieure à d , ce qui donne, en tenant compte de l'angle de diffraction $\frac{\lambda}{d}$ ($\lambda = \frac{h}{mv_z}$),

$$(9) \quad \frac{\lambda}{d} l < d \quad \text{ou} \quad 1 > \frac{\lambda l}{d^2}.$$

Cette relation, multipliée par (8), devient

$$\begin{aligned} \mu_0 &> \frac{e}{mc} \frac{e}{c} b d \lambda l, \\ \frac{\lambda}{d} l \mu_0 &> \frac{e}{mc} \frac{e}{c} b \frac{h^2}{m^2 v_z^2} l^2 \end{aligned}$$

ou, en tenant compte de la valeur de μ_0 ,

$$(10) \quad \frac{\lambda l}{d} > \mu_0 b \frac{1}{m} \left(\frac{l}{v_z} \right)^2.$$

Le membre de gauche représente l'angle de diffraction, celui de droite la déviation due à la force exercée sur le moment propre, et la relation signifie que cette déviation ne peut pas être observée, qu'elle est masquée par la diffraction. Il en serait autrement si le moment magnétique propre de l'électron était grand par rapport à μ_0 .

d. Mesure du champ magnétique produit par l'électron ⁽¹⁾. — On pourrait enfin chercher à distinguer, dans le champ magnétique produit par l'électron, la partie due au mouvement d'ensemble et la partie due au pivotement. Si nous considérons les ordres de grandeur et non les directions, de ces deux contributions, nous obtenons respectivement

$$H_1 = \frac{e}{r^2} \frac{v}{c}, \quad H_2 = \frac{\mu_0}{r^3}.$$

Pour une indétermination $\Delta r \ll r$ sur la distance entre le point et l'électron, on a

$$\Delta H_1 = \frac{e}{r^2} \frac{\Delta v}{c} > \frac{e}{cr^2} \frac{h}{m \Delta r} > \frac{eh}{mc} \frac{1}{r^2}$$

(1) Cf. MOTT [33].

et, par suite,

$$\Delta H_1 > H_2;$$

on ne peut donc pas séparer les deux parties du champ.

On ne doit pas conclure des résultats de ce paragraphe que les effets dus au pivotement des électrons libres ne sont pas observables; l'impossibilité ne vaut que pour les expériences où la prévision d'un résultat positif s'obtient par l'emploi des notions usuelles de la mécanique classique. Nous verrons au paragraphe 3 qu'il est au contraire possible de mettre en évidence la polarisation des ondes électroniques.

2. *L'équation des ondes de Dirac.* — Les considérations précédentes laissent prévoir qu'une théorie satisfaisante du pivotement doit faire intervenir le quantum d'action h de telle manière que le moment propre de l'électron en résulte sans aucune introduction d'hypothèse complémentaire. Dirac [4] y a réussi par un perfectionnement ou plutôt une rectification de l'équation relativiste des ondes utilisée antérieurement dans le cas d'une particule. Cette équation s'écrivait, en l'absence de champs extérieurs :

$$\left(\sum_{\nu=1}^4 p_\nu^2 + m_0^2 c^2 \right) \psi = 0,$$

où

$$(11) \quad p_4 = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_4} = -ip_0, \quad p_0 = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_0} \quad (x_4 = ix_0 = ict),$$

$$p_k = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k} \quad (k = 1, 2, 3) \quad (1).$$

Dans les états stationnaires, on a

$$\psi = u_0 e^{-\frac{2\pi i}{h} Et}, \quad p_0 = \frac{E}{c}.$$

Dans un champ électromagnétique extérieur dérivant du potentiel Φ_ν ($\Phi_4 = i\Phi_0$, $\Phi_k = A_k$), l'équation prend la forme plus

(1) Dans ce qui suit, les indices latins seront supposés varier de 1 à 3 et les indices grecs de 1 à 4. Les expressions avec deux indices identiques doivent être sommées.

générale

$$\left[\sum_{\nu=1}^4 \left(p_{\nu} + \frac{e}{c} \Phi_{\nu} \right)^2 + m_0^2 c^2 \right] \psi = 0.$$

On obtient la loi de la conservation de l'électricité :

$$\frac{ds_{\nu}}{dx_{\nu}} = 0$$

en prenant pour le quadrivecteur courant

$$s_{\nu} = \psi^* \left(p_{\nu} + \frac{e}{c} \Phi_{\nu} \right) \psi - \psi \left(p_{\nu} - \frac{e}{c} \Phi_{\nu} \right) \psi^* ;$$

en particulier on a, pour la densité de l'électricité,

$$\rho = \frac{1}{i} s_4 = \psi^* \left(-p_0 + \frac{e}{c} \Phi_0 \right) \psi + \psi \left(p_0 + \frac{e}{c} \Phi_0 \right) \psi^*.$$

Cette expression n'est pas définie positive et de plus les matrices qui lui correspondent n'ont plus la valeur propre 1. Comme l'a montré Dirac, on ne peut lever cette difficulté qu'en donnant à la densité la forme

$$\rho = \sum_{\zeta} \psi_{\zeta}^* \psi_{\zeta},$$

où ζ est un indice. Cette forme pour la densité ne peut d'ailleurs s'obtenir que si l'équation des ondes est du premier ordre en $\frac{d}{dt}$ par rapport aux ψ_{ζ} ; l'invariance au sens de la relativité exige alors que cette équation soit également du premier ordre en $\frac{d}{dx_k}$.

De cette manière, Dirac a été conduit à l'équation

$$(13) \quad \left(\sum_{\nu} \gamma^{\nu} p_{\nu} - im_0 c \right) \psi = 0,$$

où les γ^{ν} sont des matrices d'Hermite satisfaisant aux relations

$$(14) \quad \gamma^{\mu} \gamma^{\nu} + \gamma^{\nu} \gamma^{\mu} = 2 \delta_{\mu\nu} \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta_{\mu\nu} = 0 \quad \text{pour } \mu \neq \nu, \\ \delta_{\mu\nu} = 1 \quad \text{pour } \mu = \nu. \end{array} \right.$$

Ces relations sont nécessaires pour que la multiplication de (13)

par $(\gamma^\mu p_\mu + im_0c)$ à gauche donne

$$(15) \quad \left(\sum_{\nu} p_{\nu}^2 + m_0^2 c^2 \right) \psi = 0.$$

Les relations (14) ne peuvent être remplies que si les matrices γ ont au moins quatre lignes et quatre colonnes; nous adopterons donc pour les γ des matrices du quatrième ordre et prendrons pour ψ quatre fonctions ψ_ρ ($\rho = 1, \dots, 4$). L'expression $\gamma^\nu \psi$ est une abréviation pour

$$\sum_{\sigma} \gamma_{\rho\sigma}^{\nu} \psi_{\sigma} \quad (\rho = 1, \dots, 4).$$

Dans un champ extérieur, l'équation (13) se généralise sous la forme

$$(16) \quad \left[\gamma^\nu \left(p_\nu + \frac{e}{c} \Phi_\nu \right) - im_0c \right] \psi = 0.$$

Cette équation, multipliée antérieurement par $i\gamma^4$, donne

$$(17) \quad \left[\left(p_0 - \frac{e}{c} \Phi_0 \right) + \alpha^k \left(p_k + \frac{e}{c} \Phi_k \right) + \beta m_0c \right] \psi = 0,$$

où les matrices

$$(18) \quad \alpha^k = i\gamma^4\gamma^k, \quad \beta = \gamma^4$$

sont également hermitiennes et satisfont aux relations

$$(19) \quad \alpha^l \alpha^k + \alpha^k \alpha^l = 2\delta_{lk}, \quad \alpha^k \beta + \beta \alpha^k = 0, \quad \beta^2 = 1.$$

De l'équation (17) résulte, quand on tient compte de la signification (11), (12) des opérateurs p_0 et p_k , l'équation de conservation

$$(20) \quad \frac{d\rho}{dx_0} + \sum_k \frac{ds_k}{dx_k} = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{ds_\nu}{dx_\nu} = 0 \quad \text{avec} \quad s_\nu = i\rho,$$

en posant

$$\rho = \sum_{\sigma} \psi_{\sigma}^* \psi_{\sigma}, \quad s_k = \sum_{\rho\sigma} \psi_{\rho}^* \alpha_{\rho\sigma}^k \psi_{\sigma},$$

les ψ_p^* étant les imaginaires conjuguées des ψ_p . On a ainsi obtenu la forme cherchée pour les densités (1).

Il reste encore à montrer que les équations (16) et (17) sont invariantes par rapport à une transformation de Lorentz, et que les s_v se comportent comme les composantes d'un vecteur d'univers. Il en est bien ainsi, mais la transformation subie par les ψ se présente de manière compliquée. Cependant les ψ se comportent de manière plus simple pour une transformation de Lorentz infinitésimale. On a, pour une rotation infiniment petite ω autour de l'axe des x ,

$$(20) \quad \begin{aligned} x'_1 &= x_1, & x'_2 &= x_2 - \omega x_3, & x'_3 &= x_3 + \omega x_2, \\ \psi' &= \psi - \omega \frac{i}{2} (\sigma_1 \psi), \end{aligned}$$

où

$$(21) \quad \sigma_1 = \frac{1}{i} \gamma^2 \gamma^3 = \frac{1}{i} \alpha^2 \alpha^3$$

avec permutation circulaire pour les autres composantes.

Pour le mouvement relatif avec la vitesse v le long de l'axe des x , et $k = \frac{v}{c}$ supposé infiniment petit,

$$(22) \quad \begin{aligned} x'_1 &= x_1 + ikx_1, & x'_4 &= x_4 - ikx_1, \\ \psi' &= \psi - k \frac{1}{2} (\alpha_1 \psi). \end{aligned}$$

Les autres transformations infinitésimales de Lorentz se déduisent par permutation circulaire de celles qui viennent d'être données.

Le moment électronique est, en fait, impliqué par cette théorie. Pour mettre en évidence les relations entre elle et la mécanique ondulatoire non relativiste de l'électron tournant, il faut expliciter les matrices γ^v , α^k et β . Dans beaucoup de cas la forme suivante pour ces matrices est particulièrement utile :

$$(23) \quad \beta = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{pmatrix}, \quad \alpha^k = \begin{pmatrix} 0 & \bar{\sigma}_k \\ \sigma_k & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_k = \frac{1}{i} \alpha^l \alpha^m = \begin{pmatrix} \bar{\sigma}_k & 0 \\ 0 & \sigma_k \end{pmatrix}.$$

Nous avons introduit ici dans les expressions pour les matrices

(1) Pour passer des densités ainsi définies aux densités vraies de charge et de courant, il faut multiplier par $-e$.

du quatrième ordre des matrices du second ordre, caractérisées par le surlignage. Les $\bar{\sigma}_k$ sont les matrices du second ordre, qui interviennent dans la théorie non relativiste de l'électron tournant, soit

$$(24) \quad \bar{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \bar{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \bar{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \bar{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Ces matrices satisfont aux relations

$$(25) \quad \begin{cases} \bar{\sigma}_1 \bar{\sigma}_2 = -\bar{\sigma}_2 \bar{\sigma}_1 = i \bar{\sigma}_3, \\ \bar{\sigma}_k^2 = \bar{1}. \end{cases}$$

Le choix particulier qui a été fait ici pour β a pour conséquence que les composantes ψ_3, ψ_4 sont petites de l'ordre $\frac{v}{c}$ par rapport aux composantes ψ_1, ψ_2 . Si nous introduisons des notations différentes pour ces deux groupes en réunissant ψ_1 et ψ_2 sous le signe $\bar{\psi}$, tandis que nous écrivons φ_1 et φ_2 pour ψ_3 et ψ_4 et les réunirons sous le signe $\bar{\varphi}$; si nous posons en outre

$$E = E' + m_0 c^2, \quad p_0 = \frac{E}{c} = \frac{E'}{c} + m_0 c,$$

les équations (17) prennent, pour un état stationnaire, la forme

$$(26) \quad \begin{cases} -\frac{E' + e\Phi_0}{c} \bar{\psi} + \bar{\sigma}_k \left(p_k + \frac{e}{c} \Phi_k \right) \bar{\varphi} = 0, \\ -\frac{2m_0 c^2 + E' + e\Phi_0}{c} \bar{\varphi} + \bar{\sigma}_k \left(p_k + \frac{e}{c} \Phi_k \right) \bar{\psi} = 0. \end{cases}$$

Le fait que le terme en $m_0 c$ disparaît de la première équation et non de la seconde a pour conséquence que φ est d'un ordre de grandeur inférieur à $\bar{\psi}$. En première approximation, on peut négliger le terme $\frac{E' + e\Phi_0}{c}$ dans la seconde équation (26) et l'on obtient ainsi

$$(26') \quad \bar{\varphi} = \frac{1}{2m_0 c} \bar{\sigma}_k \left(p_k + \frac{e}{c} \Phi_k \right) \bar{\psi}.$$

On pourrait substituer ce résultat dans la première équation (26) et obtenir de cette manière une série d'approximations successives. Il est toutefois plus commode de multiplier l'équation (16)

antérieurement par $\gamma^\mu \left(p_\mu + \frac{e}{c} \Phi_\mu \right)$; ce qui, en l'absence de champ extérieur, nous a donné l'équation (15); on obtient ainsi

$$\left[\gamma^\mu \gamma^\nu \left(p_\mu + \frac{e}{c} \Phi_\mu \right) \left(p_\nu + \frac{e}{c} \Phi_\nu \right) + m_0^2 c^2 \right] \psi = 0.$$

Dans la première partie du premier membre, nous devons séparer les termes pour lesquels $\mu = \nu$ de ceux pour lesquels $\mu \neq \nu$. Les premiers donnent, à cause de $(\gamma^\nu)^2 = \mathbf{I}$,

$$\sum_\nu \left(p_\nu + \frac{e}{c} \Phi_\nu \right)^2 \psi,$$

et les autres donnent, à cause de $\gamma^\mu \gamma^\nu = -\gamma^\nu \gamma^\mu$ pour $\mu \neq \nu$,

$$\begin{aligned} & \sum_{\mu < \nu} \gamma^\mu \gamma^\nu \left[\left(p_\mu + \frac{e}{c} \Phi_\mu \right) \left(p_\nu + \frac{e}{c} \Phi_\nu \right) - \left(p_\nu + \frac{e}{c} \Phi_\nu \right) \left(p_\mu + \frac{e}{c} \Phi_\mu \right) \right] \psi \\ &= \sum_{\mu < \nu} \gamma^\mu \gamma^\nu \frac{e}{c} \frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial \Phi_\nu}{\partial x^\mu} - \frac{\partial \Phi_\mu}{\partial x^\nu} \right) \psi \\ &= \sum_{\mu < \nu} \frac{e}{c} \frac{h}{2\pi i} \gamma^\mu \gamma^\nu F_{\mu\nu} \psi, \end{aligned}$$

où $F_{\mu\nu}$ représente le tenseur du champ électromagnétique. On a, par conséquent,

$$(27) \quad \left[\left(p_\nu + \frac{e}{c} \Phi_\nu \right)^2 + m_0^2 c^2 \right] \psi + \sum_{\mu > \nu} \frac{e}{c} \frac{h}{2\pi i} \gamma^\mu \gamma^\nu F_{\mu\nu} \psi = 0$$

ou, en tenant compte de (18), (21) et de la signification de $F_{\mu\nu}$,

$$(27 a) \quad \left\{ \begin{array}{l} F_{41} = iE_x, \quad \dots; \quad F_{23} = H_x, \quad \dots; \\ \left[-\left(\frac{E}{c} - \frac{e}{c} \Phi_4 \right)^2 + m_0^2 c^2 \right] \psi \\ + \sum_k \left(p_k + \frac{e}{c} \Phi_k \right)^2 \psi + \frac{e}{c} \frac{h}{2\pi i} \left[(\vec{\sigma}, \vec{H}) - i(\vec{\alpha}, \vec{E}) \right] \psi = 0. \end{array} \right.$$

Les derniers termes du premier membre sont caractéristiques de la théorie de Dirac et correspondent au pivotement. On le reconnaît en introduisant la notation séparée en $\bar{\psi}$ et $\bar{\varphi}$ et en se limitant

à la première approximation; si l'on pose

$$\left(\frac{E}{c} - \frac{e}{c}\Phi_0\right)^2 = \left(m_0c + \frac{E' + e\Phi_0}{c}\right)^2 \sim m_0^2c^2 + 2m_0(E' + e\Phi_0),$$

il vient, d'après (23),

$$\begin{aligned} - (E' + e\Phi_0)\bar{\psi} + \frac{1}{2m_0} \sum_k \left(p_k + \frac{e}{c}\Phi_k\right)^2 \bar{\psi} \\ + \mu_0(\bar{\sigma}_k \bar{H}_k)\bar{\psi} - i\mu_0(\bar{\sigma}_k \bar{E}_k) = 0. \end{aligned}$$

En utilisant la valeur approchée (26') pour $\bar{\psi}$ et en introduisant la notation

$$v_k = \frac{1}{m_0} (p_k + e\Phi_k),$$

le dernier terme devient, si l'on tient compte de (25),

$$\begin{aligned} -i\mu_0 \frac{1}{2c} \bar{\sigma}_l \bar{\sigma}_k (E_l v_k) \bar{\psi} \\ = \sum_s \left[-\frac{1}{2} \mu_0 \left(E_k \frac{v_k}{c} \right) \right] \bar{\psi} - \frac{1}{2} \mu_0 \sum_{l < s} \bar{\sigma}_l \bar{\sigma}_k \left(E_l \frac{v_k}{c} - E_k \frac{v_l}{c} \right) \bar{\psi} \\ = -i\mu_0 \frac{1}{2} \left(\vec{E} \frac{\vec{v}}{c} \right) \bar{\psi} + \frac{1}{2} \mu_0 \left[\vec{\sigma} \left(\vec{E} \frac{\vec{v}}{c} \right) \right] \bar{\psi} \end{aligned}$$

et l'on obtient au total, à l'approximation considérée,

$$\begin{aligned} (27') \quad & \left\{ - (E' + e\Phi_0) + \frac{m_0}{2} v^2 + \mu_0 (\vec{\sigma} \cdot \vec{H}) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \mu_0 \left[\vec{\sigma} \left(\vec{E} \frac{\vec{v}}{c} \right) \right] - \frac{1}{2} \mu_0 i \left(\vec{E} \cdot \frac{\vec{v}}{c} \right) \right\} \bar{\psi} = 0. \end{aligned}$$

Ceci correspond tout à fait à la fonction d'Hamilton dans la théorie non relativiste de l'électron. Le troisième terme représente l'énergie du pivotement dans le champ magnétique, le quatrième correspond au mouvement du moment dans le champ électrique, avec le facteur exact de Thomas, $1/2$; le dernier terme, enfin, ne figurait pas dans les théories antérieures, il a été introduit sous cette forme par Darwin [35] et il est particulièrement important pour le calcul des perturbations de termes s dans le cas où \vec{E} est un champ de Coulomb.

Signalons, pour terminer, que Gordon [36] a donné une inté-

ressante transformation de l'expression (21) de Dirac pour le courant. Il trouve

$$(29) \quad S_{\mu} = \frac{1}{2m_0c} \left\{ \psi^* \beta \left(p_{\mu} + \frac{e}{c} \Phi_{\mu} \right) \psi - \left(p_{\mu} - \frac{e}{c} \Phi_{\mu} \right) \psi^* \beta \psi \right\} + \frac{\mu_0}{e} \frac{\partial \mathcal{M}_{\mu\nu}}{\partial x_{\nu}}$$

avec

$$\mathcal{M}_{\mu\nu} = -i(\psi^* \beta \gamma^{\mu} \gamma^{\nu} \psi)$$

ou

$$\frac{1}{i} \mathcal{M}_{12} = P_3 = \psi^* \gamma^1 \psi = -i(\psi^* \beta \alpha^1 \psi),$$

$$\mathcal{M}_{23} = \mathcal{M}_1 = (\psi^* \beta \alpha_1 \psi).$$

Cette décomposition du courant en deux parties peut s'interpréter formellement de la manière suivante : la première, qui ressemble à l'expression dans l'ancienne théorie relativiste, dépend du mouvement de translation de l'électron, et la seconde partie correspond au pivotement. En première approximation, avec la notation séparée et suppression des termes en $\bar{\varphi}$, la deuxième partie du courant devient

$$(30') \quad \frac{\mu_0}{e} \text{rot } \vec{M} \quad \text{avec } \mathcal{M}_k = (\bar{\psi}^*, \bar{\sigma}_k, \bar{\psi}).$$

Comme on l'a vu au paragraphe précédent, aucune expérience fondée sur la théorie classique ne peut permettre de mesurer séparément ces deux parties du courant.

Dans le cas d'un électron en présence d'un champ de force de Coulomb, Gordon [37] et Darwin [35] ont donné la solution complète de l'équation de Dirac et obtenu pour les niveaux d'énergie la formule de structure fine de Sommerfeld.

3. *La possibilité d'obtenir des ondes électroniques polarisées* (1). — Le terme polarisation d'une onde signifie, en général, qu'il s'y trouve des directions privilégiées autres que celles de propagation, ce fait pouvant être décelé par l'action sur l'onde d'obstacles convenablement choisis. Il en est ainsi pour les ondes électroniques libres, dans lesquelles la direction du pivotement (qui, lorsque la

(1) Fues et Hellmann [38] ont donné un exposé complet de cette question. Un travail antérieur de Landé [39] a besoin d'être complété et corrigé sur des points essentiels.

vitesse des électrons n'est pas trop grande, coïncide sensiblement avec celle du vecteur \vec{M}) constitue un élément essentiel dans la structure de l'onde. Il faut, de suite, souligner une différence fondamentale entre la polarisation des ondes électroniques et celle des ondes lumineuses. Dans ces dernières, les *plans* privilégiés passent toujours par la direction de propagation et deux directions opposées perpendiculaires à la direction de propagation sont toujours équivalentes; dans les ondes électroniques, c'est une *direction* qui est privilégiée, sans aucune relation avec la direction de propagation et sans équivalence avec la direction opposée. On pourrait aussi bien parler d'une polarisation circulaire des ondes électroniques, avec ce caractère que, contrairement à ce qui se passe pour les ondes lumineuses, l'axe de cette polarisation peut faire un angle quelconque avec la direction de propagation.

Pour créer et pour déceler cette polarisation, il ne suffit par conséquent pas de changer, au moyen d'un obstacle, la direction de propagation; il faut que cet obstacle fasse intervenir des actions sur le moment électronique. Un champ électrique non uniforme, celui d'un noyau atomique par exemple, produit, conformément à la théorie de la relativité, des actions de ce genre sur un électron en mouvement. Mott [33] a calculé l'effet de polarisation qui résulte du passage des électrons au voisinage d'un noyau. Considérons, en général, une onde électronique diffusée par un atome de structure quelconque (polarisateur) et isolons par une fente un rayon diffusé dans une direction faisant l'angle θ_1 avec celle de l'onde incidente. Faisons rencontrer à ce rayon secondaire un atome analyseur de même structure que le premier et prenons le rayon diffusé sous un angle θ_2 . L'intensité de ce rayon tertiaire dépend encore de son azimut φ par rapport au rayon secondaire. Si nous choisissons pour origine de cet azimut le plan passant par le rayon secondaire et le rayon primaire ($\varphi = 0$ ou $\varphi = \pi$ suivant que l'angle entre les plans secondaire-primaire et secondaire-tertiaire est aigu ou obtus), l'intensité du rayon tertiaire est donnée, pour des valeurs fixes de θ_1 et θ_2 par

$$(31) \quad \mathcal{J} = \mathcal{J}_0 (1 + \delta \cos \varphi).$$

Le facteur de polarisation δ dépend de θ_1 et de θ_2 ; il change de

valeur et même de signe avec la nature des atomes diffusants. Pour de petites valeurs de la vitesse v des électrons, δ est de l'ordre de $\left(\frac{v}{c}\right)^2$. Dans le cas de la réflexion sur une surface composée d'un grand nombre d'atomes, il n'y a lieu de prévoir l'additivité des effets produits par les divers atomes que s'ils sont irrégulièrement distribués et si leurs champs de force ne se recouvrent pas. Landé [39] avait déjà montré qu'il existe entre le cas actuel et celui de l'optique la différence que, pour les ondes lumineuses et en raison des conditions de symétrie indiquées plus haut, la variation de l'intensité tertiaire en fonction de φ ne peut contenir qu'un terme en $\cos^2 \varphi$.

Bien que des recherches de Chase [40] pour constater expérimentalement l'effet prévu n'aient pas encore abouti, Rupp [41] y a réussi, avec confirmation de la loi (31). Il a fallu observer sous de très petits angles de diffusion, ce qui n'a pas permis de comparer la variation de δ en fonction de θ_1 et θ_2 avec la théorie de Mott où l'action du noyau seul a été envisagée. Il est très désirable, d'une part, que la théorie soit étendue au cas d'atomes quelconques et, d'autre part, que des mesures puissent être faites sous de plus grands angles de diffusion.

Mott [45] a montré qu'il existe une autre possibilité de produire et de déceler la polarisation des ondes électroniques; elle n'a pas encore été l'objet d'une vérification expérimentale. Elle concerne la diffusion des électrons par des atomes *orientés* et ne fait pas intervenir d'actions directes sur le moment électronique. Elle dépend plutôt des possibilités de permutation entre les électrons incidents et ceux qui se trouvent dans les atomes. On peut employer comme analyseur un second atome orienté. Pour des valeurs données des angles de diffusion des rayons secondaire et tertiaire, θ_1 , θ_2 , l'intensité \mathcal{J} du rayon tertiaire varie avec l'angle χ entre les axes des deux atomes suivant la formule analogue à (31)

$$(32) \quad \mathcal{J} = \mathcal{J}_0(1 + k \cos \chi).$$

On peut obtenir les atomes orientés diffusants en faisant appel au procédé de Stern-Gerlach, par exemple. On pourrait aussi utiliser des lames de fer aimanté au lieu de rayons atomiques, mais il faudrait discuter de près l'influence importante de la force de

Lorentz. Fues et Hellmann [38] ont signalé que les électrons enlevés par effet photo-électrique ou par un champ électrique intense à un métal aimanté doivent correspondre à une onde polarisée.

4. *Les états d'énergie négative et les difficultés de la théorie de Dirac.* — En mécanique relativiste classique, l'équation

$$\frac{E^2}{c^2} = m_0^2 c^2 + p_x^2 + p_y^2 + p_z^2,$$

qui relie l'énergie et l'impulsion d'une particule libre, donne pour l'énergie en fonction de l'impulsion deux valeurs égales et de signes contraires. Pour cette raison, la mécanique quantique relativiste et aussi la théorie de Dirac donnent des solutions de l'équation des ondes qui correspondent à des valeurs négatives de l'énergie. On les obtient le plus simplement en utilisant la matrice

$$(33) \quad \gamma^5 = \gamma^1 \gamma^2 \gamma^3 \gamma^4$$

qui est hermitienne et qui satisfait avec les quatre γ^i , les relations

$$(34) \quad \gamma^3 \gamma^4 + \gamma^4 \gamma^3 = 0,$$

ainsi qu'à la condition $(\gamma^5)^2 = 1$. Il résulte immédiatement de (16) que les fonctions définies par

$$(35) \quad \psi_p(-x, -y, -z, -E) = \sum_{\sigma} \gamma_{p\sigma}^5 \psi_{\sigma}(x, y, z, E)$$

correspondent, en l'absence de forces, à l'énergie $-E$ si les ψ correspondent à l'énergie E . Le spectre des valeurs propres de l'énergie pour l'électron libre comprend ainsi une partie positive pour laquelle $m_0 c^2 \leq E < \infty$ et une partie négative $-\infty < E \leq m_0 c^2$. De manière plus générale, à un champ dérivant des potentiels $\Phi_i(x, y, z)$, correspond pour les ψ' un champ de potentiels

$$(36) \quad \Phi'_i(x, y, z) = -\Phi_i(-x, -y, -z).$$

Si le champ est, en particulier, un champ électrostatique radial attractif de Coulomb, sans champ magnétique, Φ_0 n'est pas changé par ce retournement autour de l'origine et les ψ' corres-

pondent à un champ radial répulsif. On pourrait également dire que les ψ' correspondent à un changement de signe de l'électron, mais je préfère éviter cette manière de parler. Pour l'atome d'hydrogène, par exemple, il existerait, à côté du spectre ordinaire avec les valeurs discontinues et continues de l'énergie propre, un autre spectre continu de valeurs propres s'étendant depuis $E = -m_0 c^2$ jusqu'à $E = -\infty$.

Ces états d'énergie négative n'ont aucune signification physique en l'absence du moins d'actions extérieures. Mais, par opposition avec la mécanique relativiste classique, il n'est pas en général possible à la théorie des quanta d'exclure les états d'énergie négative pour les électrons libres. Ceci ne serait possible que si les éléments de matrice des potentiels et des composantes de courant qui correspondent à la combinaison de deux solutions stationnaires des équations avec des signes opposés de l'énergie étaient tous nuls. Il n'en est pas ainsi et par conséquent la théorie actuelle doit prévoir des passages d'un état à un autre d'énergie de signe opposé.

Un exemple intéressant des difficultés auxquelles conduit ainsi notre théorie a été donné par Klein [43]. Des électrons viennent, dans la direction $+x$, rencontrer normalement une paroi sur laquelle l'énergie potentielle électrique $-e\Phi_0$ passe brusquement de la valeur 0 à la valeur \bar{P} ($\Phi_0 = 0$ pour $x < 0$, $\Phi_0 = -\frac{P}{e}$ pour $x > 0$). Il se produit sur cette paroi une réflexion partielle de l'onde électronique tandis qu'une autre partie traverse. Considérons ici seulement les phases, qui sont données pour les ondes incidentes, réfléchie et transmise, par

$$e^{-\frac{i\pi t}{h}(Et - px)}, \quad e^{-\frac{i\pi t}{h}(Et - p'x)} \quad \text{et} \quad e^{-\frac{i\pi t}{h}(Et - \bar{p}x)}.$$

On voit immédiatement que, pour des valeurs réelles de \bar{p} , il y a réflexion ordinaire et réflexion totale pour des valeurs imaginaires. Les grandeurs de p et \bar{p} sont liées à E par les équations

$$\frac{E^2}{c^2} = m_0^2 c^2 + p^2, \quad \left(\frac{E - P}{c}\right)^2 = m_0^2 c^2 + \bar{p}^2.$$

Ceci se déduit, par exemple, des équations du second ordre (27),

d'où les termes de pivotement disparaissent par suite de la constance des potentiels dans l'espace. On obtient ainsi pour une valeur donnée de $E > m_0 c^2$:

$$\begin{aligned} \text{Pour } 0 < P < E - m_0 c^2 & \dots\dots\dots \bar{p} \text{ réel} \\ \text{" } E - m_0 c^2 < P < E + m_0 c^2 & \dots\dots\dots \bar{p} \text{ imaginaire} \\ \text{" } E + m_0 c^2 < P & \dots\dots\dots \bar{p} \text{ réel} \end{aligned}$$

Les deux premiers résultats sont d'accord avec la mécanique relativiste classique. Le dernier signifie que, pour une variation de potentiel assez grande, les électrons pourraient de nouveau traverser, en prenant une énergie cinétique négative. Ce résultat doit être considéré comme physiquement inacceptable. La fraction transmise ne prend d'ailleurs une valeur appréciable que si la variation de potentiel se produit sur une distance petite par rapport à la longueur d'onde des électrons incidents. On peut se demander s'il est permis pour des champs si intenses d'utiliser encore la notion de potentiel [extérieur] et s'il ne serait pas préférable dans ce cas de faire intervenir explicitement les particules qui produisent ce champ.

Les difficultés de la théorie de Dirac liées à l'existence d'états d'énergie négative se manifestent encore plus nettement dans le cas des actions entre les électrons et le rayonnement électromagnétique. L'examen de cette question nous entraînerait hors des limites de ce rapport. Il ne nous est pas non plus possible de discuter une tentative récente de Dirac [44] pour surmonter ces difficultés; il ne semble pas toutefois qu'elle apporte une solution définitive du problème.

Bibliographie.

1. W. HEISENBERG, *Zs. f. Phys.*, t. 49, 1928, p. 619.
2. W. HEISENBERG, *Sommerfeld-Festschrift*, p. 114.
3. W. HEITLER et F. LONDON, *Zs. f. Phys.*, t. 44, 1927, p. 455.
4. P. A. M. DIRAC, *Proc. Roy. Soc.*, (A), t. 117, 1928, p. 610; t. 118, 1928, p. 351; *Leipziger Vorträge*, 1928, p. 85.
5. W. PAULI, *Zs. f. Phys.*, t. 41, 1926, p. 81.
6. N. BOHR, *Metallernes Elektronteori* (Kopenhagen, 1911).

7. H. A. LORENTZ, *Göttlinger Vorträge über die kinetische Theorie der Materie* (Leipzig, 1914, p. 188).
8. E. SCHRÖDINGER, *Wien Ber.*, t. 121, 1912, p. 1305.
9. L. LANDAU, nach mündlicher Mitteilung.
10. P. A. M. DIRAC, *Proc. Roy. Soc.*, (A), t. 123, 1929, p. 714.
11. J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, t. 34, 1929, p. 1293.
12. F. BLOCH, *Zs. f. Phys.*, t. 57, 1929, p. 545.
13. J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, t. 35, 1930, p. 509.
14. F. BLOCH, *Zs. f. Phys.*, t. 61, 1930, p. 306.
15. E. TELLER, *Zs. f. Phys.*, t. 62, 1930, p. 102.
16. E. ISING, *Zs. f. Phys.*, t. 31, 1925, p. 253.
17. R. SWINNE, *Veröffentlichungen aus dem Siemens Konzern*, t. 7, 1929, p. 85.
18. N. AKULOV, *Zs. f. Phys.*, t. 52, 1928, p. 389; t. 54, 1929, p. 582; MAHAJANI, *Phil. Trans.*, (A), t. 228, 1929, p. 63.
19. J. DORFMANN et R. JAANUS, *Zs. f. Phys.*, t. 54, 1929, p. 277; J. DORFMANN et I. KIKOIN, *Zs. f. Phys.*, t. 54, 1929, p. 289.
20. R. H. FOWLER et P. KAPITZA, *Proc. Roy. Soc.*, (A), t. 124, 1929, p. 1.
21. W. HEITLER, *Zs. f. Phys.*, t. 47, 1928, p. 835.
22. J. BECQUEREL et W. J. DE HAAS, *Zs. f. Phys.*, t. 52, 1929, p. 342 et 678.
23. H. A. KRAMERS, *Amst. Proc.*, t. 32, 1929, p. 1176; H. A. KRAMERS et J. BECQUEREL, *Amst. Proc.*, t. 32, 1929, p. 1190; H. A. KRAMERS et J. BECQUEREL et W. J. DE HAAS, *Amst. Proc.*, t. 32, 1929, p. 1206.
24. R. LADENBURG, *Zs. f. Phys.*, t. 34, 1925, p. 898; t. 46, 1927, p. 168.
25. J. FRENKEL, *Zs. f. Phys.*, t. 36, 1925, p. 216; C. G. DARWIN, *Proc. Roy. Soc.*, (A), t. 112, 1926, p. 314.
26. L. ROSENFELD, *Zs. f. Phys.*, t. 57, 1929, p. 835.
27. R. MINKOWSKI, *Naturwissenschaften*, t. 17, 1929, p. 567.
28. J. BECQUEREL, *Zs. f. Phys.*, t. 58, 1929, p. 205.
29. H. BETHE, *Ann. d. Phys.*, t. 3, 1929, p. 133.
30. H. BETHE, *Zs. f. Phys.*, t. 60, 1930, p. 218.
31. R. BECKER, *Zs. f. Phys.*, t. 62, 1930, p. 253.
32. L. BRILLOUIN, *Comptes rendus, Acad. Sci. (Paris)*, t. 184, 1927, p. 82; *Proc. Nat. Ac.*, t. 14, 1928, p. 775.
33. N. F. MOTT, *Proc. Roy. Soc.*, t. 124, 1929, p. 425.
34. F. KNAUER, *Zs. f. Phys.*, t. 59, 1930, p. 807.
35. C. G. DARWIN, *Proc. Roy. Soc.*, (A), t. 118, 1928, p. 654.
36. W. GORDON, *Zs. f. Phys.*, t. 50, 1928, p. 630.
37. W. GORDON, *Zs. f. Phys.*, t. 48, 1928, p. 11.
38. E. FUES et H. HELLMANN, *Phys. Zs.*, t. 31, 1930, p. 465.
39. A. LANDÉ, *Naturwissenschaften*, t. 17, 1929, p. 634.
40. C. T. CHASE, *Phys. Rev.*, t. 34, 1929, p. 1069.
41. E. RUPP, *Naturw.*, t. 18, 1930, p. 207; *Zs. f. Phys.*, t. 61, 1930, p. 158.
42. N. F. MOTT, *Proc. Roy. Soc.*, (A), t. 125, 1929, p. 222.
43. O. KLEIN, *Zs. f. Phys.*, t. 53, 1929, p. 157.
44. P. A. M. DIRAC, *Proc. Roy. Soc.*, (A), t. 126, 1930, p. 360.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. PAULI.

PREMIÈRE PARTIE.

PARAMAGNÉTISME DES ÉLECTRONS LIBRES.

M. DARWIN. — A première vue il m'avait semblé que les résultats exposés par M. Pauli étaient inadmissibles, parce qu'il paraît négliger l'influence compensatrice des parois, influence reconnue comme essentielle par Bohr. Il serait utile de traiter complètement un problème avec un mur rigide, où l'on puisse calculer toutes les fonctions propres. Je suis arrivé facilement à confirmer les résultats de Pauli de la façon suivante. Au lieu de considérer une paroi enfermant des électrons dans un volume fini, on suppose des électrons libres dans un champ électrostatique à symétrie cylindrique, l'énergie valant $\frac{1}{2} Kr^2$ ($r^2 = x^2 + y^2$, $K > 0$). Si l'on ajoute un champ magnétique H , parallèle à l'axe, on trouve pour les niveaux d'énergie

$$W_{m,n} = h\omega [m + b(2n + |m| + 1)]$$

$$\left(\omega = \frac{eH}{2m_0c}, b = \sqrt{1 + \frac{K}{m_0\omega^2}} \right),$$

K étant aussi petit qu'on veut; b est très légèrement supérieur à l'unité; m et n sont des nombres quantiques, le premier correspondant au mouvement de rotation autour de l'axe, le second au mouvement radial. Les trajectoires pour $m < 0$ et $m > 0$ diffèrent profondément; dans le dernier cas les électrons décrivent des courbes entourant l'origine, tandis que dans le premier cas ils suivent une trajectoire en spirale, s'éloignant de l'origine sans tourner autour de celle-ci. De la somme statistique

$$S = \sum_n \sum_m e^{-\frac{W_{n,m}}{kT}}$$

on déduit, en tenant compte de ce que b dépend de H , que la

valeur moyenne du moment magnétique dû à un électron est bien celle trouvée par M. Pauli. En somme, le courant électrique disparaît pour $K = 0$, comme cela doit être, mais il y a toujours une légère anisotropie et celle-ci suffit pour expliquer le champ ⁽¹⁾.

M. DIRAC. — J'ai une objection à faire au travail de Landau. Je n'ai pas compris comment l'énergie d'un électron est définie dans un champ magnétique. M. Pauli, dans son rapport, a employé l'expression $\frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2)$ comme hamiltonien. Mais toute expression qui diffère de celle-ci par une quantité indépendante des coordonnées et des quantités de mouvement, mais peut dépendre du champ magnétique, donnerait les mêmes équations de mouvement. On pourrait prendre, par exemple,

$$\frac{1}{2}m(\dot{x} + i\dot{y})(\dot{x} - i\dot{y}),$$

qui diffère de l'hamiltonien précédent par la quantité

$$-\frac{1}{2}im(\dot{x}\dot{y} - \dot{y}\dot{x}) = \frac{eh}{4\pi mc}H.$$

Un pareil changement dans l'énergie donnerait une différence dans le diamagnétisme calculé par la méthode de Landau et Pauli.

L'espace est isotrope par rapport à toutes les directions perpendiculaires au champ; ainsi il ne peut y avoir un courant résultant en chaque point. Le courant superficiel des électrons réfléchis à la surface doit jouer un rôle essentiel.

M. PAULI. — Il est évident que la seule condition de la validité des équations de mouvement canoniques pour chaque valeur déterminée de l'intensité du champ ne détermine pas sans ambiguïté la fonction d'Hamilton; il reste dans celle-ci une fonction additive du champ, qui ne peut pas contenir les coordonnées ni les impulsions, et cette fonction est encore indéterminée. Mais l'indétermination disparaît lorsqu'on exige que la fonction

⁽¹⁾ Cela a été publié depuis le dernier Conseil de Physique Solvay; voir *Camb. Phil. Soc. Proc.*, t. 27, 1931, p. 86. (Note ajoutée aux épreuves.)

hamiltonienne soit encore valable dans les cas où le champ extérieur est modifié adiabatiquement. Il faut, en particulier, que dans toutes les applications thermodynamiques l'expression employée pour l'énergie satisfasse à la condition $dE = - \mathfrak{M} dH$ pour une variation dH de l'intensité H du champ; \mathfrak{M} représentant le moment magnétique du système; et cette relation doit encore subsister lorsque l'on considère un seul état stationnaire du système et qu'on entend par dE la variation de sa valeur propre de l'énergie pour une variation dH , par \mathfrak{M} son moment magnétique moyen, c'est-à-dire l'élément diagonal de la matrice de ce moment dans l'état stationnaire considéré. On peut démontrer que le quotient différentiel $\frac{dE}{dH}$ de la valeur propre de l'énergie dans un état déterminé est égal à l'élément diagonal de la matrice de $\left[\frac{\partial E(p, q, H)}{\partial H} \right]_{p, q}$ où l'on doit se figurer l'énergie $E(p, q, H)$ (fonction hamiltonienne) comme une fonction des coordonnées du lieu et de l'impulsion ainsi que de l'intensité du champ; lors de la différentiation les coordonnées restent constantes. La validité de la relation $dE = - \mathfrak{M} dH$ pour la forme ordinaire de la fonction hamiltonienne est donc ramenée à ceci, que pour cette forme en coordonnées cartésiennes on a immédiatement les relations

$$\left[\frac{\partial E(p, q, H)}{\partial H_{xy}} \right]_{p, q} = - \mathfrak{M}_{xy}, \dots$$

Or, pour la forme que M. Dirac vient de donner à la fonction hamiltonienne, ces relations n'existeraient pas et il n'est donc pas étonnant que de cette manière on arriverait à des résultats thermodynamiquement inexacts.

M. STERN demande si l'on peut expliquer intuitivement l'influence des parois sur le paramagnétisme des électrons libres. Quelle est l'importance de la paroi dans la théorie classique et dans les nouvelles théories? Il voudrait voir préciser la différence entre la théorie classique et la théorie des quanta.

M. PAULI. — Il n'est pas question d'une contradiction entre la théorie classique et la théorie des quanta en ce qui concerne

l'influence des parois. Seulement, cette influence se comprend méthodiquement plus aisément quand, comme le fait Landau, on calcule d'abord directement l'énergie libre au moyen de la somme d'état et qu'on détermine ensuite le moment magnétique par différentiation par rapport à l'intensité du champ.

M. DEBYE demande un renseignement au sujet des dimensions de la boîte.

M. PAULI. — Comme dimensions de la boîte dans le métal vrai, il faut prendre le parcours libre des électrons. On sait que dans la relation entre la résistance électrique et le champ magnétique, le passage de la loi quadratique à la loi linéaire se produit pour une intensité de champ telle que le moyen rayon de courbure des orbites des électrons dans le champ devienne comparable au libre parcours. On doit s'attendre à ce que dans le même domaine de champ magnétiques il se produise des anomalies de la susceptibilité magnétique. On n'est malheureusement pas encore parvenu à faire le calcul théorique de la susceptibilité dans le cas de champs faibles.

M. KAPITZA désire faire deux remarques :

1° Si nous examinons les données expérimentales relatives à la susceptibilité magnétique d'un grand nombre de métaux, surtout des métaux du premier groupe du système périodique, nous voyons que les données fournies par divers expérimentateurs s'écartent considérablement les unes des autres, beaucoup plus que ne le permettent les erreurs expérimentales. Cela fait supposer que les écarts sont dus probablement à la présence, en quantités variables, d'impuretés chimiques et physiques dans les métaux employés par les différents chercheurs, ce qui a eu, sans doute, une grande influence sur les propriétés magnétiques des métaux. Nous savons que les impuretés et l'état physique affectent aussi très fort les phénomènes galvaniques et galvanomagnétiques, et cela nous fait supposer qu'il y a un mécanisme commun aux deux phénomènes. D'autre part, conformément à l'image théorique que nous avons donnée récemment pour ces

phénomènes, les phénomènes magnétiques ne s'expliquent que par des électrons liés se mouvant en orbites, et la conductibilité par des électrons libres. Il est assez difficile de concevoir comment les impuretés et les imperfections physiques peuvent affecter à un degré assez considérable les électrons liés, et cela fait songer à la possibilité d'une explication plus probable des phénomènes magnétiques par des électrons libres. A ce point de vue la nouvelle théorie de Landau, dans laquelle les électrons libres contribuent au magnétisme de la substance, nous donne de grands espoirs de voir expliquer tous ces phénomènes par une image commune.

2^o Nous avons étudié le diamagnétisme du bismuth et nous avons trouvé qu'il varie linéairement avec le champ jusqu'à 300 000 gauss à la température ordinaire. D'autre part, la magnétostriction le long de l'axe est proportionnelle au carré du champ magnétique à la température ordinaire et à celle de l'air liquide. Perpendiculairement à l'axe, où la magnétostriction est négative, la loi du carré est encore valable à température ordinaire, mais à celle de l'air liquide la loi du carré cesse d'être vérifiée et la contraction paraît atteindre une valeur de saturation. Comme dans la théorie générale de la magnétostriction telle que la donne Helmholtz la magnétostriction est proportionnelle au changement de la susceptibilité avec la déformation, on peut supposer qu'aux basses températures et dans des champs intenses la susceptibilité n'est plus constante, mais devient une fonction du champ. Cela rend désirables de nouvelles expériences sur les propriétés magnétiques du bismuth à basse température et dans des champs intenses, pour voir si l'écart à la loi du carré peut s'expliquer par un changement semblable dans la constante diamagnétique.

M. COTTON rappelle que Pierre Curie avait trouvé que le diamagnétisme du bismuth subit une diminution brusque et considérable lors de la fusion. Or ce changement d'état ne doit pas modifier tellement le nombre des électrons libres.

M. DORFMAN. — Il y a de forts arguments à invoquer en faveur de l'idée d'Ehrenfest. En particulier, l'étude des alliages Cu Zn, Cu Sn. On observe un maximum du diamagnétisme pour des

combinaisons définies comme Cu_5Zn_8 et ces maxima subsistent lors de la fusion. L'explication est probablement la même pour le graphite.

M. PAULI. — Peut-être la théorie est-elle plus compliquée pour les alliages. Il pose deux questions à M. Kapitza : 1° A-t-on observé des anomalies de susceptibilité pour d'autres métaux que le bismuth ? 2° La susceptibilité augmente-t-elle ou diminue-t-elle dans les champs intenses ?

M. KAPITZA. — On n'a pas fait jusqu'ici de mesures directes de l'anomalie de la susceptibilité diamagnétique du bismuth ; elle est simplement supposée comme explication naturelle de la magnétostriction anormale dans un sens perpendiculaire à l'axe trigonal dans le bismuth.

La magnétostriction n'a pas été étudiée jusqu'à présent avec autant de soin dans d'autres substances que dans le bismuth, mais nous l'avons trouvée dans le graphite et dans l'antimoine. Il est donc impossible de dire si un phénomène semblable existe oui ou non dans d'autres métaux. Il faut remarquer que dans le système périodique, l'étain, le graphite, l'antimoine, l'arsenic et le bismuth ont des propriétés tout à fait exceptionnelles. La plupart de ces substances se présentent en deux modifications, l'une métallique à symétrie basse, l'autre non métallique à symétrie plus élevée. Pour l'étain la modification non métallique est l'étain gris, pour le graphite c'est le diamant, pour l'arsenic et l'antimoine on connaît une forme non métallique jaune, cubique ; une modification correspondante n'a pas encore été découverte jusqu'à présent pour le bismuth. Tout cela fait supposer que dans ces métaux, lorsqu'ils sont à l'état solide, les atomes peuvent être liés de deux façons différentes, par des liaisons que nous pouvons appeler l'une métallique, l'autre non métallique. Même dans l'état métallique nous pouvons admettre, vu le faible degré de symétrie, un mélange des deux espèces de liaisons, et ceci peut rendre compte des propriétés magnétiques et galvanomagnétiques particulières de ce groupe de métaux.

M. PAULI. — La magnétostriction est liée à une dépendance de la susceptibilité de la densité.

M. DEBYE. — Quelle est l'analogie entre le bismuth et le graphite ?

M. DORFMAN. — Ce sont des conducteurs faibles et ils présentent une très forte anisotropie.

M. DEBYE. — Pourquoi le graphite est-il conducteur ?

M. DORFMAN. — Dans le graphite le diamagnétisme est anisotrope et particulièrement grand quand le champ est perpendiculaire aux couches qui seraient des espèces de molécules.

ÉLECTRONS LIÉS. FERROMAGNÉTISME.

M. HEISENBERG ⁽¹⁾. — Dans divers cristaux, la pyrrhotine par exemple, on observe que pour des intensités convenables du champ l'aimantation dans la direction de l'axe hexagonal est beaucoup plus faible que perpendiculairement à cette direction. Ce fait expérimental semble être immédiatement en contradiction avec la forme quantique de la théorie de Weiss; car les forces d'échange ne donnent pas de direction au spin et ce ne sont que les actions mutuelles magnétiques du spin, mille fois plus faibles que les actions d'échange, qui donnent lieu à l'anisotropie de l'aimantation.

Mais cette contradiction n'est qu'apparente; en effet, l'anisotropie en question ne se manifeste que dans des champs extérieurs relativement faibles (jusqu'à 10^4 gauss), c'est-à-dire dans des champs qui sont précisément comparables aux actions réciproques magnétiques du spin, dont je viens de parler. Il en résulte que l'anisotropie s'explique qualitativement et quantitativement par les actions de spin. MM. Bloch et Gentile à Leipzig ont étudié cela de plus près. Ils ont trouvé que dans beaucoup de cas, par exemple dans un monocristal de cobalt, la véritable contribution

(1) L'exposé suivant a été rédigé en mai 1931, donc après la réunion du Conseil; à ce moment les idées de l'orateur n'étaient pas encore tout à fait claires. Dans l'intérêt même de la question, des travaux ont été cités (e. a. celui de Bloch-Gentile) qui ne furent publiés qu'après la réunion.

pour l'explication du matériel expérimental des décompositions de quelques cm^{-1} sont partout suffisantes.

Aux interactions magnétiques dont il vient d'être question et dans lesquelles intervient le spin des électrons sont liés tous les effets secondaires (hystérésis, magnétostriction, etc.), et je crois qu'une étude théorique précise des actions du spin conduirait à la compréhension de tous les fins processus « techniques » d'aimantation. En tout cas, il semble jusqu'ici que la théorie de Weiss constitue partout une base suffisante, même pour la déduction de ces effets secondaires.

M. WEISS. — Si l'on définit le point de Curie comme la température de l'apparition de l'aimantation spontanée, il n'y a qu'un point de Curie θ_x . Il est donné par la relation

$$C n_x = \theta_x,$$

où n_x est le coefficient du champ moléculaire dans la direction de facile aimantation. Dès que la température descend au-dessous de θ_x , l'aimantation spontanée s'installe dans cette direction.

Dans un champ nul Oy est pour l'aimantation spontanée une position d'équilibre instable. A l'ensemble de ces aimantations instables correspondrait en effet un point de Curie différent, donné par $C n_y = \theta_y$. Mais dans un champ nul, il est inaccessible à l'observation.

Par contre, les deux points de Curie θ_x et θ_y pourraient être déterminés l'un et l'autre par l'aimantation paramagnétique au-dessus de ces points. Malheureusement, dans le cas de la pyrrhotine, l'aimantation paramagnétique n'a pas l'allure régulière :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}.$$

On trouve au contraire un paramagnétisme faible pour lequel $\chi = 25 \cdot 10^{-6}$ est indépendant de la température entre le point de Curie, situé à 320°C ., et 400°C . et indépendant de la direction du champ par rapport à la substance (1). Cette propriété peut

(1) P. WEISS et G. FOËX, *Journ. de Phys.*, 5^e série, t. 4, 1911, p. 751,

être mise en rapport avec un changement d'état réversible que Ziegler (*Thèse, Zurich, 1915*) a reconnu à une chute brusque de l'aimantation spontanée à une petite distance au-dessous du point de Curie.

On ne connaît donc pas la constante de Curie ni, par conséquent, la constante n_c du champ moléculaire.

Mais les propriétés magnétocristallines au-dessous du point de Curie donnent la différence des champs moléculaires dans les directions Ox , Oy et Oz . On a, à la température ordinaire, pour la différence entre les champs moléculaires dans les deux directions principales situées dans le plan magnétique 7250 gauss et pour la différence entre le champ moléculaire dans la direction de facile aimantation Ox et la direction de très difficile aimantation Oz 175 000 gauss.

Si l'on admettait que le champ moléculaire est du même ordre que dans les métaux et la magnétite, soit 10^7 gauss, il s'ensuivrait que $\theta_x - \theta_y$ est environ d'un demi-degré et $\theta_x - \theta_z$ d'une dizaine de degrés.

M. DARWIN donne des détails sur un travail de Powell ⁽¹⁾ sur le magnétisme des cristaux. La difficulté du travail antérieur de Mahajani [*Roy. Soc. Phil. Trans.*, (A), t. 228, p. 63] provenait de ce qu'il avait besoin de quadrupôles pour expliquer l'énergie magnétique de cristaux cubiques; il avait attribué cette énergie aux orbites électroniques, mais cela devint impossible dès qu'on eut reconnu que le magnétisme doit être attribué au spin. Powell admet l'existence d'un « champ cristallin », dont il ne spécifie pas l'origine au début, et qui possède la symétrie du cristal. En faisant la moyenne sur les directions équivalentes dans le cristal, il trouve que pour les cristaux cubiques aussi bien que non cubiques une force de ce type est susceptible d'expliquer toutes les différences de direction entre la force magnétique et l'aimantation. La grandeur de la force est d'environ 10^6 gauss et elle peut être attribuée à l'interaction entre spins et orbites; cela est vérifié par une évaluation de la grandeur de la force donnée par la séparation en multiplets des spectres atomiques.

(1) Publié depuis (*Roy. Soc. Proc.*, vol. 130, p. 167).

M. DORFMAN. — L'hypothèse du champ moléculaire conduit à l'hypothèse d'une aimantation spontanée. Pour expliquer les propriétés ferromagnétiques aux basses températures, il faut admettre qu'une aimantation spontanée très proche de la saturation existe dans la substance. Si la substance ne possède pas d'aimantation rémanente en l'absence d'un champ extérieur, l'aimantation spontanée est inobservable. On est conduit à supposer (comme M. Weiss l'a fait) que, dans un corps polycristallin, l'aimantation spontanée a une direction différente dans les différents cristaux, de façon que le moment résultant est nul. Mais lorsqu'on passe aux monocristaux (du fer, par exemple), on observe de même une aimantation rémanente nulle ou presque nulle.

Il nous reste donc l'alternative suivante : ou bien l'aimantation spontanée n'existe pas, ou bien l'aimantation spontanée est inobservable, parce qu'elle est dirigée différemment dans les domaines différents d'un *monocristal*.

La première conclusion serait un argument grave contre la théorie du champ moléculaire qui s'est si bien vérifié dans tant de cas. On devrait, peut-être, considérer alors les corps ferromagnétiques comme des paramagnétiques moins « durs » ; on devrait alors en conclure que les ferromagnétiques sont caractérisés par l'absence des forces qui s'opposent à l'orientation des aimants dans des corps paramagnétiques. Donc, si la *première* supposition était valable, nos idées concernant le ferromagnétisme devraient être modifiées profondément. Mais si l'on considère en détail les *actions mutuelles* qui existent *entre les domaines élémentaires*, on remarque que la *seconde supposition est une conclusion tout à fait nécessaire de l'existence de l'aimantation spontanée*. M. Frenkel et moi, nous avons essayé d'ébaucher une théorie (très grossière d'ailleurs) de ces phénomènes, qui montre qu'il n'est nulle part nécessaire d'abandonner l'idée du champ moléculaire.

Deux sortes de forces agitent sur les aimants élémentaires : 1^o les forces quasi magnétiques du champ moléculaire, provenant de l'effet d'échange et 2^o les forces purement magnétiques. Tandis que les forces quasi magnétiques tendent à mettre les spins en parallèle, les forces magnétiques tendent à mettre les aimants

de façon à compenser leurs moments. Si les forces quasi magnétiques n'existaient pas, les aimants élémentaires se composeraient de la façon comme Born l'a admis pour les dipôles électriques de H Cl dans un cristal. Tandis que les forces quasi magnétiques s'annulent presque complètement à des distances de quelques atomes, les forces magnétiques diminuent lentement. Un domaine élémentaire agit sur un autre domaine avec des forces magnétiques, comme un aimant sur un autre, tandis que les forces quasi magnétiques d'un domaine ne se manifestent que dans la couche superficielle de l'autre. Pour des domaines suffisamment grands les forces mutuelles quasi magnétiques ne jouent plus de rôle dans leur orientation mutuelle; au contraire, les forces magnétiques dominent. Ainsi, une saturation des aimants élémentaires dans un domaine quelconque et en même temps une orientation à compensation des domaines entre eux en résultent. Si le corps ferromagnétique est très petit, il ne peut guère se partager en domaines élémentaires, car à petite distance les forces quasi magnétiques prédominent. Ainsi les particules très petites (d'ordre de grandeur de 10^{-4} mm) doivent être aimantées toujours. D'autre part ce sont les dimensions du domaine minimum, ce qui s'accorde assez bien avec les données expérimentales de l'effet Barkhausen (Bozorth). Mais le calcul conduit à un paradoxe; la grandeur des domaines élémentaires semble dépendre des dimensions du corps lui-même. On sait que ce paradoxe existe aussi dans la théorie des chaleurs spécifiques de Debye, dans le calcul des longueurs d'ondes élastiques.

M. Becker, dans un Mémoire récent, a abordé la même question que M. Frenkel et moi, mais d'une autre façon. Il montre qu'un réseau cristallin déformé donne naissance à une aimantation rémanente dans une direction privilégiée. Il en conclut que les cristaux étudiés par M. Gerlach et d'autres ne manifestaient pas d'hystérèse, grâce à ce qu'ils étaient « gâtés », cela veut dire déformés différemment dans les différents domaines, de sorte que les aimantations spontanées ou rémanentes s'annulaient. Il me semble que la théorie de M. Becker doit être adoptée pour les échantillons réellement déformés de cette façon, mais elle n'est pas nécessaire du tout pour expliquer le manque d'hystérèse dans les monocristaux bien développés et bien recuits.

Ainsi la théorie de M. Becker et celle de M. Frenkel et moi-même se complètent l'une l'autre, en donnant en somme une représentation générale du complexe du phénomène de l'hystérèse et de la courbe de l'aimantation en général. M. Becker ignore l'action mutuelle des domaines élémentaires. Il est bien difficile de la calculer rigoureusement, mais elle doit jouer un rôle très important dans le comportement macroscopique d'un bon monocristal. En effet, il est bien possible que dans tous les calculs basés sur les forces purement magnétiques entre les aimants élémentaires, calculs effectués par MM. Honda, Okubo, Akulov, Würfshmidt et Mahajani, ainsi que dans les idées développées par M. Forrer, « l'aimant élémentaire » doit être remplacé par « le domaine élémentaire ». Et c'est sans doute grâce à l'existence réelle des forces magnétiques entre les domaines que ces calculs ont donné des résultats représentant assez bien les phénomènes macroscopiques, réellement observés.

M. HEISENBERG. — Le travail que M. Dorfman a fait en collaboration avec M. Frenkel a certainement une grande valeur, mais à mon avis il traite le problème des domaines élémentaires d'une façon un peu trop simple. Je pense que la forme des domaines élémentaires (formation de chaînes !) doit être étudiée de plus près; on devra, en outre, considérer les effets des impuretés chimiques et les effets analogues dans le cristal.

M. DORFMAN. — On a étudié chez nous le sel de Seignette qui semble être un analogue électrique aux ferromagnétiques, possédant une polarisation (orientation) spontanée. Dans les cristaux très purs, pas déformés, il n'y a pas d'hystérèse électrique. Le moment total est nul dans le champ nul. Quand on soumet le cristal à une déformation, l'hystérèse apparaît.

M. KAPITZA rappelle à ce propos des expériences faites autrefois sur des amalgames de fer.

M. DEBYE. — Cet amalgame existe-t-il réellement à l'état de véritable solution ?

M. DORFMAN. — C'est une solution colloïdale de fer.

M. WEISS. — De ce qu'un modèle donne pour un certain champ diverses positions d'équilibre stable et que ce modèle permette de calculer quel champ il faut faire agir pour franchir le seuil de l'une à l'autre de ces positions, il ne s'ensuit pas que l'on obtienne ainsi le champ coercitif donné par l'expérience.

Avec le modèle qui représente bien les propriétés réversibles de l'aimantation de la pyrrhotine dans le plan magnétique on trouve pour le champ négatif nécessaire pour renverser bout pour bout l'aimantation située dans la direction de facile aimantation plusieurs milliers de gauss alors que les champs coercitifs observés sont, suivant les échantillons, de 15 gauss, 30 gauss, etc. La fragilité vraie de l'équilibre est beaucoup plus grande que celle qui dérive du mécanisme qui rend compte de la partie réversible du phénomène.

M. LANGEVIN. — Les calculs de Dorfman et Frenkel permettent-ils d'évaluer la grandeur des domaines élémentaires d'aimantation ?

M. DORFMAN. — La grandeur du domaine élémentaire paraît varier d'un échantillon de fer à un autre. Les résultats sont très variables et peu satisfaisants; ils vont de 10^{-1} jusqu'à des valeurs très grandes.

M. BAUER. — Est-ce que le domaine élémentaire est quelque chose de fixe dans l'espace, ou bien varie-t-il statistiquement avec le temps ?

M. DORFMAN. — Je pense qu'il doit varier avec le temps.

M. KRAMERS. — Connaît-on la relation entre la température et les phénomènes d'aimantation dans les différentes directions ? Quel est le coefficient de température des champs de Weiss dans la pyrrhotine ?

M. WEISS. — Le coefficient du champ structural dans la direction de difficile aimantation du plan magnétique est la différence des coefficients du champ moléculaire dans les directions de

facile et de difficile aimantation. Il est indépendant de la température (1).

M. BRILLOUIN. — Je voudrais dire quelques mots d'une étude que j'ai faite récemment sur les électrons dans les métaux (2), étude dont les résultats peuvent avoir des applications importantes au problème du magnétisme.

Considérons un réseau cubique, de maille d , et supposons que les inégalités du potentiel soient faibles; le potentiel électrique $P(x, y, z)$ sera une fonction triplement périodique (période d) des coordonnées. A travers ce réseau se meuvent des électrons libres, et nous voulons former l'onde ψ de Louis de Broglie qui leur correspond. Nous procéderons par approximations successives (3) en partant des ondes

$$(1) \quad \psi = A_0 e^{-2\pi i(a_1x + b_1y + c_1z)} \quad (A_0 \text{ constant})$$

relatives au cas où le potentiel est constant

Il se produit alors une anomalie de dégénérescence (qui se résout par la méthode de Schrödinger), lorsque deux ondes a, b, c et a_1, b_1, c_1 peuvent être couplées entre elles; ceci a lieu si l'on a les conditions

$$(2) \quad \begin{cases} a_1 - a + \frac{\alpha}{d} = 0, & b_1 - b + \frac{\beta}{d} = 0, & c_1 - c + \frac{\gamma}{d} = 0 \\ (\alpha, \beta, \gamma \text{ entiers}), \end{cases}$$

en même temps qu'une faible différence d'énergie entre les ondes

$$(3) \quad E = \frac{h^2}{2m} (a^2 + b^2 + c^2) = E_1 + \varepsilon, \quad E_1 = \frac{h^2}{2m} (a_1^2 + b_1^2 + c_1^2).$$

Prenons les valeurs (2) des a_1 et portons-les dans (3), nous

(1) Rapport Weiss.

(2) L. BRILLOUIN, *C. R. Acad. Sc.*, t. 191, 1930, p. 198 et 292; *Journal de Physique*, 7^e série, t. 1, 1930, p. 377.

(3) R. PEIERLS, *Ann. der Physik*, t. 4, 1930, p. 124. Cet auteur a noté l'existence d'anomalies et la manière de les résoudre, mais il n'a pas vu le sens physique des conditions (2) et (3), ni leur relation avec les réflexions de Bragg.

trouvons

$$(4) \quad \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}{d^2} - \frac{2}{d}(a\alpha + b\beta + c\gamma) = \frac{2m\varepsilon}{h^2}.$$

Les trois nombres entiers α , β , γ définissent un système de plans réticulaires dont l'équidistance est

$$(5) \quad \delta = \frac{d}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}}.$$

Nos ondes ont, d'autre part, une longueur d'onde

$$(6) \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}}.$$

Faisons $\varepsilon = 0$ dans la relation (4), et nous obtenons

$$(7) \quad \lambda - 2\delta \cos \theta = 0,$$

où θ est l'angle des vecteurs (abc) et $(\alpha\beta\gamma)$ normaux aux plans d'onde et aux plans réticulaires; la condition (7) n'est autre que la fameuse *condition de Bragg*.

En résolvant ce cas de dégénérescence suivant la méthode de Peierls, on trouve une discontinuité de l'énergie; c'est dire qu'une certaine bande étroite d'énergie ne peut se présenter parmi les ondes se propageant dans le cristal; si une onde tombe, de l'extérieur, sur le cristal, et possède cette énergie (ou fréquence), elle ne pourra pénétrer et sera réfléchié totalement; c'est la réflexion sélective de Bragg, observée pour les électrons par Davisson et Germer.

Ces résultats généralisent pour le réseau à trois dimensions ceux que j'avais obtenus pour un réseau à une dimension ⁽¹⁾. où l'équation d'onde est du type de Mathieu.

Quelles sont toutes les ondes présentant ce type d'anomalies? Considérons des axes rectangulaires a , b , c ; l'espace ainsi obtenu est l'*extension en moments*, car a représente $\frac{p_x}{h}$; dans cet espace, traçons le réseau réciproque du réseau cubique; c'est un nouveau réseau cubique, dont les points P ont les coordonnées $\frac{x}{d}$, $\frac{\beta}{d}$, $\frac{\gamma}{d}$

⁽¹⁾ *Statistiques quantiques*, Chap. VIII, § 7, p. 258 (Presses Universitaires, Paris, 1930); *Quantenstatistik*, Kap. VIII (J. Springer, Berlin, 1931).

(α , β , γ entiers). Chacun des vecteurs OP joignant l'origine à un point (α , β , γ) représente la normale à un système de plans réticulaires, et sa longueur est $\frac{1}{\delta}$.

Une onde (abc) pourra donner une anomalie (éq. 7) si le point abc se trouve sur un plan normal au milieu d'un des vecteurs OP. Ces plans d'anomalie sont donc parallèles aux plans réticulaires, et d'équidistance $\frac{1}{\delta}$; l'origine est à mi-distance entre deux plans parallèles.

Lorsqu'on trace ces divers plans, on s'aperçoit qu'ils définissent une suite de polyèdres centrés sur l'origine et dont le volume intérieur est $\frac{p}{d^3}$, p entier; le volume contenu entre deux polyèdres consécutifs est $\frac{1}{d^3}$ et représente une zone d'extension en moments.

Ces zones polyédriques assez compliquées viennent remplacer les segments entiers obtenus pour le réseau à 1 dimension. Les zones un peu éloignées du centre ont une forme à peu près sphérique, et une faible épaisseur. Écrivons que le volume intérieur au $p^{\text{ième}}$ polyèdre est $\frac{p}{d^3}$, nous obtenons

$$(8) \quad \frac{4}{3} \pi \rho^3 = \frac{p}{d^3}, \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\rho} = d \left(\frac{4\pi}{3p} \right)^{\frac{1}{3}},$$

ce qui nous donne le rayon moyen ρ et la longueur d'onde moyenne λ pour la $p^{\text{ième}}$ zone. Chaque zone est comprise entre deux surfaces polyédriques assez complexes, possédant certaines arêtes et sommets communs, de sorte que la zone se subdivise en un certain nombre de sous-sections; sur la surface polyédrique qui sépare une zone de la suivante, l'énergie subit une discontinuité.

Les remarques précédentes permettent d'établir un classement des ondes de de Broglie correspondant aux électrons dans les métaux. Reprenons un réseau cubique, de maille d , composé d'ions positifs entre lesquels se meuvent des électrons; aussi bien pour les électrons liés que pour ceux qui sont libres, les ondes de L. de Broglie sont du type suivant ⁽¹⁾ :

$$(9) \quad \Psi(x, y, z) = A(x, y, z) e^{-2\pi i(a_x x + b_y y + c_z z)},$$

(1) WITTMER et ROSENFELD, *Zts. f. Phys.*, t. 48, 1938, p. 530; F. BLOCH,

où A est une fonction périodique (de période d) en x , y et z . Il y a alors indétermination dans le choix des coefficients a , b , c , car on peut aussi bien écrire

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Psi = A'(x, y, z) e^{-2\pi i(a'x + b'y + c'z)}, \\ a' = a + \frac{l}{d}, \quad b' = b + \frac{m}{d}, \quad c' = c + \frac{n}{d}, \\ A'(x, y, z) = A(x, y, z) e^{\frac{2\pi i}{d}(lx + my + nz)}, \end{array} \right.$$

où l , m , n sont trois entiers quelconques; la nouvelle fonction A' a la même périodicité que A ; nos coefficients a , b , c ne sont donc déterminés qu'au module $\frac{1}{d}$ près.

On peut pourtant fixer un *numérotage vrai* de ces ondes, en passant à la limite, et supposant que les inégalités de potentiel dans le réseau s'effacent et tendent vers zéro; l'onde (9) numérotée correctement est celle qui se réduit alors à la forme

$$(11) \quad \Psi = A_0 e^{-2\pi i(ax + by + cz)},$$

avec une amplitude A_0 constante, et donne une onde plane ordinaire de L. de Broglie. Le cas du potentiel peu variable, qui dessine à peine le réseau, est justement celui que j'examinais tout à l'heure (éq. 1 à 7); j'y retrouvais les conditions de Bragg, et notais qu'elles conduisent à diviser l'extension en moments ⁽¹⁾ (espace a , b , c) en zones concentriques, comprenant chacune un volume $\frac{1}{d^3}$.

Cette subdivision, une fois établie, se maintient sans modifications pour des champs périodiques d'intensité aussi grande que l'on veut; elle se retrouve, en particulier, pour le cas où les atomes sont assez loin les uns des autres, presque isolés, cas que nous allons examiner maintenant.

Prenons N atomes, et réunissons-les en un réseau cubique du type précédent, de volume $V = N d^3$; l'extension en moments

Zts. f. Phys., t. 32, 1928, p. 559; L. BRILLOUIN, *Les Statistiques quantiques*, Chap. VIII, p. 255 (Presses Universitaires, Paris, 1930); *Quantenstatistik*, Kap. VIII.

⁽¹⁾ La constante de Planck h étant prise pour unité de moment.

(a, b, c) se divisera en cellules ⁽¹⁾ de grandeur $\frac{1}{V}$, et dans chaque zone nous aurons N cellules, correspondant à N ondes stationnaires ψ du volume V .

Soit E_0 un niveau d'énergie de l'atome isolé; ce niveau se trouve reproduit N fois dans le réseau, et ce système N fois dégénéré se résout en N ondes d'énergies différentes ⁽²⁾; ces N ondes remplissent une des zones précédemment trouvées; chaque zone correspond à l'un des niveaux E_0 de l'atome isolé. Si l'atome possède (isolé) un électron de valence sur un niveau n , cet électron viendra, dans le réseau, se placer dans la $p^{\text{ième}}$ zone de longueur d'onde moyenne $\bar{\lambda}$

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} p = \sum_{m=1}^{m=n-1} m^3 = \frac{(n-1)n(2n-1)}{6} \approx \frac{n^3}{3}, \\ \bar{\lambda} = d \left(\frac{4\pi}{3p} \right)^{\frac{1}{3}} \approx \frac{2d}{n} \left(\frac{\pi}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \end{array} \right.$$

suivant la formule (8) de notre Note précédente.

Chaque zone peut, au moyen de transformation du type (10), être représentée dans la zone centrale

$$(13) \quad -\frac{1}{2d} < \alpha' < \frac{1}{2d}, \quad -\frac{1}{2d} < \beta' < \frac{1}{2d}, \quad -\frac{1}{2d} < \gamma' < \frac{1}{2d}.$$

Il faudra une transformation (10) particulière pour chaque sous-section de la zone; mais une fois ces transformations faites, on aura un puzzle remplissant exactement le cube (1); en reclassant ainsi les ondes, on leur fait correspondre des longueurs d'onde

(1) Les cellules d'extension en phase sont h^3 ; celles d'extension en moment $\frac{h^3}{V}$.

Mais nous mesurons les moments en unités h , ce qui nous donne $\frac{1}{V}$. Nous employons ici la méthode élémentaire, où l'on n'introduit pas le pivotement de l'électron dans la définition des ondes, ou des cellules correspondantes; on pourra alors placer 2 électrons sur chaque onde (ou cellule). Ceci explique l'absence du facteur usuel 2 dans la formule (12) dénombrant les divers niveaux de nombre quantique total m donné.

(2) F. BLOCH, *loc. cit.*, p. 561.

apparentes comprises entre ∞ et $2d$; on constate que l'énergie est toujours une fonction continue des nouveaux nombres a' , b' , c' .

Considérons la $p^{\text{ième}}$ zone, attribuée aux *électrons libres*; en la ramenant ainsi tout entière dans la première zone, nous obtenons pour les ondes un *numérotage apparent* a' b' c' , celui même que nous trouverions en négligeant le volume des ions et en les considérant comme des charges $+e$ ponctuelles. L'*hypothèse des électrons libres* consiste en ceci, qu'on admet pour l'énergie des ondes une expression

$$(14) \quad E = P_0 + \frac{h^2}{2m^*} (a'^2 + b'^2 + c'^2)$$

comme pour des électrons libres dans une enceinte à potentiel moyen P_0 .

Il s'agit ici d'un problème analogue à celui du numérotage des orbites externes d'un atome, où l'on distingue le nombre vrai de quanta n et le nombre apparent n^* qui figure dans la formule de Rydberg pour l'énergie. Dans la formule (14), la masse apparente m^* peut différer beaucoup de la masse vraie m_0 des électrons.

La masse m^* peut même être un coefficient négatif, l'énergie E , exprimée en fonction des a' b' c' réduits, est alors maxima pour $a' = b' = c' = 0$. Une telle masse apparente négative permet d'expliquer les effets Hall négatifs.

Au point de vue du magnétisme, on constate qu'avec une énergie du type (14) on obtient un paramagnétisme du type Pauli si la masse m^* est de l'ordre de grandeur de la masse vraie m_0 ; on trouve un paramagnétisme du type Curie si la masse m^* est grande, mais le point de Curie sera toujours obtenu pour une température négative ou nulle.

Pourquoi n'obtenons-nous pas le ferromagnétisme, avec point de Curie positif? La théorie ondulatoire, sous la forme où nous l'avons employée ici, tient compte de l'identité des électrons, donc des *phénomènes d'échange*, mais nous ne tenons pas compte de l'énergie potentielle réciproque des électrons, et c'est cette énergie réciproque qui peut seule donner les *intégrales d'échange positives*, que suppose la théorie de Heisenberg ou Bloch; cette omission doit donc nous empêcher de retrouver le ferromagnétisme.

M. KAPITZA. — Le changement de volume que nous pouvons nous attendre à trouver au point de Curie doit avoir des caractères semblables à ceux de l'anomalie de la chaleur spécifique dans les substances magnétiques. Si cette anomalie s'étend sur un intervalle de température considérable en dessous du point de Curie, on ne doit pas s'attendre à un changement brusque du volume au point de Curie, mais à une variation plus ou moins continue du coefficient de dilatation.

M. WEISS. — Il n'y a pas discontinuité du volume au point de Curie (*voir mon Rapport, p. 325 et suiv.*).

M. DARWIN résume un travail récent d'Akulov sur l'hystérésis et la magnétostriction.

M. HEISENBERG. — Ce travail d'Akulov me paraît inexact. En effet, l'auteur introduit explicitement l'hypothèse que la magnétostriction d'un cristal est *indépendante* de sa déformation élastique extérieure. Cette hypothèse est contredite aussi bien par l'expérience que par la théorie. Les résultats du travail d'Akulov se perdent dès qu'on abandonne l'hypothèse en question.

M. DORFMAN expose le rôle des électrons de la conductibilité dans le ferromagnétisme.

Nous savons d'après l'effet gyromagnétique que c'est le « spin » de l'électron qui joue le rôle de l'aimant élémentaire dans tous les ferromagnétiques connus à présent. D'autre part, toutes ces substances sont des conducteurs métalliques et possèdent deux sortes d'électrons, dont le spin pourrait participer aux phénomènes ferromagnétiques. Ce sont les électrons soi-disant « libres », qui transportent le courant électrique, et les électrons liés aux ions métalliques, circulant autour des atomes. On est tenté de poser la question : lequel de ces deux électrons joue le rôle de l'aimant élémentaire ? Il n'y a pas de moyen *a priori*, de répondre à cette question du point de vue théorique. M. Heisenberg ainsi que M. Bloch ont développé la théorie du ferromagnétisme en se basant sur des suppositions différentes concernant la nature des électrons-aimants élémentaires.

Nous avons essayé quelques méthodes pour aborder cette question :

1° *L'étude des propriétés thermo-électriques de la substance ferromagnétique au voisinage du point de Curie.* — On pourrait songer que l'étude de propriétés thermo-électriques, de l'effet Thomson par exemple, nous fournirait des données sur la grandeur et sur l'allure de la chaleur spécifique des électrons conducteurs en fonction de la température. Malheureusement, la théorie de W. Thomson des phénomènes thermo-électriques (sur la base

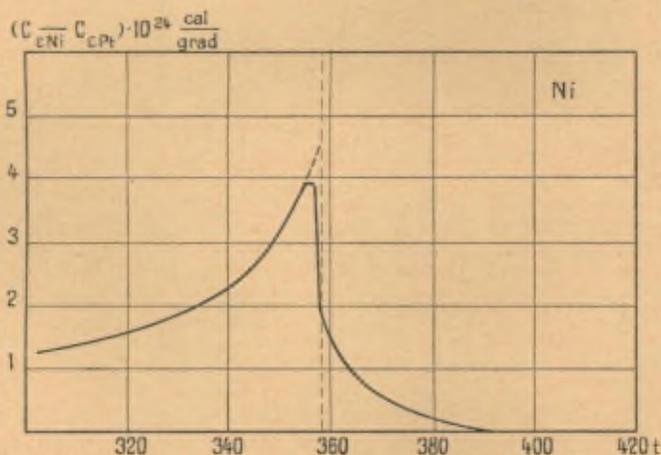


Fig. 1.

de laquelle cette idée est fondée) ne représente guère la réalité. Il nous manque encore une théorie satisfaisante. Malgré cette situation très pénible, nous avons essayé d'arriver au but en étudiant soigneusement la force thermo-électrique et en déduisant alors l'effet Thomson. Nos mesures assez délicates, dont une description complète est faite ailleurs ⁽¹⁾, nous ont conduit aux résultats suivants. Dans le Ni, comme dans le Fe, l'effet Thomson subit un accroissement rapide juste avant les points de Curie pour tomber ensuite. La marche de l'effet Thomson est représentée par la figure 1. Cette courbe rappelle par son allure la

⁽¹⁾ J. DORFMAN, R. JANUS, J. KIKOIN, *Zs. f. Phys.*, B. 54, H. 3-4, 1929, p. 277.

marche bien connue de la chaleur spécifique des ferromagnétiques (fig. 2). Si l'on adopte le point de vue de Thomson sur les phéno-

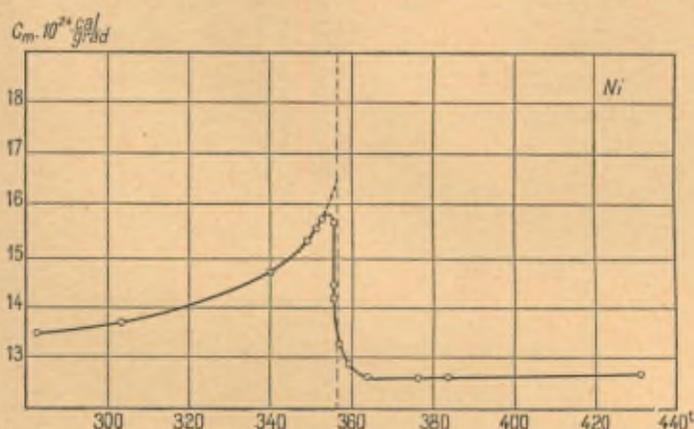


Fig. 2.

mènes de thermo-électricité et si l'on calcule la chute de ce qu'on appelle la « chaleur spécifique des électrons » au point de Curie d'après nos expériences, on obtient

$$\text{Ni } \Delta\sigma = -4,8 \cdot 10^{-24} \text{ cal/deg par électron.}$$

Le fer semble donner pour $\Delta\sigma$ une valeur du même ordre de grandeur ⁽¹⁾. En même temps les mesures calorimétriques de la chaleur spécifique du métal lui-même fournissent par exemple pour le Ni

$$\Delta C = +3,7 \cdot 10^{-24} \text{ cal/deg par atome.}$$

Il est intéressant de calculer la valeur théorique pour la chute de la chaleur spécifique.

Il faudrait évidemment calculer cette valeur à l'aide de la théorie de Heisenberg-Bloch, mais celle-ci ne peut encore nous fournir des données numériques.

Comme première approximation j'ai adopté la théorie de Debye-Rosanski-Weiss, c'est-à-dire que j'admets que les aimants

⁽¹⁾ Des mesures récentes ont donné pour le $\Delta\sigma$ du fer la valeur $-1,410^{-24}$ cal/deg par électron.

sont quantifiés et se placent parallèlement ou antiparallèlement au champ. On obtient ainsi :

$$\Delta C_{th} = + 5.10^{-24} \text{ cal/deg} \text{ par aimant élémentaire.}$$

Il est remarquable que $(\Delta C_{th}) \simeq (\Delta\sigma)$. Les valeurs absolues sont identiques, mais les signes sont en désaccord. On devrait s'attendre à l'identité des valeurs si la théorie de W. Thomson était exacte, mais le désaccord dans le signe montre qu'elle ne l'est pas. Le Co a aussi été étudié récemment (quoique avec une précision médiocre) par M. A. Schultze à Berlin; on obtient d'après ses mesures :

$$\Delta\sigma \simeq - 6,3.10^{-24} \text{ cal/deg} \text{ par électron,}$$

c'est-à-dire à peu près la même valeur.

L'énigme consiste donc :

- α. Dans l'identité des valeurs absolues de $\Delta\sigma$ et ΔC_{th} ;
- β. Dans la différence des signes entre le $\Delta\sigma$ et le ΔC .

Il nous manque encore une théorie de ces phénomènes. C'est aux théoriciens que je m'adresse avec cette question-là. Mais je voudrais remarquer que tout ce complexe de données expérimentales me semble tout de même indiquer que le rôle des électrons de conduction est assez important dans les phénomènes du ferromagnétisme. En ce moment, cette méthode ne peut encore nous donner quelque chose de mieux.

Il me semble que cette question peut être poussée un peu plus loin par la seconde méthode.

2° *L'étude des propriétés magnétiques et calorimétriques de substances ferromagnétiques.* — Si l'on se propose de calculer le moment magnétique de l'aimant élémentaire du Fe, Co, Ni d'après la valeur de la susceptibilité au-dessus du point de Curie, on parvient aux résultats suivants. La théorie quantique nous donne

$$\chi = \frac{N\mu_{\beta}^2 g^2 j(j+1)}{3k(T-\theta)};$$

- N, nombre d'Avogadro;
- μ_{β} , magnéton de Bohr;

g , facteur de Landé qui, d'après les effets magnétomécaniques, est égal à 2 pour les ferromagnétiques (spin);

k , constante de Boltzmann;

T , température;

θ , température du point de Curie;

j , moment mécanique de l'aimant en unités $h/2\pi$.

D'autre part on utilise d'ordinaire la formule

$$\chi = \frac{NM_{\text{eff}}^2}{3k(T - \theta)};$$

donc

$$M_{\text{eff}} = g \sqrt{j(j+1)} = 2 \sqrt{j(j+1)} \text{ en magnétons de Bohr,}$$

ou

$$M_{\text{W}} = 9,9 j(j+1) \text{ en magnétons de Weiss.}$$

Avec les j passant les valeurs : $1/2, 1, 3/2, 2$, etc., on doit s'attendre à ne trouver en réalité que les M_{W} suivants :

$$8,6; 14,2; 19,2,$$

tandis qu'on trouve pour le :

Ni.....	$M_{\text{W}} = 8 \text{ ou } 9$
Fe.....	$M_{\text{W}} = 17,4$
Co.....	$M_{\text{W}} = 15,00$

Les résultats expérimentaux ne permettent donc pas de faire si facilement cette interprétation. On pourrait la faire autrement, comme M. Stoner et moi nous l'avons proposé indépendamment l'un de l'autre.

Admettons que les vecteurs des moments des spins individuels ne soient pas couplés ensemble pour former un aimant élémentaire, mais que chaque aimant soit formé par un spin. Admettons donc que les spins eux-mêmes sont des individus statistiques avec un $j = s = 1/2$, mais que c'est le nombre N dans la formule quantique qui doit être remplacé par nN . On obtient alors :

Pour $n = 1$	8,6	Ni = 8,00
» $n = 2$	12,2	—
» $n = 3$	15,00	Co = 15,00
» $n = 4$	17,3	Fe = 17,4
» $n = 5$	19,3	—
» $n = 6$	21,3	—

On voit que ces nombres s'accordent beaucoup mieux avec les données expérimentales que les précédents. On obtient ainsi :

Dans le Ni.....	$n \cong 0,9$
" Co.....	$n = 3$
" Fe.....	$n = 4$

Donc, l'hypothèse des spins indépendants peut interpréter d'une façon assez raisonnable les valeurs observées.

Mais il est assez difficile de se représenter des spins liés aux atomes et en même temps à peu près indépendants les uns des autres, le spin lié à un atome se couplant par le « champ moléculaire » aussi bien avec un spin de quelque atome voisin qu'avec un spin du même atome. On incline donc à penser que ces spins n'ont rien de commun avec les atomes et que ce sont peut-être les électrons dits « libres » ou électrons conducteurs qui jouent le rôle des aimants.

On peut aborder la même question du point de vue des propriétés calorimétriques. Si l'on calcule le ΔC_{th} d'après la théorie de Debye-Roşanski-Weiss, on obtient

$$\Delta C_{th} = \frac{5}{3} k \frac{j(j+1)}{j^2 + j + \frac{1}{2}} N \text{ par molécule.}$$

En donnant aux j toutes les valeurs possibles de $j = 1/2$ jusqu'à $j = \infty$, on obtient les limites théoriques entre lesquelles doit se placer ΔC_{th} :

$$3^{cal} < \Delta C_{th} < 5^{cal}.$$

Mais les valeurs de ΔC expérimentales sont pour le Fe et le Co bien au delà de la limite supérieure :

Fe.....	10-11 ΔC
Co.....	8- 9

Or, on voit bien qu'il est impossible d'interpréter ces données numériques expérimentales par un j quelconque. On peut donc bien accepter ici l'idée que nous avons essayée dans le calcul des moments. Admettons donc $j = 1/2$ et remplaçons N par $n N$. On obtient ainsi pour $\Delta C_{th} = N_n 3/2 k$:

	$n(\Delta C)$.	$n(\chi)$.
Fe.....	3,3 -3,7	4
Co.....	2,66-3	3

Le nickel suit aussi bien les deux points de vue avec un $n = 0,8 \sim 0,9$.

Il est remarquable que l'hypothèse des spins indépendants donne pour le Fe et le Co à peu près le même n d'après les données calorimétriques au point de Curie, que d'après la susceptibilité du domaine paramagnétique. Cet accord de conclusions tirées de sources indépendantes semble confirmer notre point de vue. Cela nous conduit à la conclusion que ce sont les électrons indépendants de l'atome, c'est-à-dire les électrons dits « libres » qui sont responsables du ferromagnétisme. Mais il est nécessaire de se rappeler de nouveau que notre calcul est basé sur une théorie assez primitive et qu'il est bien nécessaire de le contrôler par la théorie de Heisenberg-Bloch sitôt que cela sera possible. Malheureusement cette possibilité n'existe pas encore.

Enfin il y a encore une possibilité heureusement indépendante de l'inexactitude de la théorie pour aborder la question sur la nature de l'aimant élémentaire.

3° *L'étude de l'énergie des électrons de conduction dans un champ magnétique.* — Admettons pour un moment que ce sont les électrons conducteurs qui jouent le rôle d'aimants. On doit alors s'attendre à un phénomène nouveau.

Supposons que nous ayons un métal ferromagnétique à une température assez basse. Soit $W_0 = e V_0$, où V_0 est le potentiel de Volta, l'énergie nécessaire pour extraire du métal un électron conducteur. Si l'on introduit maintenant le métal dans un champ magnétique H assez intense pour parvenir à la saturation complète, tous les aimants élémentaires, c'est-à-dire d'après notre hypothèse, tous les spins des électrons de conduction, seront alignés parallèlement au champ. L'énergie des électrons aura donc changé d'un terme $W_m = e V_m = -\mu H$. Si l'on admet $H = 10^4$ gauss, $\mu =$ magnéton de Bohr,

$$V_m \simeq 10^{-4} \text{ volt.}$$

On devrait donc observer chez les ferromagnétiques plongés

dans un champ de 10^4 gauss aux basses températures un changement du potentiel de Volta égal à 10^{-4} volt. Cette quantité est mesurable. M. Kikoin et moi, nous avons essayé de la mesurer en mettant entre les pôles d'un grand aimant un condensateur composé de deux plaques de cuivre recouvertes l'une d'or et l'autre de nickel. Une plaque était reliée à la terre, l'autre à l'électromètre de Compton (fig. 3), donnant, grâce à quelques dispo-

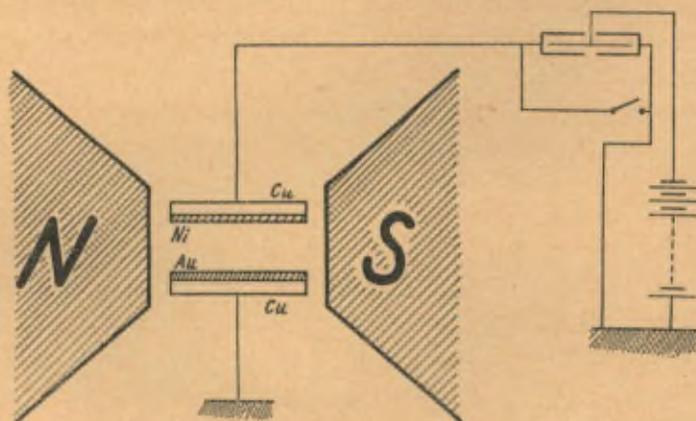


Fig. 3.

sitions spéciales, $100\ 000\text{mm}$ par volt avec une stabilité tout à fait bonne. Tout l'instrument était évidemment protégé par des écrans. Nous avons pu constater un effet de l'ordre de grandeur de 10^{-4} volt et du bon signe; malheureusement des changements minuscules, encore inévitables, dans les dimensions géométriques du condensateur modifiaient sa capacité et auraient bien pu donner un effet analogue et du même ordre de grandeur. Il faudrait pour l'éviter avoir un condensateur de grandes dimensions, tel que le petit changement de distance entre les plaques ne puisse pas modifier fortement la capacité. Ce serait possible à l'aide d'un très grand aimant, peut-être.

La méthode décrite ici me semble être bien décisive pour la question sur la nature des aimants, mais elle est excessivement difficile du point de vue expérimental. Elle peut être appliquée d'une façon un peu différente. On devrait mesurer le changement du potentiel de Volta K d'un métal ferromagnétique avec la

température. On peut s'attendre à ce que le potentiel K diminue de la même façon que l'aimantation spontanée, de sorte qu'entre le Ni au zéro C. et le Ni à 400° C. il existerait une différence de $V = 3 k \theta / e = 0,176$ volt. L'existence de cette différence de K , produite par la disparition de l'énergie de l'aimantation spontanée, peut nous fournir une preuve décisive de l'hypothèse sur le rôle bien important des électrons de conductivité dans les phénomènes du ferromagnétisme. Ces expériences sont en préparation à Leningrad.

M. BRILLOUIN. — L'effet Thomson ne peut se comprendre par l'hypothèse élémentaire d'une « chaleur spécifique » de l'électricité; les faits sont plus complexes, et la théorie détaillée, sous la forme de Lorentz ou Sommerfeld, conduit à une interprétation plus minutieuse. Les définitions ont été heureusement précisées par N. H. Frank (*Zts. f. Phys.*, t. 63, 1930, p. 604). Un courant électrique J , provoqué par un champ F , est accompagné d'un courant calorifique

$$W = \mu_W F \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \right).$$

Un gradient de température $\frac{\partial T}{\partial x}$, dans un métal où le courant J est nul, provoque un champ électrique P

$$P = \mu_P \frac{\partial T}{\partial x} \quad (J = 0).$$

Lorsqu'un courant J traverse une région du métal où règne un gradient de température $\frac{\partial T}{\partial x}$, il y a une chaleur dégagée réversible

$$Q = -\mu_E J \frac{\partial T}{\partial x}, \quad \mu_E = \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_W}{\sigma} \right) - \mu_P,$$

σ étant la conductibilité électrique; bien des confusions sont dues au fait que, dans cette dernière équation, les divers termes sont du même ordre de grandeur; dans la théorie de Sommerfeld, Frank trouve

$$\mu_E = 2\mu_P = \frac{2}{3} \frac{d}{dT} \left(\frac{\mu_W}{\sigma} \right).$$

Il est donc assez délicat d'établir une relation entre l'effet Thomson et la chaleur spécifique des électrons.

M. DORFMAN. — En réalité, on ne mesure pas la chaleur spécifique des électrons, mais quelque chose d'autre. On ne sait pas au juste quoi. Je calcule la chaleur spécifique du corps. Dans les métaux ordinaires les électrons n'ont pas de chaleur spécifique, mais ils en ont une, peut-être, dans les ferromagnétiques.

Si vous comparez la chute brusque de la chaleur spécifique des atomes et la chute d'une valeur dite chaleur spécifique d'électricité (effet Thomson) et si vous constatez que ces constantes sont à peu près égales (en valeur absolue), vous êtes forcé de chercher des liens intimes entre ces deux phénomènes. Il nous manque une théorie quantitative moderne, et l'on est forcé de faire des spéculations, naturellement provisoires, à l'aide de la théorie ancienne.

M. WEISS. — M. Dorfman attribue le ferromagnétisme du nickel à un électron de conduction, celui du fer à quatre électrons de conduction par atome. Ce serait pour cette raison que la saturation absolue, la discontinuité de la chaleur spécifique au point de Curie et la constante de Curie seraient environ quatre fois plus grandes dans le fer que dans le nickel. Il y a une difficulté à cette interprétation. Si l'on admet qu'il y a par atome un seul aimant élémentaire subissant la répartition statistique d'une manière indépendante, on doit supposer que les quatre électrons de l'hypothèse de Dorfman sont statistiquement solidaires. Mais alors la constante de Curie n'est pas quatre, mais seize fois plus grande qu'avec un électron par atome.

Pour obtenir une constante de Curie quadruple il faut supposer les quatre électrons du fer statistiquement indépendants. Mais cet abandon du mode de calcul usuel revient à sacrifier la régularité des résultats obtenus pour les moments atomiques, notamment en ce qui concerne leur commune mesure.

M. DORFMAN. — Peut-être la variation de l'effet Thomson est-elle liée de quelque façon à la variation de la résistance.

M. HEISENBERG. — On observe dans les substances ferroma-

gnétiques un effet Faraday intense, presque mille fois plus fort que l'effet correspondant dans les corps paramagnétiques. La théorie des quanta permet de donner sans aucune difficulté l'explication de l'effet. Toutefois, ce ne sont pas ici en premier lieu les forces d'échange qui sont déterminantes pour la grandeur de l'effet, mais les interactions entre le spin et l'orbite dans les états excités; ces interactions peuvent atteindre l'ordre de grandeur de 100 cm^{-1} . Théoriquement, il n'existe donc pas de relation précise entre le champ de Weiss et l'intensité de l'effet Faraday ⁽¹⁾.

M. PAULI. — Indépendamment de représentations particulières concernant l'origine du ferromagnétisme il est de toute importance de comparer entre elles les valeurs des moments magnétiques d'une même substance dans les deux conditions suivantes : 1^o à saturation à basse température; 2^o à l'état paramagnétique au-dessus du point de Curie.

M. WEISS. — Le fait que les deux moments ferromagnétique et paramagnétique sont différents est l'une des principales difficultés de la question de l'équation d'état des ferromagnétiques. Le nickel existe-t-il réellement dans deux états, l'un stable à froid, possédant le moment de 3 magnétons, l'autre stable de 480^o C. à 880^o C. et dont le moment est de 8 magnétons. On peut supposer ⁽²⁾ qu'entre ces extrêmes le nickel est un alliage de titre variable formé des atomes dans les deux états.

L'équation d'état de chacun des deux nickels hypothétiques pourrait alors être relativement simple, l'équation d'état expérimentale étant compliquée par la variation du titre ⁽³⁾.

Cette interprétation rencontre certaines difficultés. L'importance relative de la variation du moment est très inégale dans les divers ferromagnétiques. Dans le nickel le moment passe

⁽¹⁾ Une des questions soulevées par M. Pauli me paraît avoir reçu une réponse satisfaisante par un travail de Wolf. M. Wolf admet que dans un cristal de nickel les atomes peuvent exister en différents états stationnaires. Cela expliquerait aussi la variation du nombre de magnétons avec la température. (Note ajoutée par M. W. Heisenberg le 8 mai 1931.)

⁽²⁾ P. WEISS, *Comptes rendus*, t. 180, 1925, p. 358.

⁽³⁾ Rapport Weiss, p. 288, 300, 304.

de 3 à 8, dans le fer de 11 à 16, dans le cobalt de 9 à 15, dans la magnétite le changement est faible et probablement de signe contraire, le moment ferromagnétique étant de 10 et le moment paramagnétique voisin de 9 magnétons ⁽¹⁾.

Si l'idée du changement progressif du titre était exacte la courbe représentant la variation thermique de l'aimantation spontanée devrait traverser (fig. 4, trait fort) l'ensemble des

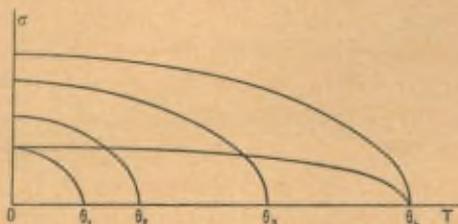


Fig. 4.

courbes de l'aimantation spontanée des substances hypothétiques à titre fixé. Les points de Curie $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$ de chacune de ces dernières sont différents. Il a été établi en effet ⁽²⁾ que le coefficient n du champ moléculaire du nickel est le même à toutes les températures. Mais la relation entre la constante de Curie C et le point de Curie θ est

$$C \cdot n = \theta.$$

Or la constante de Curie dans une substance simple, celle à 3 ou à 8 magnétons, est proportionnelle au carré du moment, elle varie donc dans le rapport de 9 à 64 et il doit en être de même des deux points de Curie.

Mais la variation de l'aimantation spontanée du nickel et du cobalt obéissent à peu de chose près à la loi des états correspondants. Il est peu vraisemblable qu'une telle similitude puisse résulter du mécanisme du changement de titre, la variation

⁽¹⁾ Ces deux nombres 16 du fer et 9 de la magnétite sont déterminés avec un peu moins de précision que les autres moments, mais la grandeur approximative n'est pas douteuse. (Voir le rapport Weiss, p. 300.)

⁽²⁾ Rapport Weiss, p. 289.

relative du moment étant grande dans le cas du nickel et plus petite dans celui du cobalt.

On peut se demander, si une autre interprétation ne serait pas possible. L'atome de nickel serait dans le même état à toutes les températures, mais le moment à trois magnétons entrerait en jeu sous l'influence du champ moléculaire, il serait caractéristique du ferromagnétisme, tandis que le moment à 8 magnétons serait sollicité par le champ extérieur. Il serait caractéristique du paramagnétisme.

Parmi les faits observés, on en trouve un qui semble venir à l'appui de cette manière de voir. Quand on soumet une substance possédant une aimantation spontanée à des champs intenses, on constate d'abord l'approche hyperbolique vers la saturation relative à la température de l'expérience. Mais, la saturation obtenue, il reste un paramagnétisme faible correspondant au passage progressif de la saturation relative à la saturation absolue. Ce paramagnétisme peut se calculer au moyen de la pente de la courbe de l'aimantation spontanée et de la constante du champ moléculaire (1). Or l'expérience (2) nous a donné dans le cas du nickel une aimantation paramagnétique superposée à la saturation environ 10 fois plus forte que la valeur calculée et que nous avons désignée comme une « aimantation parasite ». Si le calcul repose sur des données dépendant de la saturation à 3 magnétons et si c'est en réalité le moment 8 qui intervient, la constante de Curie doit être supposée $8^2/3^2$, soit environ 7 fois plus forte, ce qui rendrait assez bien compte du phénomène observé. L'aimantation parasite qui était inexplicée serait ainsi ramenée au paramagnétisme régulier. Elle tend vers zéro aux très basses températures et ceci encore est d'accord avec cette interprétation.

M. KAPITZA mentionne qu'il a fait des mesures sur l'aimantation du fer et du nickel jusqu'à 300 000 gauss à la température ordinaire. Il a constaté que lorsque la saturation est atteinte, l'aimantation de la substance varie très peu. Dans le cas du nickel

(1) P. WEISS et R. FORRER, *Ann. de Phys.*, 10^e série, t. 12, 1929, p. 317.

(2) *Loc. cit.*, p. 316 et 326.

le paramagnétisme superposé doit être beaucoup plus faible que celui observé dans quelques-uns des échantillons des expériences de Weiss.

M. WEISS. — L'aimantation parasite a été trouvée avec la même grandeur sur un certain nombre d'échantillons de nickel et dans des expériences faites avec des appareils différents. Mais on a aussi constaté qu'exceptionnellement ce phénomène fait défaut. C'est le cas pour certains échantillons forgés, alors que dans les mêmes substances recuites l'aimantation parasite avait sa valeur habituelle. Ces exceptions sont évidemment défavorables à l'explication par un paramagnétisme régulier (1).

M. PAULI. — La question de savoir pourquoi il y a si peu de substances ferromagnétiques ne me paraît pas encore tranchée. Il a bien paru dernièrement un travail de Slater sur ce sujet, mais ses conclusions ne me paraissent pas du tout décisives.

M. KRAMERS. — Je voudrais exposer en quelques mots mes idées concernant la théorie des expériences de MM. Becquerel et de Haas. Avec la tysonite et le xénotime on trouva, abstraction faite des expériences sur le xénotime en dessous de 2° K., que la rotation magnétique s'exprime en fonction de la longueur d'onde, de la température et du champ magnétique par

$$\rho = \rho_0(\lambda, T) \operatorname{th} \frac{n\mu_B H}{kT}$$

(μ_B = magnéton de Bohr). On obtient une explication simple de cette formule, si l'on peut admettre que dans le domaine de température considéré les atomes magnéto-optiquement actifs n'existent que dans un seul état fondamental doublement dégénéré, et cela de telle façon que chacun de ces états est décomposé par le champ magnétique en deux niveaux à énergies $\pm n\mu_B H$, et en supposant que la rotation produite dans le cristal serait $\rho_0(\lambda, T)$,

(1) M. Kapitza me communique que sur un nickel extrêmement pur (à 99,96 pour 100), il n'a pas trouvé l'aimantation parasite. (Ajouté sur les épreuves.)

si tous les atomes ne se trouvaient qu'au plus bas de ces deux niveaux. Dans la tysonite on trouva dans le cas d'une lumière et d'un champ magnétique parallèles à l'axe optique une valeur de n très voisine de l'unité, dans le xénotime dans les mêmes conditions une valeur de n à fort peu près égale à 7. J'ai essayé d'interpréter ces valeurs dans l'hypothèse très simple que dans ces cristaux le champ électrique provenant des ions avoisinants présente à l'endroit des ions magnéto-optiquement actifs des terres rares une symétrie cylindrique autour d'un axe parallèle à l'axe optique.

Dans le xénotime (Me PO_4 , avec $\text{Me} = \text{Y, Gd, Er, etc.}$) cette supposition est probablement vérifiée à fort peu près, comme on peut s'en assurer par l'examen du réseau cristallin, et l'on aboutit à la conclusion que les ions magnéto-optiquement actifs sont des ions Gd, dont l'état fondamental ^8S est décomposé dans le cristal en quatre états, dont seul l'état inférieur ($m = 7/2$) est réellement existant aux températures considérées. Dans le sulfate de gadolinium, qui contient de l'eau de cristallisation, la décomposition des niveaux ^8S paraît être beaucoup plus faible d'après les mesures de Kamerlingh Onnes et Woltjer; cette différence résulte sans doute de l'affaiblissement du champ interne par l'eau de cristallisation.

Dans la tysonite (MeFl_3 , avec $\text{Me} = \text{La, Ce, etc.}$) il n'est pas du tout nécessaire que l'hypothèse d'un champ à symétrie cylindrique soit conforme à la réalité, comme j'ai pu m'en assurer récemment par les données de structure réticulaire d'Oftedal. Mais en faisant cette hypothèse on est conduit, pour expliquer la valeur $n = 1$, à la conclusion que dans le cristal de tysonite les forces électriques ont annulé à un haut degré le couplage entre spin et orbite dans l'électron magnétique de l'ion Ce^{+++} et que le spin seul est responsable de la décomposition de l'état fondamental de l'atome. Cette conception n'est pas, comme on peut le démontrer, en contradiction avec les effets récemment examinés par Becquerel et de Haas (*Proc. Amst.*, t. 33, 1930, p. 926) et relatifs à la rotation paramagnétique dans la tysonite dans le cas où le champ magnétique et le rayon lumineux sont tous deux perpendiculaires à l'axe optique. Néanmoins, il y a plusieurs raisons pour douter de son exactitude. Tout d'abord

l'hypothèse que le spin et l'orbite sont dans une forte mesure indépendants l'un de l'autre, est en désaccord avec l'explication donnée par Hund du paramagnétisme des sels de Ce^{+++} à température ordinaire; cette explication exige que l'état fondamental de cet ion soit un état ${}^2F\ 5/2$. Cet état peut être décomposé en plusieurs sous-niveaux, mais doit être situé bien au-dessous de l'état ${}^2F\ 7/2$, ce qui signifie que de toute façon le spin est fortement lié à l'orbite. Les nouvelles mesures de de Haas et Gorter (*Proc. Amst.*, t. 33, 1930, p. 949), qui ont fait connaître le paramagnétisme de $Ce\ F_2$ jusqu'à $14^\circ K.$, confirment d'une manière frappante la théorie de Hund. D'ailleurs, l'hypothèse du découplage donnerait pour le doublet 2F une décomposition beaucoup plus faible qu'il ne serait compatible avec nos considérations théoriques.

Il semble donc que l'hypothèse d'un champ de force à symétrie cylindrique autour de l'axe du cristal doive être tenue responsable de ces difficultés. Des mesures récentes de Becquerel et de Haas sur la rotation dans le cas d'une direction inclinée du champ magnétique se prononcent aussi très nettement dans ce sens et, comme je l'ai déjà dit, la structure cristalline de la tysonite fait prévoir des circonstances beaucoup plus compliquées. Quoi qu'il en soit, la valeur très simple $n = 1$, trouvée par Becquerel et de Haas dans le cas où le champ magnétique et le rayon lumineux sont parallèles à l'axe, apparaît maintenant plutôt comme un effet du hasard, alors que dans l'hypothèse du découplage on pouvait en rendre compte sans difficulté ⁽¹⁾.

M. CABRERA. — La différence de comportement des ions Ce^{+++} et Gd^{+++} est d'un grand intérêt, si l'on veut établir un rapport entre le moment paramagnétique déduit des mesures magnétiques et de la rotation du plan de polarisation. Dans le xénotime il paraît clair que c'est le Gd^{+++} qui est responsable du moment déduit de la rotation du plan de polarisation et dont la valeur coïncide avec celle déduite de χ . Pour la tysonite, au contraire, les mesures magnétiques donnent un moment plus grand que la rotation du plan de polarisation. L'hypothèse s'impose que les

⁽¹⁾ Pour la théorie générale de la rotation paramagnétique dans les cristaux, voir H. A. KRAMERS, *Proc. Amst.*, t. 33, 1930, p. 959.

deux phénomènes n'ont pas la même origine, partiellement ou totalement; mais il reste à expliquer pourquoi tous les cations ne se comportent pas de même.

DEUXIÈME PARTIE.

M. DARWIN. — La réflexion par un miroir peut s'obtenir par superposition des ondes déviées par les atomes isolément.

M. PAULI. — Le δ n'est pas le même pour la réflexion sur un miroir parfait ou pour une déviation par un des atomes isolés.

M. EINSTEIN. — Le modèle mécanique le plus simple serait la réflexion d'électrons sur une double couche électrique. A-t-on fait des calculs là-dessus ?

M. PAULI. — Le calcul montre que dans ce cas la polarisation est nulle. Cela est même vrai, en général, lorsque le potentiel, tout en variant de façon continue, ne dépend que d'une seule coordonnée (perpendiculaire à la surface de séparation).

M. KRAMERS pose une question sur la réflexion par des ferromagnétiques.

M. PAULI. — La réflexion sur les ferromagnétiques donne un effet très différent. En prenant comme analyseur un deuxième corps ferromagnétique, dont on fait varier l'aimantation, on trouve une dépendance du pouvoir réflecteur et de l'angle des deux aimantations. C'est un phénomène indépendant du rapport v/c , dû aux forces d'échange.

M. DIRAC. — Peut-on, par des réflexions, obtenir une polarisation dans le sens de propagation ?

M. PAULI. — La polarisation a une direction quelconque par rapport à la direction de propagation. Par réflexions répétées

on peut donner au spin une orientation déterminée dans l'espace, mais pas par rapport à la trajectoire. Il est aisé de changer la direction du mouvement, tandis que la direction du spin dans l'espace reste la même.

M. KRAMERS. — Comment cela est-il défini dans la théorie de Dirac ?

M. PAULI. — Il s'agit de la transformation du courant. On divise le courant en deux parties, l'une (i_1) qui tend vers l'expression de Schrödinger, l'autre (i_2) qui est de la forme

$$i_2 = \text{rot } M - \frac{1}{2} \frac{dp}{dt}$$

(p = polarisation de l'électron). Cette séparation n'est pas possible expérimentalement.

M. FERMI. — On peut aisément se rendre compte, par une expérience théorique, de la possibilité d'obtenir un faisceau d'électrons polarisé, et cela de la manière suivante. Au-dessus d'un pôle magnétique se trouve une chambre contenant des électrons. A l'intérieur agit le champ magnétique, que l'on peut considérer comme uniforme, produit par le pôle magnétique. Nous pouvons toujours supposer la température assez basse pour que dans l'état d'équilibre thermique les électrons se disposent presque tous avec leur moment propre parallèle à la direction du champ. Lorsque l'équilibre thermique est complètement établi nous ouvrons l'enceinte vers l'extérieur : les électrons se diffusent lentement dans l'espace environnant en conservant leurs spins orientés parallèlement aux lignes de force.

M. RICHARDSON. — Comment feriez-vous sortir les électrons ?

M. FERMI. — Par émission thermionique, par exemple. Bien entendu, ce n'est qu'une expérience théorique.

M. BOHR. — On peut voir de façon très générale qu'il est impossible de déceler expérimentalement le moment magnétique intrinsèque de l'électron. Toute tentative dans ce sens reposerait,

en effet, sur une application des concepts classiques, en particulier à la trajectoire de l'électron, ce qui revient essentiellement à négliger la constante d'action élémentaire. Or, dans la théorie de Dirac, tous les effets dus au moment magnétique intrinsèque de l'électron disparaissent automatiquement, dès que l'on égale la constante de Planck à zéro. Cette théorie se base, en effet, sur une expression de la fonction hamiltonienne dérivée de la théorie classique des électrons, dans laquelle, en dehors de la vitesse de la lumière, interviennent seulement la masse et la charge de l'électron. Il s'ensuit que ces grandeurs sont les seules qui puissent être déterminées à partir de considérations basées sur une analyse de la conception classique de trajectoire.

M. DIRAC. — Je suis d'accord avec M. Bohr d'une manière générale, mais je crois qu'on peut préciser pourquoi l'expérience de M. Fermi ne peut pas avoir de succès. Lorsque l'électron passe de l'un à l'autre des espaces à champ magnétique uniforme, il rencontre une région où le champ n'est plus uniforme et là la direction du spin subira une précession. Or, il y aura incertitude dans cette précession à cause de l'incertitude dans la position de l'électron et ainsi il y aura incertitude dans le changement de l'énergie.

M. KAPITZA. — On ne peut mesurer le moment magnétique d'un électron isolé; on ne peut mesurer le moment que lorsque l'électron est lié à un atome. Mais où est la limite? De quelle dimension est l'orbite extérieure sur laquelle on cesse de pouvoir faire les mesures?

M. BOHR. — Il est parfaitement exact que le moment magnétique de l'atome dans un état stationnaire peut être déterminé par une expérience de Stern-Gerlach. Seulement, dans ce cas, il est tout à fait impossible d'obtenir séparément la contribution qui provient du mouvement orbital de l'électron et celle due à son magnétisme intrinsèque. Il s'agit là d'une impossibilité de principe, due au fait que le concept d'état stationnaire dans l'atome exclut *ipso facto* une description spatio-temporelle de l'électron dans cet état.

Il s'ensuit que si le moment angulaire de l'atome est quantifié, ce qui implique que l'atome est dans un état stationnaire, l'azimut conjugué au moment doit être totalement indéterminé. De plus, une indétermination de l'azimut inférieure à 2π doit entraîner une indétermination du moment angulaire conjugué supérieure à $\frac{h}{2\pi}$.

Dans toute expérience exécutée au moyen d'électrons libres, l'indétermination du moment angulaire pris par rapport à une direction donnée quelconque est justement supérieure à $\frac{h}{2\pi}$. D'autre part, le champ magnétique créé par un électron en mouvement est donné par l'expression classique

$$\frac{e}{mc} \cdot \frac{\mathcal{J}}{r^3},$$

où r désigne la valeur absolue de la distance de l'électron au point où l'on observe le champ et \mathcal{J} le vecteur moment angulaire orbital de l'électron par rapport au même point. D'où l'on voit immédiatement que l'indétermination du champ dû au mouvement de l'électron est partout supérieure au champ produit par un dipôle magnétique de moment $\frac{he}{4\pi mc}$ (1).

M. KAPITZA. — Cependant nous pouvons mesurer le moment magnétique et déterminer expérimentalement son rapport au spin dans les substances magnétiques au moyen de l'aimantation à saturation ou du phénomène gyromagnétique.

(1) Au cours d'un entretien qui a suivi cette discussion, M. Darwin s'est demandé si le raisonnement qui précède est tout à fait probant. Comme en chaque point la direction du champ magnétique classique produit par un électron en mouvement ne coïncide en général pas avec la direction du champ produit par le dipôle magnétique associé à l'électron, on pourrait imaginer, en faisant des observations en plusieurs points convenablement choisis, une compensation possible des champs dus au mouvement de l'électron, faisant ainsi apparaître le champ du dipôle. Mais M. Darwin a montré lui-même peu après (*Proc. Roy. Soc.*, A, t. 130, 1931, p. 632), de façon particulièrement suggestive, qu'un tel procédé de mesure du champ produit nécessairement, par réaction de l'appareil de mesure sur l'électron, une perturbation de son mouvement qui échappe à notre contrôle et rend impossible une corrélation quelconque entre les observations faites aux différents points.

M. BOHR. — Ni l'aimantation à saturation, ni le phénomène gyromagnétique ne permettent une détermination expérimentale du moment angulaire intrinsèque de l'électron (spin) et de son moment magnétique intrinsèque. Dans les deux cas, ce qu'on détermine c'est le moment angulaire total et le moment magnétique total du corps. Il y a lieu de répéter ici la remarque déjà faite à propos de l'expérience de Stern-Gerlach.

M. RICHARDSON. — Je voudrais demander quelles sont à proprement parler les objections contre la négation de la réalité de l'existence du spin de l'électron libre. On dit que s'il existe, nous sommes néanmoins incapables de le trouver. Évidemment, nous savons que divers phénomènes en spectroscopie et en magnétisme nous obligent à admettre l'existence du spin électronique dans des systèmes atomiques et matériels. J'ai idée que le spin est quelque chose qui se manifeste comme conséquence de l'interaction entre l'électron et un autre système matériel, un noyau, par exemple, pour prendre un cas simple. Je comprends que le spin doit être confiné dans ce domaine de cas de caractère assez compliqué où il a une existence réelle.

M. VAN VLECK. — En observant le paramagnétisme des électrons libres, auquel se rapportent les calculs de M. Pauli, nous reconnaissons l'utilité du spin même en dehors des atomes. Nous devons toujours le considérer, même si les électrons sont libres.

M. RICHARDSON. — Mais nous savons que dans les conducteurs métalliques les électrons de conduction ne sont pas libres. Nous le savons par la statistique de Fermi et par la théorie de Sommerfeld de la conduction métallique. Pour ma part, je ne les considère pas comme des électrons libres.

M. BOHR. — Je voudrais tout d'abord bien faire remarquer que l'inobservabilité directe du moment magnétique intrinsèque de l'électron n'entraîne nullement que le concept du spin a perdu sa signification comme moyen d'expliquer la structure fine des termes spectraux et les phénomènes de polarisation des ondes électroniques. Seulement, la façon dont ce concept du spin

intervient dans le formalisme de la mécanique des quanta est telle qu'il ne se prête plus à une interprétation indépendante, basée sur les notions classiques.

M. DIRAC. — Les états d'énergie négative ne donneraient pas de difficulté, si tous les éléments de matrice qui se rapportent à une énergie positive et une énergie négative étaient nuls. Or, ces éléments non seulement ne sont pas nuls, et ils ne sont même pas petits; ils sont, au contraire, très grands et pour les éviter il faudrait introduire une grande modification dans la théorie.



LE
PROBLÈME DE L'ÉQUATION D'ÉTAT
DES
FERROMAGNÉTIQUES

PAR M. PIERRE WEISS.

Analogie du problème ferromagnétique et de celui de l'équation d'état des fluides. — En 1895, dans son Mémoire célèbre : *Sur les propriétés magnétiques des corps à diverses températures*, Pierre Curie donne la première étude expérimentale complète de l'aimantation d'un ferromagnétique, du fer, en fonction du champ et de la température. Il conclut de l'aspect des courbes ainsi obtenues que, « par analogie avec les hypothèses que l'on fait sur les fluides l'augmentation rapide de l'aimantation se produit quand l'intensité d'aimantation des particules est assez forte pour qu'elles puissent réagir les unes sur les autres ». Mais il met aussi en garde contre une trop grande importance que l'on serait tenté de donner à cette ressemblance.

Il ne paraît pas douteux que l'idée de Pierre Curie ne contienne une part importante de vérité et que, sous bien des rapports, les paramagnétiques sont aux ferromagnétiques ce que les gaz parfaits sont aux fluides de grande densité. La théorie du champ moléculaire est le développement de cette idée.

I. — PROBLÈME DE L'ÉQUATION D'ÉTAT.

Cette théorie comporte donc la connaissance de la loi du paramagnétisme et de celle des actions mutuelles des porteurs de moments.

Je me propose d'examiner dans quelle mesure elle est apte à représenter les faits et, à cet effet, de discuter les deux parties dont elle se compose.

Paramagnétiques purs. — On désigne d'habitude comme paramagnétiques les substances dont l'aimantation est faible et proportionnelle au champ. Conservant à ce terme son sens usuel, nous appellerons « purement paramagnétique » une substance qui partage avec les gaz parfaits la propriété d'une énergie U fonction de la température seulement et pour laquelle, par conséquent, on a

$$(1) \quad \frac{\partial U}{\partial \sigma} = 0,$$

où σ est l'aimantation.

Langevin a montré que le principe de Carnot exige que pour une telle substance l'équation d'état magnétique soit de la forme

$$(2) \quad \sigma = f\left(\frac{H}{T}\right)$$

ou, en d'autres termes, que l'aimantation ne dépende que de $\frac{H}{T}$ et non des deux variables H et T séparément. Lorsque, développant en série, on ne conserve que le premier terme en $\frac{H}{T}$, on a

$$(3) \quad \sigma = C \frac{H}{T}.$$

C'est la loi de Curie qui est l'équation d'état des substances purement paramagnétiques, réalisée par l'oxygène de faible densité.

Champ moléculaire énergétique. — Quand la loi d'aimantation (2) ou (3) n'est pas vérifiée $\frac{\partial U}{\partial \sigma} \neq 0$ et l'on peut poser

$$(4) \quad H_m = - \frac{\partial U}{\partial \sigma}.$$

La quantité H_m , de signification physique simple, accessible à l'expérience, mérite d'être étudiée comme exprimant la différence de propriétés de toute autre substance avec les paramagnétiques purs. En particulier, c'est elle qui caractérisera les

propriétés exceptionnelles du petit nombre des éléments ferromagnétiques : le fer, le cobalt, le nickel, auxquels il faut ajouter le manganèse et le chrome dans quelques alliages et combinaisons. J'appelle H_m le *champ moléculaire énergétique* pour le distinguer d'un autre champ moléculaire que nous allons aussi considérer.

Champ moléculaire correctif de l'équation d'état. — On peut en effet procéder d'une manière plus intuitive en corrigeant dans l'équation (2) du paramagnétisme pur le champ extérieur H au moyen d'un terme h_m de manière à obtenir l'équation d'état des ferromagnétiques :

$$(5) \quad \sigma = f\left(\frac{H + h_m}{T}\right).$$

J'appelle h_m le *champ moléculaire correctif de l'équation d'état*.

Tant qu'on laisse à h_m toute la généralité d'une fonction des deux variables σ et T

$$(6) \quad h_m = \varphi(\sigma, T),$$

on peut représenter par (5) n'importe quelle loi expérimentale d'aimantation, dût-on même s'appuyer sur une loi du paramagnétisme fautive. On ne fait une hypothèse qu'à partir du moment où l'on restreint le choix de h_m , où l'on admet par exemple que

$$(7) \quad h_m = \varphi(\sigma),$$

ou suivant l'hypothèse plus particulière qui a été pratiquée jusqu'à présent :

$$(8) \quad h_m = n\sigma,$$

où n est une constante.

Équation d'état magnétique au sens restreint. — La théorie du champ moléculaire, calquée sur celle de la pression interne de van der Waals, se présente en réalité d'une manière différente de cette dernière à cause du caractère vectoriel de l'aimantation et du champ. Tandis que le traitement de van der Waals laisse au problème toute sa généralité, l'équation (5) qui n'exprime que la grandeur de l'aimantation et ignore sa direction ne traite que d'une substance idéalement isotrope. Restent en dehors de

la théorie tous les faits qui se rattachent aux changements de direction et toute répercussion de la structure anisotrope du milieu sur l'aimantation.

Lorsque l'on aura dégagé des données expérimentales la loi du paramagnétisme sous-jacent (3) et la loi du champ moléculaire (6) et que l'on aura réussi à analyser leur mécanisme, on ne connaîtra encore que les lois du ferromagnétisme au sens restreint que nous venons d'indiquer. Je me propose de rechercher dans quelle mesure ce double problème préliminaire est résolu et quelles sont les lacunes que ce traitement laisse subsister.

Propriétés thermodynamiques des champs moléculaires. — La discussion des données expérimentales se fait plus aisément en s'appuyant sur quelques propriétés générales. La thermodynamique donne la valeur du champ moléculaire énergétique par

$$(9) \quad H_m = T \frac{\partial H}{\partial T} - H$$

et elle apprend, comme conséquence de l'équation (5), que

$$(10) \quad H_m = h_m - T \frac{\partial h_m}{\partial T}$$

et, réciproquement,

$$(11) \quad h_m = \frac{1}{T} \int_0^{\frac{1}{T}} H_m d\frac{1}{T},$$

d'où il résulte que lorsque H_m , ou h_m , est indépendant de la température les deux champs moléculaires répondant aux deux définitions sont égaux.

Notons encore une relation dont nous ferons usage plus loin :

$$(12) \quad \frac{1}{T} \frac{\partial H_m}{\partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial T^2}.$$

Enfin, dans le cas déjà considéré où

$$(7) \quad H_m = h_m = \varphi(\tau),$$

l'énergie se décompose en une partie thermique indépendante de l'aimantation et une partie magnétique indépendante de la

température. On a, en effet,

$$(13) \quad U - U_0 = \int_0^T C_\sigma dT - \int_0^\sigma H_m d\sigma,$$

où, en vertu du principe de la conservation de l'énergie, $\frac{\partial H_m}{\partial T} = 0$ entraîne $\frac{\partial C_\sigma}{\partial \sigma} = 0$. Dans le cas de l'hypothèse particulière $H_m = h_m = n\sigma$ le terme magnétique de l'énergie devient

$$(14) \quad U_m = -n \frac{\sigma^2}{2}.$$

Propriétés communes à toutes les solutions du problème de l'équation d'état. Aimantation spontanée et paramagnétisme au-dessus du point de Curie. — En vue de la discussion que nous avons entreprise, il est avantageux de rappeler d'abord certaines propriétés communes à toutes les solutions du problème reposant sur les lois du paramagnétisme et du champ moléculaire et que l'on peut exposer en prenant comme exemple la loi du paramagnétisme de Langevin :

$$(15) \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha}, \quad \text{avec } \alpha = \frac{\sigma_0(H + h_m)}{RT},$$

où σ_0 est la saturation absolue correspondant au parallélisme complet des aimants élémentaires, R la constante des gaz, et la loi du champ moléculaire

$$(8) \quad h_m = n\sigma.$$

On établit que, en l'absence d'un champ extérieur, l'aimantation prend une valeur finie, l'aimantation spontanée, pour toutes les valeurs de T inférieures au point de Curie θ .

La valeur de cette aimantation spontanée est donnée par les équations simultanées (15) et (8), en faisant $H = 0$.

La condition de nullité de l'aimantation spontanée est

$$(16) \quad Cn = \theta,$$

où C est la constante de Curie provenant du premier terme du développement en série de la loi du paramagnétisme (3), c'est-à-

dire dans l'hypothèse de la loi (15) de Langevin :

$$(17) \quad C = \frac{\sigma_0^2}{3R}.$$

Il résulte en outre des équations (15) et (8) qu'à peu de distance au-dessus du point de Curie l'aimantation, dans les limites des champs que l'on sait produire, est proportionnelle au champ et donnée par

$$(18) \quad \sigma = \frac{C}{T - \theta} H$$

ou, en appelant $\chi = \frac{\sigma}{H}$ le coefficient d'aimantation,

$$(19) \quad \frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C} = \frac{T}{C} - n.$$

L'inverse du coefficient d'aimantation est une fonction linéaire de la température.

La connaissance expérimentale de l'aimantation spontanée permet de trouver la loi du champ moléculaire, connaissant la loi du paramagnétisme et réciproquement. Mais ni l'une ni l'autre n'étant connue, on est obligé de procéder différemment. De ces deux lois, c'est celle du champ moléculaire qui est la plus abordable.

II. — LA LOI DU CHAMP MOLÉCULAIRE.

Paramagnétisme au-dessus du point de Curie. — La variation linéaire de χ en fonction de T , équation (19), a été fréquemment observée dans de grands intervalles de température (de 400° , entre 480° et 880° C., dans le cas du nickel, de 600° dans certains ferronickels). Puisque ces observations ne font état que des petites valeurs de σ , la loi du paramagnétisme, qui est ici la loi de Curie, est connue et il en résulte que pour les petites valeurs de σ :

$$h_m = n\sigma.$$

Si donc le champ moléculaire est fonction de la température, la variation thermique ne peut être contenue que dans les termes d'ordre plus élevé.

Champ structural de la pyrrhotine. — L'étude du ferromagnétisme des cristaux permet d'atteindre indirectement les termes d'ordre supérieur. Les phénomènes assez compliqués dont le plan magnétique de la pyrrhotine est le siège s'interprètent au moyen d'un champ structural interne, proportionnel à la composante de l'aimantation spontanée σ_y dans la direction de difficile aimantation qui s'oppose à l'aimantation dans cette direction (1).

On a pour ce champ structural :

$$(20) \quad h_x = N\sigma_y,$$

où N est un coefficient constant.

Ziegler (2) a étendu la propriété du champ structural à toutes les températures de 17° C. au point de Curie situé à 320° C. et a trouvé que le coefficient N ne varie pas.

On peut déduire la propriété du champ structural du champ moléculaire en admettant que le coefficient de ce dernier a une valeur plus grande n_x dans la direction Ox de facile aimantation et une valeur plus faible n_y dans la direction Oy de difficile aimantation. On a alors

$$(21) \quad h_x = (n_x - n_y)\sigma_y.$$

La constance de la différence $n_x - n_y$ des coefficients des champs moléculaires dans les deux directions est une présomption en faveur de la constance de chacun de ces deux termes. Il serait surprenant en effet qu'il y eût des termes d'ordre supérieur en σ dont la différence serait nulle, alors que les termes du premier ordre sont différents. La proportionnalité du champ moléculaire à l'aimantation est donc nettement suggérée par l'expérience.

Criterion des $\sigma = \text{const.}$ — La thermodynamique va nous permettre de soumettre cette hypothèse ou même l'hypothèse plus générale $h_m = \varphi(\sigma)$ à un contrôle rigoureux. En effet, dans ce cas où, en vertu de (11), le champ moléculaire énergétique est égal au champ moléculaire terme correctif, on a

$$\frac{\partial H_m}{\partial T} = 0$$

(1) P. WEISS, *Journ. de Phys.*, 4^e série, t. 6, 1907, p. 667, et *Journ. de Phys.*, 7^e série, t. 1, 1930, p. 166.

(2) *Thèse Zurich*, 1915.

et l'équation (12) apprend que les lignes $\sigma = \text{const.}$ tracées dans le plan des H et T sont des droites.

Le nickel est la seule substance pour laquelle on possède des données expérimentales suffisamment complètes pour ce contrôle. La planche représentant les lignes $\sigma = \text{const.}$ déduites des isothermes magnétiques données par l'expérience pour la région particulièrement sensible du voisinage du point de Curie a été publiée (1). Elle montre que ces lignes ont une courbure très marquée, en contradiction formelle avec l'hypothèse du champ moléculaire indépendant de la température.

Cependant, il est difficile de tenir pour négligeables les raisons que nous avons d'admettre l'hypothèse $h_m = n\sigma$ et en effet on peut trouver dans une autre hypothèse que les prémisses contiennent implicitement la raison de l'écart entre la théorie et l'expérience.

Variabilité du moment. — On sait combien il est fréquent qu'une même substance existe dans différents états caractérisés par des moments atomiques différents et en particulier que le nickel a trois magnétons au zéro absolu et huit au-dessus du point de Curie. Si nous écrivons l'équation (2) du paramagnétisme sous la forme

$$(22) \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} = F\left(\frac{H}{T}\right)$$

en mettant en évidence la saturation σ_0 et que nous admettions tacitement que σ_0 soit constant alors qu'il est en réalité variable, nous pouvons néanmoins reproduire la loi expérimentale, quelle qu'elle soit, au moyen d'un terme correctif approprié h_m . Seulement celui-ci contiendra non seulement les actions mutuelles qui sont le mécanisme normal de l'équation d'état, mais encore la variabilité de σ_0 . Si σ_0 est fonction de la température, h_m en dépendra aussi et par conséquent aussi H_m . Il n'y a donc plus de raison pour que les $\sigma = \text{const.}$ soient des droites.

L'absence de toute discontinuité de l'aimantation ou de sa dérivée dans tout l'intervalle du point de Curie au zéro absolu

(1) Pierre WEISS et R. FORBER, *Ann. de Phys.*, 10^e série, t. 3, 1926, p. 270, et Pierre WEISS, *Journ. de Phys.*, 7^e série, 1930, p. 171.

montre que la variation de la saturation absolue est continue. Mais étant donnée la discontinuité bien connue des valeurs des moments atomiques, il est naturel d'admettre que la continuité apparente est statistique et résulte d'un mélange à titre variable des deux nickels. Nous admettrons que pour une substance hypothétique à titre fixé le champ moléculaire soit exprimé par

$$h_m = H_m = n\sigma,$$

où n peut être fonction du titre.

Détermination de n par les chaleurs spécifiques. — Les mesures paramagnétiques au-dessus du point de Curie donnent (équation 19) la valeur numérique de n aux températures élevées, c'est-à-dire pour le nickel à 8 magnétons. Les chaleurs spécifiques vont nous donner cette valeur à basse température pour le nickel à 3 magnétons.

Dans une substance non ferromagnétique, après diverses corrections classiques (réduction à volume constant, correction de la dégénérescence quantique et du terme lentement croissant de Born et de Brody) la chaleur atomique a la valeur constante $\frac{6R}{2J}$, c'est-à-dire six fois la part provenant de l'énergie cinétique attachée à un degré de liberté.

L'anomalie de la chaleur spécifique des ferromagnétiques consiste dans un excédent sur la valeur classique et il semble à première vue que l'aire de cet excédent, du zéro absolu jusqu'au point de Curie doive mesurer l'énergie magnétique (négative) au zéro absolu. Dans le cas où la substance, comme le nickel subit un changement d'état, cet excédent devrait comprendre l'énergie de changement d'état.

La figure 1 représente l'excédent donné par les mesures calorimétriques et montre que les choses sont en réalité plus compliquées. Au-dessus du point de Curie, l'excédent sur la valeur normale n'est pas nul comme on s'y attendait, mais a la valeur $\frac{R}{2J}$; la chaleur atomique est donc devenue $7\frac{R}{2J}$, elle a augmenté de la valeur correspondant à l'énergie cinétique d'un degré de liberté. Puisque, à ces températures il n'y a plus d'aimantation

spontanée et que le changement d'état du nickel à 3 magnétons en nickel à 8 magnétons est accompli, la chaleur spécifique supplémentaire ne peut être due qu'à un accroissement de l'énergie

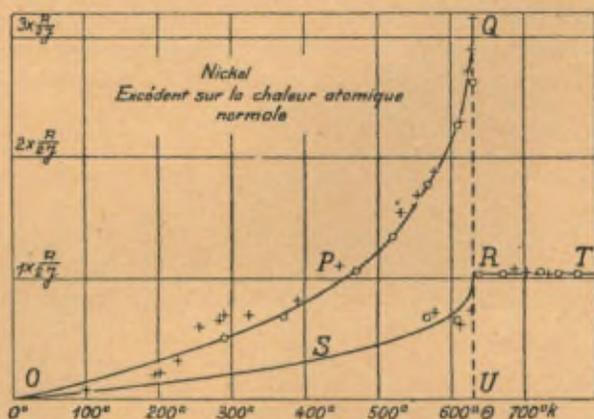


Fig. 1.

thermique spécial aux ferromagnétiques. Il s'agit de dégager l'énergie de désaimantation OPQRSO de l'énergie thermique et de changement d'état OSRUO. La ligne de séparation passe nécessairement par le point R puisque la discontinuité QR observée s'accorde avec celle qui est calculée par

$$(23) \quad \Delta C_0 = -\frac{n}{2J} \left(\frac{d\sigma^2}{dt} \right)_0$$

avec la valeur de n de la région paramagnétique (1).

Quelques points dans la région immédiatement au-dessous du point de Curie où le même calcul est vraisemblablement encore assez approché montrent que la courbe RSO s'abaisse assez rapidement à partir de R. D'autre part, l'excédent total étant faible dans le voisinage du zéro absolu, il en est de même, *a fortiori*, de la partie qui ne concerne pas l'énergie magnétique.

(1) M^{me} Ch. LAPP (Thèse de Strasbourg, 1929, et *Ann. de Phys.*, 10^e série, t. 12, 1929, p. 442) trouve par la mesure des chaleurs spécifiques vraies $\Delta C_0 = 0,037$ rapporté à l'unité de masse. Le calcul à partir des données magnétiques donne $\Delta C_0 = 0,0377$.

Ces renseignements permettent d'évaluer, avec une précision médiocre d'ailleurs, l'aire OSRUO mesurant l'énergie autre que celle de la désaimantation comme étant égale à

$$0,33 \frac{R\theta}{2J}.$$

D'autre part, l'excédent total OPQRUO est égal à

$$0,75 \frac{R\theta}{2J};$$

l'énergie de désaimantation est donc

$$0,42 \frac{R\theta}{2J},$$

Le calcul de l'énergie magnétique au zéro absolu au moyen de

$$(14) \quad U_m = - \frac{n\sigma^2}{2}$$

avec la valeur de n provenant de la région paramagnétique au-dessus du point de Curie donne

$$- 0,436 \frac{R\theta}{2J}.$$

Cette valeur s'accorde avec celle que nous avons déduite des mesures calorimétriques. Le coefficient du champ moléculaire du nickel à 8 magnétons et pour les aimantations faibles est donc valable pour le nickel à 3 magnétons et à la saturation.

Il ne semble pas trop audacieux d'admettre que ce coefficient est aussi le même pour tous les mélanges à titre fixé de ces deux nickels et pour toutes les aimantations.

Sans doute, la précision avec laquelle l'identité du coefficient n dans les deux cas considérés est établie n'est pas très élevée. On peut l'évaluer à 10 pour 100 environ. Mais nous allons nous rendre compte que néanmoins ce résultat a une certaine portée.

Sur la nature du champ moléculaire. — On sait que le champ moléculaire ne peut être attribué aux actions magnétiques à distance que les aimants élémentaires exercent en vertu de la loi de Coulomb et qui sont plus de mille fois trop faibles. Par contre,

on obtient des actions de l'ordre de grandeur voulu en supposant que des dipôles électrostatiques comparables à ceux qui sont connus par l'étude des diélectriques sont liés aux moments magnétiques (1).

Ce mécanisme, dût-il être acceptable pour les ferromagnétiques, ne dispenserait pas d'en chercher un autre pour le champ moléculaire négatif du palladium, du platine et de nombreux ions qu'il est impuissant à représenter. Mais Debye a montré que même dans le cas du champ moléculaire positif, il rencontre de grandes difficultés. Il suppose, en effet, l'orientation des molécules et, en conséquence, un champ magnétique devrait produire une polarisation électrique et un champ électrique et une polarisation magnétique. Les nombreuses tentatives suggérées par Debye pour l'observation de ces effets ont donné des résultats négatifs.

Mais le langage de l'hypothèse électrostatique est commode pour préciser les conditions du problème. Si le moment magnétique élémentaire est μ et le moment électrostatique ε il en résulte, par application de la formule de Lorentz, un champ électrostatique interne qui exerce sur les molécules un couple de même grandeur qu'un champ magnétique :

$$(24) \quad h_m = n\sigma = \frac{4}{3} \pi d \frac{\varepsilon^2}{\mu^2} \sigma,$$

où d est la densité.

Deux hypothèses simples se présentent immédiatement à l'esprit. Le moment électrostatique pourrait être indépendant du moment magnétique ou il pourrait lui être proportionnel. Dans le premier cas, le coefficient du champ moléculaire varierait dans le rapport de 9 à 64 quand μ passe de 8 à 3 magnétons; dans le second, il resterait le même. La première hypothèse doit donc être rejetée.

De ce que le moment atomique et le porteur du champ moléculaire, représenté par le moment électrostatique, varient proportionnellement, il résulte que, très vraisemblablement, ils ne font qu'un. La nouvelle théorie de Heisenberg paraît satisfaire à cette condition.

(1) Pierre WEISS, *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 739; P. DEBYE, *Handbuch der Radiologie*, t. 6, 1925, p. 703.

III. — LA LOI DU PARAMAGNÉTISME.

La loi du champ moléculaire étant connue, il semble que la loi du paramagnétisme sous-jacent doive se déduire immédiatement des faits observés et que, notamment, la topographie complète de l'aimantation du nickel en fonction du champ et de la température ⁽¹⁾ la détermine surabondamment. En réalité, la question est compliquée des changements de moment atomique qui obéissent à des lois inconnues.

Au-dessus du point de Curie. — L'observation de la variation linéaire de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de la température au-dessus du point de Curie fait connaître des régions étendues où la substance reste dans le même état. Dans ces régions, la connaissance expérimentale du paramagnétisme se réduit à celle de la constante de Curie, et, ici, comprendre le mécanisme de l'aimantation revient à déduire la constante de Curie des données atomiques. L'état de cette question est résumé dans les paragraphes suivants.

Les moments atomiques : a. Théories de Langevin, de Lenz et d'Ehrenfest. — L'étude des moments atomiques des paramagnétiques rentre dans le cadre du rapport de M. B. Cabrera. Ici, je résumerai seulement ce qui touche à l'équation d'état des ferromagnétiques.

On sait que la théorie de Langevin reposant sur la mécanique statistique classique donne, par le développement en série de (15) :

$$(24) \quad C = \frac{\sigma_0^2}{3R},$$

où σ_0 est la saturation absolue et R la constante des gaz. Par contre, la théorie de Lenz qui exprime la répartition statistique d'orbites électroniques d'orientation fixe, perpendiculaires au champ, entre le sens dextrogyre et lévogyre, donne

$$(25) \quad C = \frac{\sigma_0^4}{R}.$$

⁽¹⁾ Pierre WEISS et R. FORREN, *Ann. de Phys.*, 10^e série, t. 5, 1926, p. 153; t. 12, 1929, p. 316.

Ehrenfest a montré que si l'on suppose les orbites de Lenz orientées en tous sens, on retrouve la relation classique (24).

b. Théories quantiques. — Plusieurs théories quantiques (Pauli, Epstein, Sommerfeld, Laporte, Hund, Bose) ont été données qui font dériver la constante de Curie des états de la matière connus par l'analyse spectrale et décrits au moyen des nombres de quanta caractérisant le porteur du moment, atome, ion ou molécule. On a, d'après Sommerfeld, Laporte, Hund, etc.,

$$(26) \quad C = \frac{g^2 j(j+1) \mu_B^2}{3R},$$

où g est le facteur de Landé, j le nombre de quanta internes, $\mu_B = N \frac{h}{4\pi} \frac{e}{m}$ le magnéton de Bohr rapporté à l'atome-gramme.

Puisque la saturation absolue est

$$(27) \quad \sigma_0 = g j \mu_B,$$

il s'ensuit

$$(28) \quad C = \frac{j+1}{j} \frac{\sigma_0^2}{3R}.$$

Dans cette théorie, les moments atomiques sont des multiples rationnels jg du magnéton de Bohr. La saturation est connue sans ambiguïté [équation (27)] et la relation (28) entre la saturation et la constante de Curie est différente de celle de la théorie classique.

c. Mécanique ondulatoire. — Van Vleck a montré que la mécanique ondulatoire conduit à la même relation (26) entre les nombres quantiques et la constante de Curie. Mais jg ne mesure plus le moment de l'atome, mais la valeur maxima de sa projection dans la direction du champ. Le moment lui-même est égal à $g\sqrt{j(j+1)}$ magnétons de Bohr et la saturation théorique correspondant au parallélisme complet est

$$(29) \quad \sigma_0 = g \sqrt{j(j+1)} \mu_B.$$

Elle est donc un multiple irrationnel du magnéton de Bohr. Mais si l'on substitue σ_0 de (29) dans (26), on retrouve la relation

classique :

$$(30) \quad C = \frac{\sigma_0^2}{3R}.$$

Reste à savoir si la saturation observée aux basses températures est σ_0 correspondant à l'alignement complet des aimants élémentaires ou σ_0 égal à la valeur maxima de leur projection sur la direction du champ ($m = j$ dans la notation habituelle).

Dans le premier cas la saturation et la constante de Curie de l'équation d'état sont reliées entre elles par la formule classique (30), dans le second par la formule quantique (25).

d. Théorie de Cabrera et Palacios. — Cabrera et Palacios ⁽¹⁾ ont donné une théorie du paramagnétisme qui, comme les autres théories quantiques d'avant la mécanique ondulatoire, repose sur la distribution statistique d'orbites d'orientation discontinue. La quantification ne se fait pas par rapport à la direction privilégiée donnée par le champ extérieur, mais par rapport à des axes liés à la matière ⁽²⁾ (le réseau cristallin ou l'atome lui-même). Cette théorie donne la relation classique (24) pour toute substance réellement isotrope (liquide, cristal cubique) ou isotrope par compensation (poudre cristalline).

e. Comparaison des communes mesures des moments mesurés aux basses températures et déterminés par la constante de Curie. Justification de la formule classique. — Les substances denses, sur lesquelles portent en général les mesures magnétiques, sont dans des conditions très différentes des gaz extrêmement dilués de l'analyse spectrale et de l'expérience de Gerlach et Stern. Aussi ne doit-on pas être surpris de ce que leurs propriétés ne soient pas les mêmes. Les différences se manifestent en particulier dans la question des moments atomiques et notamment par la comparaison que nous allons faire de leur commune mesure déduite d'une part de la saturation aux basses températures et de l'autre des moments calculés à partir de la constante de Curie au moyen de la formule classique.

⁽¹⁾ *An. Soc. Esp. Fis. Quim.*, t. 24, 1928, p. 293.

⁽²⁾ Cette théorie contient ainsi, sous une autre forme, l'idée de l'entraînement de la direction privilégiée de quantification par l'agitation thermique due à E. Bauer.

La commune mesure des moments du fer et du nickel aux basses températures a été redéterminée récemment ⁽¹⁾ avec grand soin. Elle a été trouvée égale à 1125,6, valeur de 1,9 pour 1000 plus élevée que celle de 1911. Ce « magnéton expérimental » est de 7,0 pour 1000 supérieur à la cinquième partie du magnéton de Bohr, calculé avec les données récentes ⁽²⁾, $\frac{e}{m}$ étant emprunté aux mesures de déviation des rayons cathodiques. Si l'on adopte la valeur de $\frac{e}{m}$ provenant des données spectroscopiques, l'écart est de 11,4 pour 1000. Les autres saturations absolues aux basses températures, déterminées avec une moindre précision, sont aussi, au degré de cette précision, des multiples entiers du magnéton expérimental à l'exception du cobalt hexagonal pour lequel on a trouvé 8,5 magnétons. En discutant les propriétés des alliages des séries Ni-Cu, Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Co, M. R. Forrer ⁽³⁾ a dégagé récemment un ensemble de données expérimentales, indépendantes de celles des métaux purs, qui viennent augmenter le nombre de celles sur lesquelles s'appuie cette commune mesure.

D'autre part, M. B. Cabrera ⁽⁴⁾ a déduit par la méthode des moindres carrés de l'ensemble des moments atomiques, calculés à partir de la constante de Curie par la formule classique (au nombre de 160) la valeur de 1125,0.

On peut se servir, pour faire cette détermination à partir des données paramagnétiques de la liste des moments atomiques connus avec le plus de précision que M. Foëx et moi-même avons dressée récemment ⁽⁵⁾. Tous ces moments, au nombre de 17, sont très voisins de nombres entiers de magnétons, sauf l'une des valeurs de Fe^{II} voisine de 26,5 et l'une de celles de Co^{II} voisine de $25\frac{2}{3}$. Si, éliminant ces deux moments fractionnaires, on divise la somme des 15 moments restants par le nombre des magnétons, on trouve 1125,8.

⁽¹⁾ P. WEISS et R. FORRER, *Ann. de Phys.*, 10^e série, t. 12, 1929, p. 279.

⁽²⁾ R. T. BIRGE, *Phys. Rev.* (Supplément), vol. 4, 1929, p. 63 : Magnetic moment per mole for one Bohr magneton per molecule, deflection 5589 ± 11 ; spectroscopic 5564 ± 10 .

⁽³⁾ *Comptes rendus*, t. 190, 1930, p. 1284.

⁽⁴⁾ *Annales Soc. Esp. Fis. y Quim.*, t. 28, 1930, p. 431.

⁽⁵⁾ *Comptes rendus*, t. 187, 1928, p. 744.

L'identité des communes mesures provenant des deux groupes de moments est donc établie avec une haute précision. Cette coïncidence ne se serait pas produite si l'une des valeurs provenait de calculs faits avec une formule inexacte, alors que l'autre en est indépendante. L'expérience, d'accord avec Ehrenfest, Cabrera et Palacios et van Vleck, impose donc la formule classique.

Mais les moments trouvés ne sont pas les multiples irrationnels du magnéton de Bohr de la théorie de van Vleck; ils partagent avec les moments de Sommerfeld ou avec les projections maxima de van Vleck la propriété d'être des fractions rationnelles de l'unité théorique. La multiplicité des moments d'une même substance sans changement chimique apparent et la prédominance du sous-multiple cinq du magnéton de Bohr dans les moments des deux origines sont encore inexplicables.

La loi du paramagnétisme par l'aimantation spontanée ⁽¹⁾. — Supposons que nous possédions la grandeur de l'aimantation spontanée d'un ferromagnétique à toutes les températures (fig. 2).

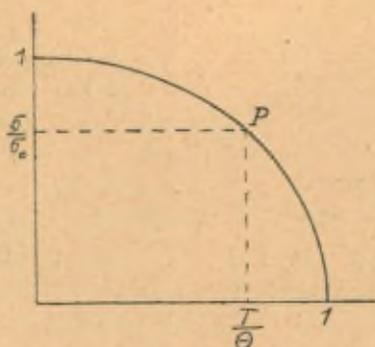


Fig. 2.

Le point P donnera pour une certaine valeur du rapport de la température à celle du point de Curie la valeur de $\frac{\sigma}{\sigma_0}$. Il s'agit

⁽¹⁾ La déduction de la loi du paramagnétisme à partir de celle de l'aimantation spontanée n'est possible d'une manière simple que pour une substance de moment fixe. Nous admettons en outre la loi du champ moléculaire $H = n\sigma$ que nous avons établie dans le cas du nickel.

de trouver la valeur correspondante de la variable a de Langevin :

$$a = \frac{\sigma_0 H}{RT},$$

qui devient, dans le cas de l'aimantation spontanée où le champ H est le champ moléculaire $n\sigma$,

$$a = \frac{\sigma_0^2 n \sigma}{RT \sigma_0}$$

et, puisque nous avons établi que la relation classique (24) est valable entre σ_0 et C ,

$$a = \frac{3nC}{T} \frac{\sigma}{\sigma_0}$$

et, à cause de (16),

$$(31) \quad a = 3 \frac{\theta}{T} \frac{\sigma}{\sigma_0}.$$

On déduira donc immédiatement des coordonnées d'un point de la courbe un système de valeurs de $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ et de a .

Loi d'approche de l'aimantation paramagnétique vers la saturation absolue. — Nous avons vu que la déduction de la loi du paramagnétisme des lois combinées de l'aimantation spontanée et du champ moléculaire se heurte à l'objection du changement de moment. Mais la considération du cas de la magnétite dont nous parlons plus loin permet de donner une solution qualitative au problème plus particulier qui consiste à déduire la loi d'approche de l'aimantation paramagnétique vers la saturation de l'approche de l'aimantation spontanée vers sa valeur limite au zéro absolu.

On trouve d'une manière générale pour l'aimantation spontanée la loi d'approche quadratique (1) exprimée par

$$(32) \quad \sigma = \sigma_0(1 - AT^2 - BT^4 - \dots).$$

Dans le cas du fer, la différence entre la valeur effectivement mesurée à la température la plus basse et la valeur limite n'est que de 2 pour 1000, dans le cas du cobalt elle est de 1 pour 1000 environ. Il est donc extrêmement peu probable que la loi change

(1) Pierre WEISS et R. FORRER, *Ann. de Phys.*, 10^e série, t. 12, 1929, p. 288.

de caractère dans le petit intervalle qui reste à courir jusqu'à la limite. Le cas de la magnétite, où la variation du moment est faible et de sens contraire à ce qu'elle est dans les métaux, permet d'affirmer que cette loi expérimentale n'est pas due à quelque compensation de la variation thermique régulière par le changement de moment, mais est bien le fait de l'équation d'état.

Pour l'objet que nous nous proposons, il n'est pas nécessaire de faire appel, explicitement, à la relation entre le champ moléculaire et l'aimantation. La considération de la limite h_{m_0} vers laquelle tend h_m pour $\sigma = \sigma_0$ suffit. Remplaçant h_m par cette limite, on a pour la variable a de la loi du paramagnétisme :

$$(33) \quad a = \frac{\sigma_0 h_{m_0}}{RT}$$

et, en portant la valeur de T tirée de cette équation dans (32) réduite à son premier terme,

$$\sigma = \sigma_0(1 - \Lambda T^2),$$

il vient

$$(34) \quad \sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{\Lambda \sigma_0^2 h_{m_0}^2}{R^2 a^2} \right) = \sigma \left(1 - \frac{B}{a^2} \right),$$

où B est une nouvelle constante.

L'approche de l'aimantation paramagnétique vers la saturation est donc du second ordre en $\frac{H}{T}$.

Des mesures du type de celles de Woltjer et Kamerlingh Onnes sur le sulfate de gadolinium, faites avec une haute précision dans la région des valeurs élevées de $\frac{H}{T}$ permettraient de confronter avec l'expérience l'équation (34) et les hypothèses sur lesquelles elle repose. Il est intéressant aussi de la rapprocher des lois théoriques qui ont été données pour le paramagnétisme. La loi de Langevin,

$$(15) \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} = \coth a - \frac{1}{a},$$

donne une approche du premier ordre :

$$(35) \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{1}{a}.$$

La loi de Lenz,

$$(36) \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} = \text{th } a,$$

devient, pour les grandes valeurs de a :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - 2 e^{-2a}$$

avec un contact d'ordre infini entre la courbe et l'asymptote. Il en est de même pour les lois quantiques de Debye, de Léon Brillouin, de D. M. Bose. Seule la loi du paramagnétisme que l'on obtient au moyen du modèle d'Ehrenfest, dans lequel les orbites de Lenz ont toutes les orientations possibles, vérifie la loi expérimentale. On a en effet ⁽¹⁾ la loi limite :

$$(38) \quad \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{1}{2} - \frac{\pi^2}{24} \frac{1}{a^2}.$$

Mais elle est inacceptable parce qu'elle donne, non la saturation absolue, mais une saturation apparente $\frac{\sigma_0}{2}$ qui provient de la répartition hémisphérique des moments.

En définitive, le mécanisme de l'aimantation paramagnétique satisfaisant à la condition imposée par la loi d'approche de l'aimantation spontanée vers la saturation absolue reste à trouver.

IV. — CHANGEMENTS DE MOMENT.

Cas de la magnétite. — L'importance relative de la variation du moment atomique entre le zéro absolu et les températures élevées est inégale dans les différents ferromagnétiques. Elle est considérable dans le cas du nickel; dans le cas du fer elle est plus faible en valeur relative, le moment passant de 11 magnétons à une valeur voisine de 16 (la détermination exacte de cette dernière est rendue délicate par la petitesse de l'étendue de la variation linéaire, interrompue par la transformation $\beta\gamma$). Dans le cobalt à l'état γ , le moment est 9 aux basses températures et 15 au-dessus du point de Curie.

(1) DEBYE, *Maxz Handbuch der Radiologie*, t. 6, 1925, p. 713.

L'étude des alliages a même permis de constater l'existence de substances singulières dont le moment est nul aux basses températures et égal à 5 magnétons dans la région de la variation linéaire de $\frac{1}{\chi}$. Tel est le cas des alliages Ni_2Cu_3 et de $\text{Ni}_{19}\text{Cr}_3$ (1).

Par contre, les moments de la magnétite aux basses températures et au-dessus du point de Curie sont peu différents. Au zéro absolu, elle a 10 magnétons par atome de fer ferrique. La détermination numérique précise du moment aux températures élevées se heurte à des difficultés. On possède bien des mesures précises sur l'aimantation au-dessus du point de Curie (2), mais la loi linéaire du paramagnétisme variable de Fe_2O_3 est masquée par son paramagnétisme constant superposé et par le paramagnétisme variable de FeO . On peut l'en dégager et l'on trouve avec une certaine approximation que la magnétite a 9 magnétons au-dessus du point de Curie. La variation du moment est donc faible et elle est de sens inverse de celle des métaux. Elle est assez grande pour que la détermination de la loi du paramagnétisme par l'aimantation spontanée ne soit pas possible. Mais on peut, par la comparaison des propriétés de la magnétite avec celles des substances à forte variation du moment, reconnaître si tel caractère est dû à la variation du moment ou non. Nous avons déjà procédé ainsi dans la déduction de la loi d'approche du paramagnétisme vers la saturation absolue.

La chaleur spécifique additionnelle au-dessus du point de Curie. —

On peut se demander notamment si l'acquisition de l'énergie cinétique d'un nouveau degré de liberté est due au changement de moment ou au jeu naturel du mécanisme de l'équation d'état. Dans le cas de la magnétite, un caractère qualitatif qui se manifeste sur la courbe des chaleurs spécifiques vraies PQRS (fig. 3) (3) avant toute réduction à volume constant et correction quantique permet de constater que le terme additionnel existe. En effet, si les

(1) P. WEISS et R. FORRER, inédit.

(2) KOPP, *Thèse Zurich*, 1919; P. WEISS et FORRER, inédit.

(3) D'après P. WEISS, PICCARD et CARRARD, *Arch. Sc. phys. et nat.*, t. 43, 1917, p. 121.

chaleurs spécifiques ne se distinguaient de celles d'une substance non ferromagnétique que par le terme magnétique, la courbe au-dessus du point de Curie UR prolongée vers les basses températures s'approcherait tangentiellement de la branche ascendante vers le zéro absolu, comme URV. Au lieu de cela, la courbe expérimentale SR au-dessus du point de Curie, prolongée vers le bas, rencontre la branche ascendante en T, à 400°C. environ, comme

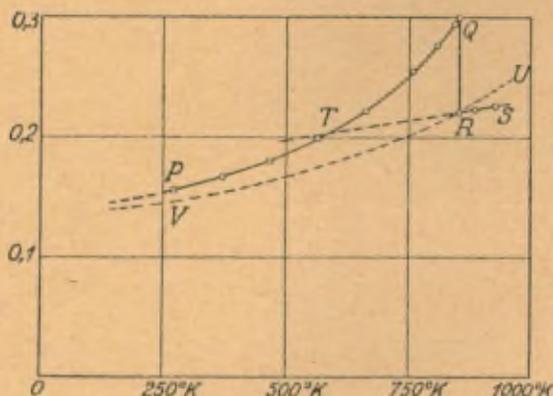


Fig. 3.

dans le cas du nickel et met ainsi en évidence le relèvement de RS par le terme thermique additionnel.

Il est difficile d'évaluer numériquement la valeur de l'excédent. Les chaleurs spécifiques vraies n'ont pas été mesurées directement mais déduites de la chaleur spécifique moyenne. Il en résulte une moindre sûreté dans la région de variation rapide et l'on ne possède pas les éléments d'une réduction précise au volume constant et de la dégénérescence quantique. Néanmoins, on peut estimer que, rapportés à un atome ferromagnétique, c'est-à-dire pour $\frac{1}{2}$ (Fe_2O_3 , FeO), la discontinuité aussi bien que le terme additionnel sont de 4 à 6 fois plus grands que pour l'atome de nickel. L'énergie thermique supérieure à la valeur normale au-dessus du point de Curie est donc le fait des propriétés régulières des ferromagnétiques et ne dépend pas du changement de moment.

Cette constatation vient à l'appui de l'interprétation de M. E.

Bauer (1) d'après laquelle la chaleur spécifique additionnelle serait aux basses températures l'énergie cinétique liée à l'énergie potentielle magnétique du champ moléculaire et aux températures élevées l'énergie cinétique de rotation du porteur de moment.

V. — LES DEUX POINTS DE CURIE, FERROMAGNÉTIQUE ET PARAMAGNÉTIQUE.

Le rapprochement des faits observés et de la théorie nous a déjà obligés à tenir compte de la variation du moment, c'est-à-dire d'une notion étrangère à l'équation d'état au sens restreint que nous avons défini. Nous allons maintenant examiner, avec les deux points de Curie paramagnétique et ferromagnétique, d'autres données expérimentales incompatibles avec l'équation d'état simplifiée et que j'ai d'abord cru pouvoir rapporter aussi à la variation du moment (2), mais qui relèvent probablement d'un mécanisme différent.

On sait depuis longtemps que le point de Curie θ_f (fig. 4) déter-

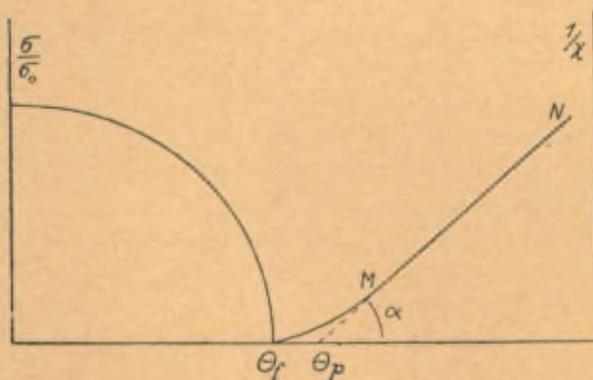


Fig. 4.

miné par la disparition de l'aimantation spontanée est en général notablement inférieur au point de Curie θ_p obtenu par l'inter-

(1) E. BAUER, *Journ. de Phys.*, 6^e série, t. 10, 1929, p. 354.

(2) *Comptes rendus*, t. 180, 1925, p. 358.

section de la droite MN des $\frac{1}{\chi}$ avec l'axe des températures. L'expérience donne pour $\frac{1}{\chi}$ un raccord curviligne qui aboutit en θ_f .

Explication par la variation du titre en nickel à 3 et à 8 magnétons. — Dans le cas du nickel, la distance entre θ_p et θ_f est de 20° environ. Si l'on admet qu'à partir du point M où la courbe quitte la droite le nickel à 8 magnétons commence à se transformer en nickel à 3 magnétons, la constante de Curie qui est donnée par la loi des mélanges

$$C = x C_3 + y C_8$$

diminue. En même temps, puisque la constante du champ moléculaire n est la même pour tous les nickels à titre fixé, en vertu de l'équation

$$(16) \quad n C = \theta,$$

le point de Curie s'abaisse. Dans l'équation

$$(19) \quad \frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C},$$

θ et C sont tous deux variables avec le titre et le point représentant $\frac{1}{\chi}$ décrit une courbe jusqu'à la température où T , étant égal à θ_f , le ferromagnétisme apparaît.

Cette interprétation s'appuie sur des faits bien établis : le changement de moment et la constance du coefficient du champ moléculaire. Dans la magnétite ⁽¹⁾ dont les moments sont peu différents, les deux points de Curie sont confondus.

Point de Curie de renversement. — Récemment M. R. Forrer ⁽²⁾ a été amené, par des expériences d'un caractère tout nouveau, à présenter le problème des deux points de Curie sous un jour très différent. Je vais résumer les faits et les idées qu'il y a rattachés. On sait que, par un traitement mécanique spécial, il a réussi à mettre un fil de nickel dans un état où son cycle d'aimantation est très approximativement rectangulaire (*fig. 5*). Les côtés

⁽¹⁾ R. FORRER, *Journ. de Phys.*, 7^e série, t. 2.

⁽²⁾ *Journ. de Phys.*, 6^e série, t. 7, 1926, p. 109; t. 10, 1929, p. 247.

verticaux du cycle sont interprétés par lui comme provenant

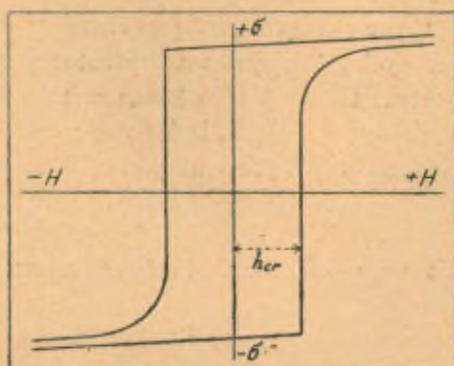


Fig. 5. — Cycle du nickel traité.

du retournement bout pour bout d'aimants élémentaires sous

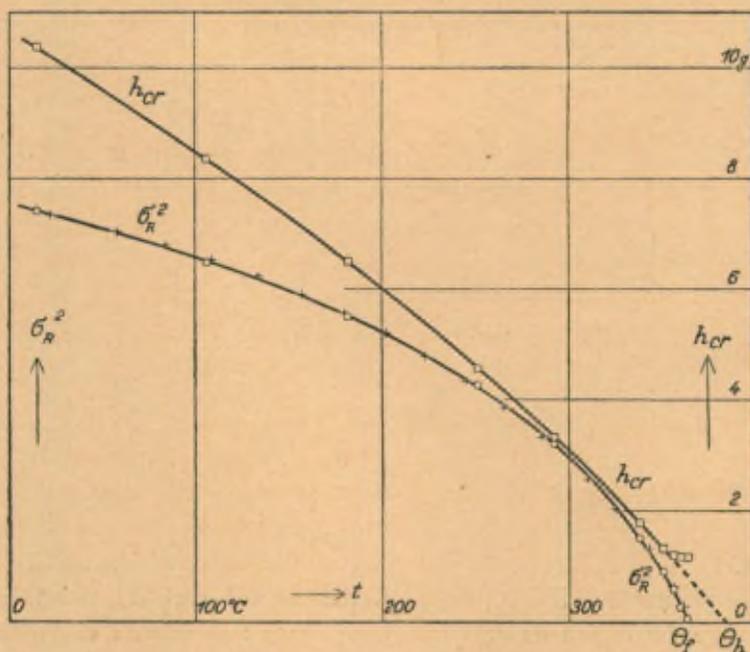


Fig. 6. — Carré de l'aimantation rémanente et champ critique du nickel traité.

l'influence d'un champ critique mesuré par la moitié de la

largeur du cycle. La hauteur de ces cycles est égale à la moitié de l'aimantation à saturation, c'est-à-dire de l'aimantation spontanée et peut, par conséquent, lui servir de mesure.

L'étude de ces cycles à diverses températures a appris que, tandis que la hauteur tombe à zéro à une certaine température, le point de Curie ferromagnétique, la largeur a encore une valeur finie. En représentant graphiquement (fig. 6) le carré de l'aimantation rémanente σ_r^2 et le champ critique h_c en fonction de la température, on obtient deux lignes faiblement courbées, dont la première aboutit au point de Curie ferromagnétique θ_f , situé pour cette substance à 364° et dont l'autre, par une extrapolation peu éloignée, donne un point θ_h , situé à 384° que M. Forrer appelle le « point de Curie de renversement ».

Or, cette différence de 20° est la moyenne de la valeur trouvée par différents observateurs pour $\theta_p - \theta_f$; donc $\theta_h = \theta_p$. Le champ critique s'annule au point de Curie paramagnétique.

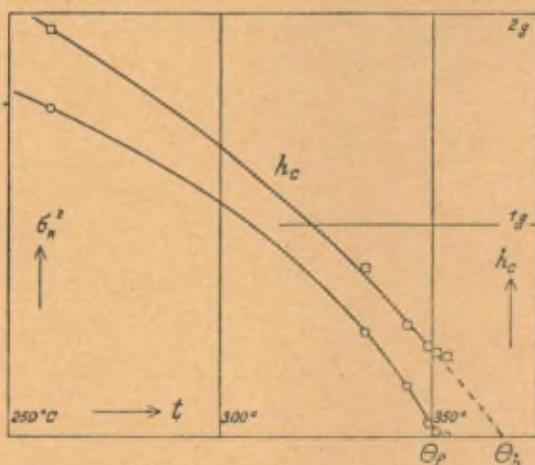


Fig. 7. — Carré de l'aimantation rémanente et champ coercitif d'un nickel dur.

Cette coïncidence suggère à M. Forrer la proposition suivante concernant la loi du paramagnétisme au-dessus du point de Curie : *La région de variation linéaire de l'inverse du coefficient d'aimantation avec la température est celle où la répartition entre deux directions opposées est statistique, aucune force interne finie ne s'opposant au renversement d'un aimant déterminé.*

Le champ coercitif comme moyen de détermination de θ_p . — Le champ coercitif d'une substance quelconque a une parenté évidente avec le champ critique du nickel traité. M. Forrer établit expérimentalement sur un nickel dur (fig. 7) très différent du nickel traité que le champ coercitif s'annule, lui aussi, en θ_p . Il en résulte une méthode générale applicable à tous les ferromagnétiques, pour déterminer le point de Curie paramagnétique au moyen d'observations faites dans la région ferromagnétique.

Des mesures de E. M. Terry permettent d'appliquer cette méthode au fer. Elles donnent $\theta_f = 769^{\circ},5$ et $\theta_h = 783^{\circ},5$. La différence de 14° est voisine de celle qui peut être déduite des valeurs de θ_f et de θ_h , observées par plusieurs auteurs.

Inversion des deux points de Curie. — M. Forrer s'est demandé si les deux points de Curie qui représentent des propriétés différentes de la matière et qui néanmoins semblent attachés l'un à l'autre, puisque leur différence n'est jamais que d'un petit nombre de degrés, auraient une indépendance suffisante pour que leur ordre dans l'échelle des températures puisse être interverti (fig. 8).

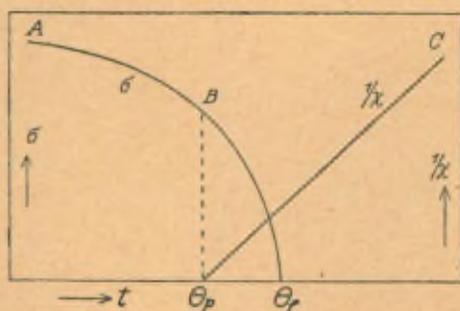


Fig. 8. — Inversion des deux points de Curie.

Il prévoyait que par suite du libre renversement des aimants élémentaires au-dessus de θ_p l'aimantation spontanée serait impossible et qu'à cette température elle tomberait d'une valeur finie à zéro. On n'obtiendrait le point θ_f que par extrapolation de la courbe de l'aimantation spontanée au-dessus de θ_p . Ce cas se trouve être exactement réalisé dans les expériences déjà anciennes de Preuss ⁽¹⁾ sur les ferrocobalts (fig. 9).

⁽¹⁾ Thèse Zurich, 1912.

Deux conditions pour la production de l'aimantation spontanée, deux mécanismes du ferromagnétisme. — Puisque les deux points de Curie expriment deux propriétés différentes, il y a lieu de les attribuer à deux mécanismes différents. Au-dessous du point de Curie paramagnétique, un champ magnétique fini est nécessaire

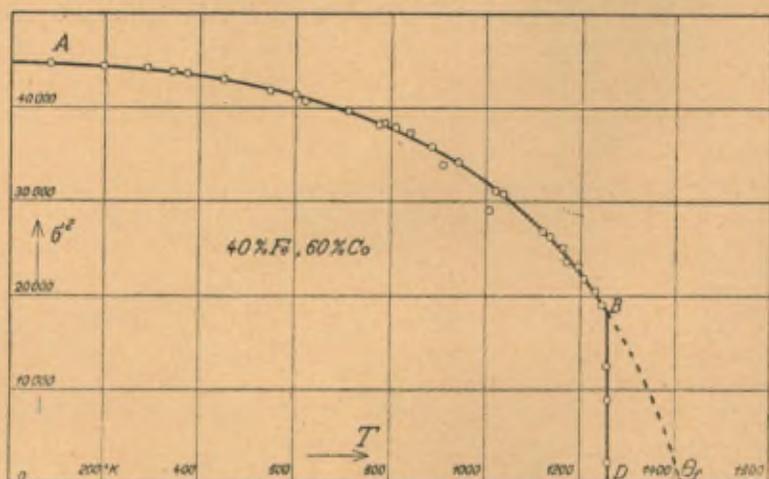


Fig. 9. — Carré de l'aimantation à saturation d'un ferrocobalt.

pour opérer le renversement du moment. Au-dessus de θ_p , le renversement a lieu sans qu'il soit nécessaire de surmonter aucune résistance. L'aspect du cycle rectangulaire suggère qu'il s'agit ici du sens du moment atomique sans que soit mise en cause son orientation.

On sait d'autre part que certaines substances non ferromagnétiques possèdent une anomalie de dilatation tout à fait semblable à celle des ferromagnétiques (1). Elle consiste dans un excédent ou défaut de volume qui décroît, quand la température s'élève et s'annule à une température qui joue le rôle du point de Curie. On peut admettre que dans ces substances, les parties élémentaires de la matière (molécules, atomes ou parties d'atomes) prennent une *orientation spontanée* et qu'il ne manque que le moment pour que l'orientation se manifeste par une aimantation spontanée.

(1) Par exemple Fe_2O_3 non ferromagnétique. CHAUDRON et FORESTIER, *Comptes rendus*, t. 179, 1924, p. 763; FORESTIER, *Thèse Paris*, 1928. Ce Rapport, p. 334.

Il est donc naturel d'admettre que l'une des parties du mécanisme de l'aimantation des ferromagnétiques n'est pas magnétique. Et comme ce ne saurait être celle qui se rattache à θ_p , qui exprime deux propriétés, le renversement et l'aimantation paramagnétique, où le champ intervient, il faut que ce soit celle qui se rattache à θ_f .

L'orientation spontanée fixerait la direction et non le sens de l'aimantation. L'indépendance des deux parties du mécanisme fait supposer qu'elles ne s'exercent pas sur le même porteur. Il faut les localiser différemment dans l'atome.

On peut donc, pour un ferromagnétique, distinguer trois régions de température : dans la première, la plus basse, il y a orientation spontanée et hystérèse; dans la deuxième, entre les deux points de Curie, une seule des conditions est remplie. Dans le cas normal (nickel, fer, cobalt, ferrocobalts, nickel-cobalt, nickel-cuivre), c'est l'hystérèse; dans le cas exceptionnel des ferrocobalts, c'est l'orientation spontanée. Dans le premier cas le défaut d'orientation spontanée, dans le second le défaut d'hystérèse empêche l'aimantation spontanée. Enfin, dans la troisième région au-dessus des deux points de Curie, aucune des deux propriétés ne subsiste. Le renversement est libre, la loi du paramagnétisme est vérifiée.

Pour la réalisation de l'aimantation ferromagnétique, les deux propriétés sont nécessaires, l'orientation spontanée et l'hystérèse. Une des deux ne suffit pas.

Telles sont les idées que M. Forrer a dégagées de l'existence des deux points de Curie et des faits qui s'y rattachent. Sans doute cet effort d'interprétation ne constitue pas encore une théorie, mais il a le mérite de rapprocher de nombreux faits dont la liaison n'avait pas été aperçue.

VI. — AUTRES PHÉNOMÈNES RESTÉS EN DEHORS DE L'ÉQUATION D'ÉTAT AU SENS RESTREINT.

On pouvait craindre que, dans les métaux isotropes en apparence, les phénomènes se rattachant à l'obliquité de l'aimantation sur le champ ne fussent dus à mille causes accidentelles comme les fissures de la matière, les tensions intérieures, la distorsion des

réseaux par des atomes étrangers, et que tous ces effets ne puissent donner lieu qu'à des apparences confuses.

L'expérience a montré au contraire que plusieurs des faits restés en dehors de l'équation d'état restreinte obéissent à des lois remarquablement nettes, qui montrent qu'ils sont l'effet de propriétés plus fondamentales qu'on ne l'avait supposé.

Aimantation initiale. — Lord Rayleigh a montré, et de nombreux observateurs ont confirmé, que le lieu des sommets des cycles d'aimantation de petite amplitude est donné par

$$(39) \quad \tau = aH + bH^2,$$

où les constantes a et b ont des significations simples et nettement différentes. Le coefficient d'aimantation initial a mesure la partie réversible, b la partie irréversible du phénomène. L'aire des cycles de petite amplitude est en effet :

$$(40) \quad W = \frac{4}{3}bH^3.$$

Il ne s'agit pas, dans la relation de Lord Rayleigh, d'un simple développement en série d'une fonction représentant l'aimantation, arrêté arbitrairement au deuxième terme. La différence de signification de a et de b s'oppose à cette interprétation. D'ailleurs a donnerait l'ordonnée à l'origine et b le coefficient angulaire au départ de la représentation de

$$(39a) \quad \chi = a + bH$$

en fonction de H , rien ne permettant de prévoir que la suite est une droite dans un grand intervalle, comme le donne l'expérience.

Variation thermique de a et de b . — La variation thermique des deux coefficients a et b a été l'objet de recherches précises (1) qui ont montré qu'ils obéissent à des lois régulières et imprévues.

Les deux quantités a et b croissent d'abord lentement puis de plus en plus vite avec la température pour atteindre des

(1) Trois Thèses de Zurich : RADOVANOVIČ (1911), RENGER (1913), DE FREUDENREICH (1918) et P. WEISS et DE FREUDENREICH, *Arch. Sc. phys. et nat.*, t. 39, 1915, p. 125; t. 42, 1916, p. 5 et 449.

valeurs très élevées au point de Curie et ensuite tomber presque instantanément à zéro. La marche des courbes à la température ordinaire est compatible avec des valeurs nulles au zéro absolu. Et, en effet, à la température de l'hydrogène liquide, les deux coefficients ont des valeurs très faibles ⁽¹⁾.

Pour toutes les substances étudiées, on a trouvé entre a et b une curieuse relation potentielle où l'exposant, qui est un nombre entier ou une fraction rationnelle simple, semble caractéristique de la nature de la substance. Par contre, le coefficient numérique de cette relation semble dépendre d'une manière capricieuse de l'échantillon ou du traitement qu'il a subi. On a, pour le nickel :

$$b = 0,000816 a^4 \quad (\text{Radovanovič}).$$

Des expériences de contrôle très précises ont donné pour le nickel :

Températures croissantes :

$$b = 0,000462 a^{4,09} \quad (\text{P. Weiss et de Freudenreich});$$

Températures décroissantes :

$$b = 0,000466 a^{4,02} \quad (\text{id.}).$$

La figure 10 représente $\log a$ en fonction de $\log b$ d'après les deux séries de mesures. L'inclinaison des droites donne les exposants.

On trouve pour le fer :

$$b = 0,0678 a^{\frac{5}{2}} \quad (\text{Renger}).$$

D'autres séries sur le même fer, après des traitements différents, ont donné des valeurs quelque peu différentes du coefficient numérique, l'exposant restant le même.

On trouve pour la magnétite (ou plutôt pour un oxyde de fer voisin de la magnétite obtenu par fusion de Fe_2O_3 au chalumeau oxyhydrique dans une capsule en iridium)

$$b = 0,0191 a^{\frac{12}{5}} \quad (\text{Renger}).$$

(1) A. PERRIER et H. KAMERLINGH ONNES, *Comm. Leiden*, n° 126, 1912.

Pour le ferronickel répondant à la formule Fe_2Ni , les courbes représentant a et b en fonction de la température ont un maximum aigu à 144°C . Cette température sépare des régions où la subs-

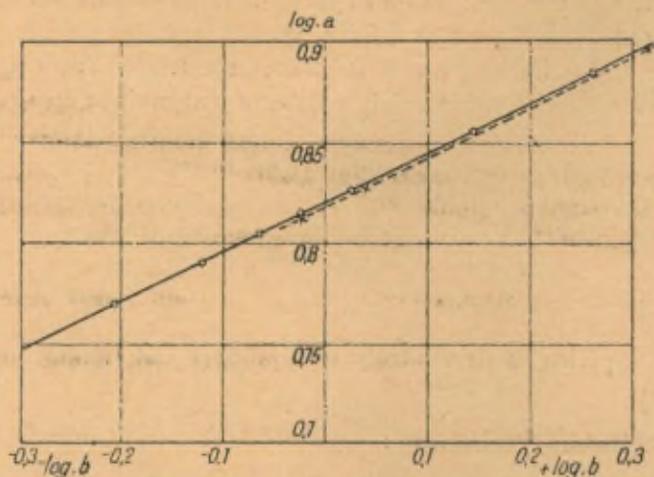


Fig. 10. — Aimantation initiale du nickel; $\log a$ en fonction de $\log b$.

tance a des propriétés différentes. On a pour Fe_2Ni ($t < 144^\circ$) :

$$b = 0,000658 a^{7,04} \quad (\text{P. Weiss et de Freudenreich}).$$

Il y a pour la région au-dessus de 144° deux valeurs a_1 et a_2 de a et b_1 et b_2 de b . En effet, la représentation graphique de $\chi = a + bH$ se présente sous l'aspect de droites coudées très nettes (fig. 11). L'abscisse du coude passe de 0,04 à 0,06 gauss quand la température varie de 156°C . à 191°C . On trouve pour Fe_2Ni ($t > 144^\circ\text{C}$.):

$$b_1 = 2,00 a_1^{1,96} \quad (\text{P. Weiss et Freudenreich});$$

$$b_2 = 1,78 a_2^{1,40} \quad (\text{id.}),$$

Enfin la relation

$$a_2 = 0,544 a_1^{0,69} \quad (\text{id.})$$

indique une dépendance entre les coefficients a de part et d'autre du coude.

Un changement d'état se produisant à une certaine valeur du

champ s'il se manifestait par une discontinuité du graphique $\chi=f(H)$ ne serait pas trop surprenant. Mais il est tout à fait singulier que le terme réversible a et irréversible b varient en même temps de façon que χ reste continu. Le ferrocobalt Fe_2Co dont nous parlons plus loin fournit un autre exemple tout aussi net de droites

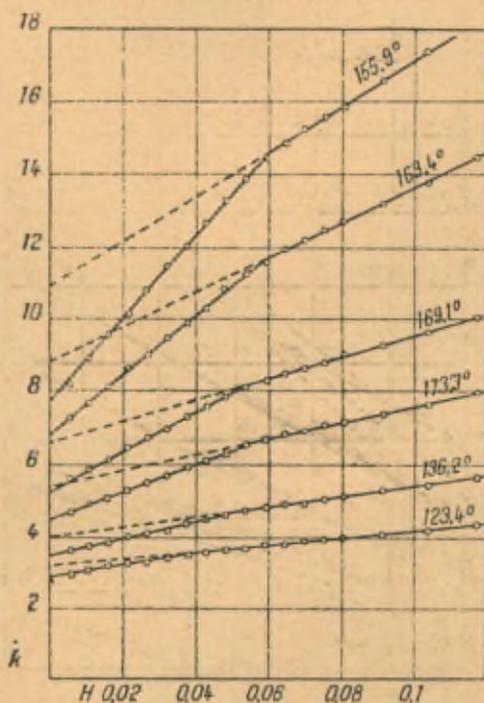


Fig. 11. — Aimantation initiale de Fe_3Ni .

coudées pour $\chi = f(H)$. Cette propriété mériterait une étude plus approfondie.

Les mesures sur le ferrocobalt Fe_2Co sont représentées dans la figure 12. La constante a a pris des valeurs très différentes, b restant invariable. On a trouvé par exemple :

t .	a .	b .
137,5.....	8,13	3,30
240,0.....	9,06	3,32
277,0.....	9,39	3,31
339,5.....	10,85	3,34

Quelquefois la variation de a s'est produite à température constante, pendant la série des mesures. La représentation de $\chi = f(H)$ se compose alors de deux segments de droites parallèles, décalés l'un par rapport à l'autre. Cette indépendance

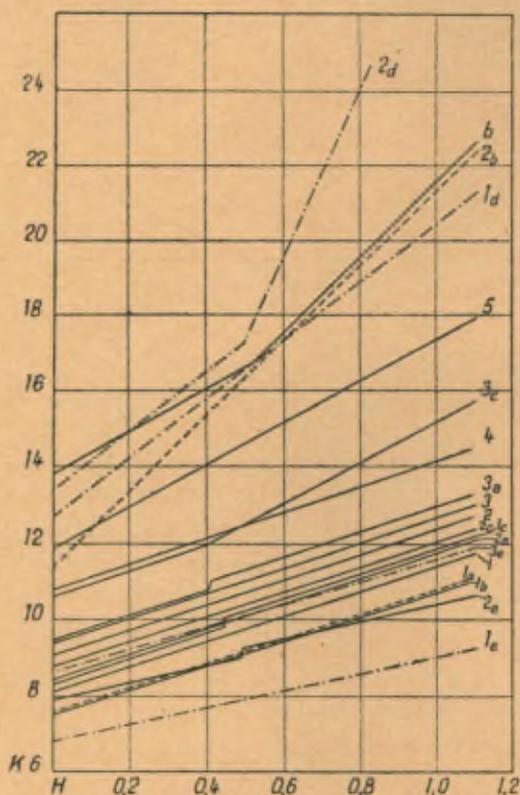


Fig. 12. — Aimantation initiale de Fe_2Co .

de a et de b peut se mettre sous une forme potentielle comme les autres relations, en donnant à a l'exposant zéro :

$$\text{Fe}_2\text{Co} \dots \dots \dots b = \Lambda a^0$$

Pour cette substance, plusieurs des lignes $\chi = f(H)$ sont comme dans le cas de Fe_2Ni , des droites coudées très nettes (fig. 12). Mais le coude se produit en sens inverse.

Les valeurs de b trouvées pour Fe_2Co sont, au degré de la préci-

sion des expériences, *les multiples entiers d'une même quantité* ainsi qu'il résulte du tableau suivant :

t .	b .	$0,9025 b$.	Nombre entier voisin.
137,5.....	3,30	2,98	3
240,0.....	3,32	3,00	3
397,5.....	5,53	5,00	5
448,0.....	5,54	5,01	5
	10,19	9,21	9
283,5.....	3,40	3,07	3
	5,45	4,93	5
417,0.....	7,78	7,03	7
452,2.....	7,92	7,15	7
	22,50	20,3	20
14,7.....	2,12	1,995	2
172,5.....	2,23	2,015	2
276,0.....	2,25	2,03	2
	2,16	1,95	2

La substance a évolué au cours des chauffes successives, le coefficient b prenant des valeurs de plus en plus élevées, mais conformes à la règle mise en évidence par le tableau.

Dans deux cas, il a été possible d'exprimer simplement l'un des coefficients a ou b par l'aimantation spontanée. Soient σ_0 la saturation absolue et σ l'aimantation spontanée à la température T ; la variable qui intervient dans cette question est

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma},$$

que l'on peut désigner, avec une expression qui fait image, comme le rapport de la partie désaimantée à la partie aimantée de la substance. Cette variable est nulle au zéro absolu et infinie au point de Curie. Radovanovic a trouvé que l'on a pour le nickel dans tout l'intervalle de ses expériences, de la température ordinaire au point de Curie :

$$(41) \quad b = 2,18 \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma},$$

et Renger donne pour le fer dans une région de 372° à 740° C. qui n'est pas troublée par la viscosité magnétique ou le recuit

$$(42) \quad a = A \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma}$$

avec une constante A variable avec l'histoire antérieure.

Toutes ces propriétés des coefficients a et b sont encore inexplicables. Leur caractère régulier, traduit par des relations remarquablement simples, fait supposer qu'elles ne sont pas une conséquence de la structure grossière, mais que leur origine doit être cherchée dans les propriétés atomiques.

La loi d'approche vers la saturation à une température quelconque. — D'après l'équation d'état restreinte, une aimantation égale à l'aimantation spontanée existe dès le champ nul et la substance, soumise à des champs croissants, devrait prendre des aimantations plus fortes dont la limite, inaccessible d'ailleurs, est à toute température la saturation absolue. Cette croissance de l'aimantation s'observe en effet aux températures peu éloignées du point de Curie, mais, à une certaine distance au-dessous de ce point, la susceptibilité paramagnétique qui se greffe sur l'aimantation spontanée est trop faible pour être sensible. Néanmoins, on n'observe pas une aimantation constante égale à l'aimantation spontanée, mais une approche asymptotique vers cette dernière.

Si les causes qui écartent l'aimantation spontanée de la direction du champ se traduisaient par un couple C , fini, quand l'aimantation coïncide en direction avec le champ, on aurait, quand σ_s fait un angle $d\alpha$ avec H :

$$\sigma_s H d\alpha = C$$

et, puisque l'aimantation apparente σ_H est

$$\sigma_H = \sigma_s \cos(d\alpha),$$

on aurait

$$(43) \quad \sigma_s - \sigma_H = \frac{C^2}{2\sigma_s H^2}.$$

L'approche serait donc du second ordre en $\frac{1}{H}$. Les phénomènes connus donnent en effet une valeur finie pour le couple C . Elle résulte notamment des champs démagnétisants, des discontinuités accidentelles, des champs structuraux exprimant l'effet de l'anisotropie cristalline et d'une manière générale de toutes les actions tendant à ramener l'aimantation spontanée dans une position d'équilibre fixe par rapport à la substance. Aussi est-il assez surprenant que l'expérience donne très généralement une

approche du premier ordre en $\frac{1}{H}$:

$$(44) \quad \sigma = \sigma_{\infty} \left(1 - \frac{a}{H} \right).$$

Cette propriété a été établie avec netteté pour le fer, le nickel et la magnétite dans des champs allant jusqu'à 8500 gauss (1). Elle a été étendue jusqu'au-dessus de 14 000 gauss par une étude de A. Droz (2). Depuis, M. Peschard (3) a constaté que les ferronickels y satisfont et elle a reçu de nombreuses confirmations à propos de l'étude de la saturation absolue des ferromagnétiques (4) où les champs ont atteint 20 000 gauss. Dans ce travail, il a aussi été établi que le coefficient a de (44) reste sensiblement le même à la température ordinaire et dans l'air liquide.

La limite inférieure de validité de cette loi est variable avec la substance. À la température ordinaire, elle est souvent dans le voisinage de 1000 gauss et elle s'élève quand la température s'abaisse.

Pour retrouver la loi expérimentale, il faut admettre que l'aimantation est en apparence repoussée de la direction du champ par un couple inversement proportionnel à la distance angulaire dx de l'aimantation au champ :

$$C = \frac{\Lambda}{dx}.$$

Alors, à cause de

$$C = \sigma_{\infty} H dx,$$

il vient

$$(dx)^2 = \frac{\Lambda}{\sigma_{\infty} H}$$

et, puisque

$$\sigma_H = \sigma_{\infty} \cos(dx) = \sigma_{\infty} \left[1 - \frac{(dx)^2}{2} \right],$$

$$\sigma_H = \sigma_{\infty} \left(1 - \frac{\Lambda}{2 \sigma_{\infty} H} \right).$$

(1) Pierre WEISS, *Journ. de Phys.*, 4^e série, t. 9, 1910, p. 373.

(2) Thèse Zurich, 1910, et *Arch. des Sc. phys. et nat.*, t. 29, 1910, p. 240 et 290.

(3) Thèse Strashourg, 1926, et *Revue de Métallurgie*, t. 22, 1925, p. 490, 581, 663.

(4) P. WEISS et R. FORREN, *Ann. de Phys.*, 10^e série, t. 12, 1929, p. 283.

Comme l'aimantation ne peut être repoussée par la direction arbitraire du champ, on est obligé d'admettre que la saturation résulte du rapprochement de moments élémentaires qui se repoussent entre eux, mécanisme qui ne peut guère être qu'intra-atomique.

La loi d'approche vers la saturation fait donc toucher du doigt l'insuffisance des hypothèses faites jusqu'à présent.

Les multiplets de R. Forrer. — L'hypothèse que M. Forrer a déduite d'un ensemble de faits et qui attribue une structure et des propriétés géométriques et mécaniques à l'aimant atomique vient à point pour fournir de nouveaux moyens d'explication des phénomènes.

Nous avons déjà dit que M. Forrer, en étudiant méthodiquement les discontinuités de l'aimantation de Barkhausen, a réussi, par un traitement mécanique approprié, à mettre un fil de nickel dans un état où il a un cycle d'aimantation presque rectangulaire (fig. 5) dans lequel la partie irréversible du phénomène donne lieu aux côtés verticaux et la partie réversible aux côtés presque horizontaux du cycle (1). Il a interprété ce cycle comme provenant de ce que l'aimant atomique du nickel est un doublet formé de deux moments égaux à angle droit (2). Le phénomène irréversible est attribué par lui au renversement bout pour bout de la composante du doublet parallèle au champ, le phénomène réversible à la rotation de la composante perpendiculaire au champ (3).

(1) *Sur les grands phénomènes de discontinuité dans l'aimantation du nickel et l'acquisition d'un état à cycle particulièrement simple* (*Journ. de Phys.*, 6^e série, t. 7, 1926, p. 109).

(2) *Sur la structure de l'aimant atomique dans les corps ferromagnétiques* (*Journ. de Phys.*, 6^e série, t. 10, 1929, p. 247).

(3) Telle est l'origine première de cette hypothèse qui, nous le verrons, a déjà des succès à son actif. Chose curieuse, le point de départ est peut-être, comme M. Forrer l'a remarqué depuis (*Journ. de Phys.*, 6^e série, t. 10, 1929, p. 255, note) entaché d'une erreur d'interprétation. Le nickel « traité » de M. Forrer est obtenu par redressement élastique après flexion et se compose de deux parties égales séparées par le plan des fibres neutres. L'une est comprimée et l'autre est tendue. Or Ewing a montré depuis longtemps que dans le nickel comprimé la saturation est pratiquement atteinte dans un

Si, comme l'admet M. Forrer, l'approche vers la saturation est due à la fermeture du multiplet, on peut supposer que toutes les fois que l'on rencontre la loi d'approche du premier ordre, on a affaire au même mécanisme. Il ne s'agit donc pas, pour les substances qui obéissent à cette loi, de se demander si le moment atomique est un multiplet, mais quel est ce multiplet.

Les couches électrolytiques de fer, à cycle rectangulaire, obtenues par Maurain dans un champ magnétique, donnent la réponse dans le cas du fer. Quand les atomes de fer se déposent la résultante du multiplet doit être dirigée suivant le champ magnétique. L'aimantation rémanente du dépôt égale à la hauteur du cycle est l'effet de la résultante du multiplet, le multiplet fermé donnant la saturation.

Or, l'expérience donne pour le rapport de l'aimantation rémanente à la saturation 0,579 et l'on trouve, parmi les cas simples pour lesquels on a fait le calcul, que pour un aimant atomique formé d'un triplet trirectangle de moments égaux le rapport est 0,577. L'aimant atomique du fer est donc ce triplet.

Nous donnons plus loin d'autres vérifications de la structure des aimants atomiques. Mais dès à présent nous allons indiquer l'usage que l'on peut tenter d'en faire pour la représentation de propriétés restées en dehors de l'équation d'état au sens restreint.

Positions normales. — Il résulte de nombreuses expériences qu'un traitement mécanique et surtout la déformation élastique peuvent orienter le multiplet du nickel. En l'absence de ces causes et d'un champ extérieur, l'orientation du multiplet est

champ nul et que le nickel tendu n'a qu'une aimantation réversible faible. Les propriétés attribuées aux constituants du doublet appartiennent probablement aux deux parties du fil. L'interprétation actuelle de M. Forrer est que dans le nickel « traité » les doublets sont fermés en vertu de l'état de tension de la matière et dirigés axialement dans l'une des moitiés et perpendiculairement à l'axe dans l'autre.

Dans un travail récent, PREISACH (*Ann. der Phys.*, 5^e série, t. 3, 1929, p. 737) montre que les ferronickels tendus peuvent avoir des cycles d'aimantation rectangulaires dont la hauteur est égale à la saturation. Ce résultat est favorable à l'interprétation actuelle de M. Forrer.

imposée par le réseau. Il prend une position définie, satisfaisant aux conditions de symétrie, que M. Forrer appelle la « position normale ».

Le nickel cristallisant dans le réseau du cube à faces centrées, il y a pour le doublet deux espèces de positions normales possibles, les constituants peuvent être parallèles, soit à des axes quaternaires, soit à des axes binaires. Dans les deux cas, il y a pour le doublet douze positions normales équivalentes. On verra que l'on peut espérer lever l'indétermination par le rapport de l'aimantation rémanente à la saturation.

Pour le fer dont le réseau est celui du cube centré le triplet ne peut, pour des raisons de symétrie, prendre qu'une seule espèce de position normale : celle où les constituants sont parallèles aux axes quaternaires. Il y a dans le cas du triplet huit positions normales équivalentes.

Courbe d'aimantation des champs faibles aux champs forts. — Dans une substance complètement désaimantée, les multiplets se trouvant dans des positions normales distribuées au hasard, leurs moments se compensent.

Un champ faible imprimera aux multiplets une rotation sans déformation, limitée par les forces interatomiques qui le maintiennent dans la position normale. On peut attribuer à cette rotation l'aimantation réversible dans les champs faibles.

Si l'on augmente le champ les multiplets tendent à se placer par renversement de l'un ou de plusieurs de leurs constituants dans la position normale où la résultante est la plus voisine de la direction du champ. C'est la région du champ coercitif.

Par une nouvelle augmentation du champ, les multiplets s'écarteront d'abord par une rotation sans déformation importante de la position normale, la résultante tendant à se placer parallèlement au champ. Cette rotation est réversible et se fait contre les forces interatomiques qui maintiennent le multiplet dans la position normale.

Enfin le dernier stade de la courbe d'aimantation dans les champs forts, qui est l'approche vers la saturation, sera l'effet de la fermeture des multiplets, tous les constituants tendant à devenir parallèles au champ.

Toutes ces propositions qui décomposent la courbe d'aimantation en parties de significations différentes, sont autant d'hypothèses de travail. On peut notamment, d'après ces données, calculer la grandeur de l'aimantation rémanente ⁽¹⁾ et la comparer à la valeur relevée sur le cycle d'aimantation.

Le triplet du fer. Aimantation rémanente du fer. — Dans le cas du triplet trirectangle du fer, le calcul donne pour l'aimantation rémanente 0,5 de la saturation. M. Forrer a relevé 120 déterminations précises de l'aimantation rémanente de fers divers et a tracé (fig. 13) une courbe représentant la fréquence d'une cer-

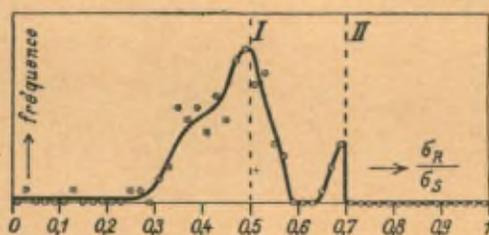


Fig. 13. — Statistique des aimantations rémanentes du fer.

taine aimantation rémanente en fonction de sa grandeur ⁽²⁾. Elle a un maximum très marqué à 0,49 de la saturation.

Les deux fers. — Cette statistique indique un autre maximum plus faible mais très net à 0,7 de la saturation. Il correspond à une structure différente de l'aimant atomique que l'on obtient en faisant tourner l'un des moments constituants du triplet de manière à le faire coïncider en direction avec l'un des deux autres et former ainsi un doublet rectangulaire dissymétrique dont les constituants sont dans le rapport de 1 : 2. On peut, d'ailleurs, pour mieux marquer l'origine de cette nouvelle forme l'appeler, comme le fait Forrer, un *triplet* dissymétrique.

Parmi les positions normales compatibles pour ce triplet avec la synétrie du réseau, la plus probable est celle où les constituants coïncident avec les axes quaternaires comme ceux du triplet symé-

⁽¹⁾ NÉEL, *Journ. de Phys.*, 6^e série, t. 10, 1929, p. 361.

⁽²⁾ R. FORRER, *loc. cit.*, p. 260.

trique. Dans ce cas, le calcul donne, d'après Néel (*loc. cit.*), pour le rapport de l'aimantation rémanente à la saturation 0,707 en très bon accord avec le maximum résultant de la statistique. Trois autres positions normales sont possibles, pour le triplet dissymétrique, mais elles donnent aussi par le calcul des valeurs du rapport voisines de 0,7 de sorte que de toute façon la vérification subsiste.

Il peut toujours y avoir, pour des raisons de traitement ou de structure plus ou moins grossière, un déficit d'aimantation rémanente, mais la valeur correspondant au phénomène régulier ne saurait être dépassée. Il est caractéristique que le maximum de la courbe des fréquences s'étale en effet quelque peu en deçà de la valeur théorique et tombe brusquement à cette valeur. La valeur la plus élevée du rapport est fournie par un fer de Gumlich; elle est égale à 0,700. La chute est instantanée après le deuxième maximum qui n'est jamais dépassé. Après le premier maximum la chute est un peu moins rapide. Il est naturel que l'on rencontre quelquefois des mélanges des deux états.

Depuis lors, MM. Forrer et Schneider ⁽¹⁾ ont réussi, au moyen de recuits à des températures convenables, à mettre le fer à volonté dans l'un ou l'autre état. La région de 300° est favorable au fer symétrique, celle de 600° au fer dissymétrique. De faibles impuretés favorisent ce dernier état.

Position normale dans le nickel. Résultante. — Les deux positions normales possibles du nickel, où les constituants sont parallèles soit aux axes quaternaires ou aux axes binaires, donnent par le calcul des aimantations rémanentes égales à 0,645 ou à 0,588 de la saturation, c'est-à-dire différentes de 10 pour 100 environ. On peut donc espérer que l'étude attentive de l'aimantation rémanente permettra de décider entre les deux alternatives.

La grandeur de la résultante du multiplet est aisément calculable et nous avons indiqué quel rôle elle joue dans les courbes d'aimantation. On peut tenter de dégager sa valeur des données expérimentales et obtenir ainsi un nouveau contrôle des hypothèses faites sur les multiplets. Un travail expérimental ayant cet objet

(1) *Comptes rendus*, t. 190, 1930, p. 1391.

(Forrer et Martak) est en voie d'exécution et a déjà donné des confirmations intéressantes.

Magnétostriction. — Enfin les multiplets ont pu être mis en rapport avec un ordre de phénomènes différent de celui qui les a suggérés. M. Forrer ⁽¹⁾, attribuant les constituants des multiplets à des orbites électroniques, en conclut qu'ils doivent posséder les propriétés d'encombrement d'un disque placé perpendiculairement à la direction du moment. Les propriétés assez compliquées de la magnétostriction se déduisent au moins qualitativement d'une manière assez frappante de cette hypothèse complémentaire. Dans les champs forts les multiplets sont fermés, toutes les orbites sont disposées perpendiculairement au champ et l'on doit observer un raccourcissement. C'est bien ce qui arrive; pour toutes les substances, la magnétostriction est négative dans les champs forts.

Dans les champs plus faibles, les phénomènes sont déterminés par la rotation du multiplet et dépendent par conséquent de sa nature et de la liberté de mouvement plus ou moins grande que lui laissent les atomes voisins. C'est dire que la nature du réseau intervient. Ici encore les prévisions sont conformes aux faits. La magnétostriction du nickel est négative dans les champs faibles comme dans les champs forts. La magnétostriction du fer est positive dans les champs faibles, de signe contraire à ce qu'elle est dans les champs forts. Le passage du phénomène dû à la rotation du multiplet à celui qui résulte de sa fermeture donne lieu à l'inversion de Villari.

(1) *Comptes rendus*, t. 183, 1926, p. 738.

SUR

L'ANOMALIE DE VOLUME

DES

FERROMAGNÉTIQUES

PAR M. PIERRE WEISS.

Généralités. — L'attention a été attirée pour la première fois sur les variations de volume exceptionnelles des ferromagnétiques lorsque Charles-Édouard Guillaume ⁽¹⁾ découvrit l'invar, ce ferromagnétique de composition voisine de Fe_2Ni dont le coefficient de dilatation à la température ordinaire, loin d'obéir à la loi des mélanges, est environ 20 fois plus faible que celui du fer pur. Ce défaut du coefficient de dilatation a fait dire que l'invar et les ferromagnétiques voisins possèdent une anomalie de dilatation négative.

Lorsque Chevenard eut réalisé un dilatomètre pour de grands intervalles de température ⁽²⁾ qui unit une haute précision à un travail rapide, il eut bientôt groupé un ensemble de données desquelles il put conclure que la singularité de l'invar n'est pas un fait isolé, mais la manifestation d'une propriété générale des ferromagnétiques. Toutes ces substances ont aux basses températures des volumes qui s'écartent par défaut ou par excès de ceux qu'auraient des substances à dilatation régulière, l'anomalie prenant fin au point de Curie.

Au moment où l'invar a été découvert, on ignorait encore les réseaux dans lesquels cristallisent les alliages. Il était donc raisonnable de supposer que l'anomalie consiste dans la perte

⁽¹⁾ Ch.-Ed. GUILLAUME, *Comptes rendus*, t. 124, 1897, p. 176 et 752.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. 164, 1917, p. 916.

de volume qui accompagne la transformation $\beta\gamma$ du fer. Tandis qu'elle se produit d'une manière irréversible et à une température déterminée dans le fer pur, dans les ferronickels réversibles elle s'étalerait sur un intervalle notable de température en compensant la dilatation régulière. Maintenant cette explication ne peut plus être admise. On sait en effet que si la transformation $\beta\gamma$ correspond au passage du réseau du cube centré à celui du cube à faces centrées, les ferronickels réversibles restent à toute température cristallisés dans ce dernier réseau.

Les observations dilatométriques sont faites en dehors du champ

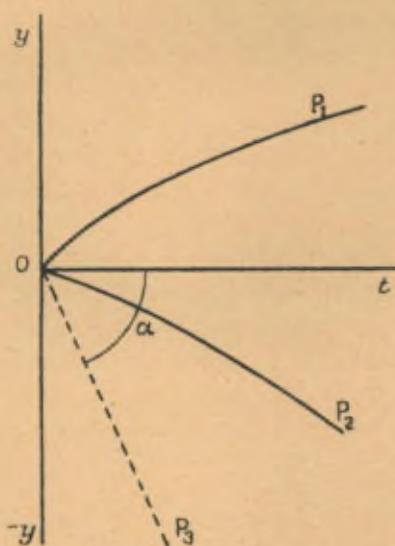


Fig. 14.

magnétique et, en général, portent sur des substances que leur structure microcristalline rend isotropes par compensation. Les mesures de longueur renseignent donc aussi sur les volumes. Mais il est bien évident que l'effet de moyenne ainsi obtenu ne donne pas le phénomène élémentaire. L'allongement dépendra de l'orientation de la direction considérée et de l'aimantation par rapport aux axes du réseau. Le phénomène pur n'est accessible que par l'étude des monocristaux.

Mais les résultats obtenus sur les substances isotropes en appa-

rence forment un ensemble cohérent qui montre l'insuffisance des explications données jusqu'à présent et par conséquent des hypothèses sur lesquelles elles reposent. A ce titre, ils méritent déjà de retenir tout particulièrement l'attention.

Diagrammes dilatométriques. — Toutes les données dont on dispose actuellement sur cette question ont été obtenues au moyen du dilatomètre de Chevenard. Dans cet appareil, un point lumineux inscrit sur une plaque photographique suivant Ot (fig. 14), la dilatation d'un étalon et verticalement l'excès de la dilatation de la substance étudiée sur celle de l'étalon. Lorsque la substance se dilate plus que l'étalon, la courbe OP_1 , tracée par l'appareil, est située dans le quadrant supérieur, quand les deux dilatations sont égales, elle coïncide avec l'axe Ot et quand la dilatation de l'étalon l'emporte, la courbe OP_2 est située dans le quadrant inférieur. Lorsque la dilatation de la substance est nulle, cas approximativement réalisé par l'invar, le point lumineux décrit la droite OP_3 pour laquelle $\text{tg } \alpha = -2$, les ordonnées étant obtenues par une amplification double de celle des abscisses.

La dilatation de l'étalon (baros : 90 Ni, 10 Cr; pyros : nichrome avec addition de tungstène et de molybdène) est exactement connue. Les abscisses donnent donc les températures t et par une réduction simple on obtient avec une bonne précision, la courbe des allongements relatifs ou des variations relatives de volume en fonction des t .

L'anomalie de volume, fonction de l'aimantation à saturation. — Chevenard constate qu'au-dessus du point de Curie la longueur peut être représentée comme celle d'une substance sans anomalie par une formule quadratique

$$(45) \quad L = L_0(1 + \alpha t + \beta t^2).$$

Dans la figure 15 (1), la courbe C donne la variation relative de la longueur $\frac{L - L_0}{L_0}$ pour un ferronickel à 40,4 pour 100 de nickel, c'est-à-dire assez voisin de l'invar, la courbe c est le prolongement, au moyen de la formule parabolique, de la partie observée au-dessus du point de Curie.

(1) CHEVENARD, *Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 594.

La différence des ordonnées de C et de c est l'anomalie de longueur Γ , représentée dans la même figure.

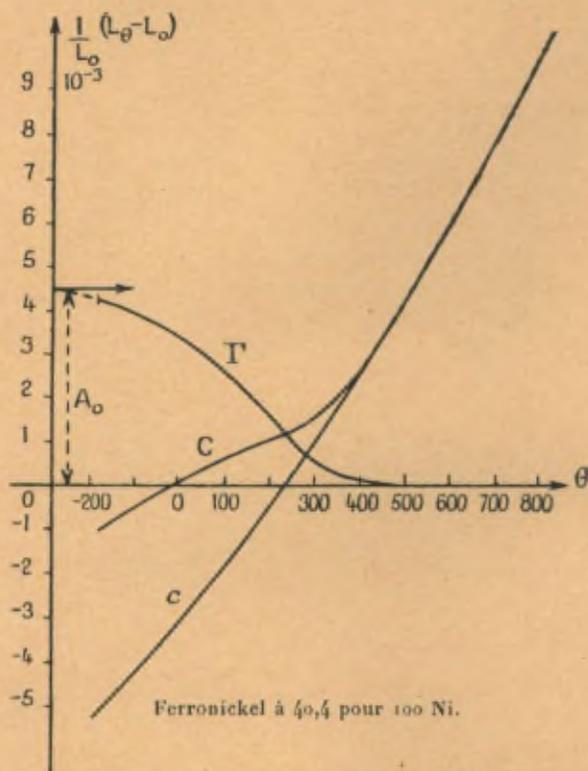


Fig. 15. — C, courbe de dilatation; c, courbe normale hypothétique; Γ , courbe des différences; A_0 , anomalie totale de longueur.

Dans la figure 16 ⁽¹⁾ cette différence, traduite en variation relative de volume, est représentée en Γ ; c'est l'anomalie du volume.

L'observation n'a été poussée que jusqu'à -188° , température de l'air liquide. Mais on sait que, d'après le postulat de Nernst, le coefficient de dilatation est nul au zéro absolu. Cette propriété doit appartenir aussi bien à la courbe expérimentale C qu'à la courbe c de la substance dégagée de son ferromagnétisme. La courbe

(1) CHEVENARD, *Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 1655.

des différences Γ (fig. 16) a donc une tangente horizontale au zéro absolu, propriété qui permet l'extrapolation jusqu'à cette température.

Dans la même figure (points marqués sur la courbe X) ont été portés les carrés du rapport $\frac{I}{I_0}$ de l'aimantation à saturation I à la température t à la saturation absolue I_0 (1). Il est évident à

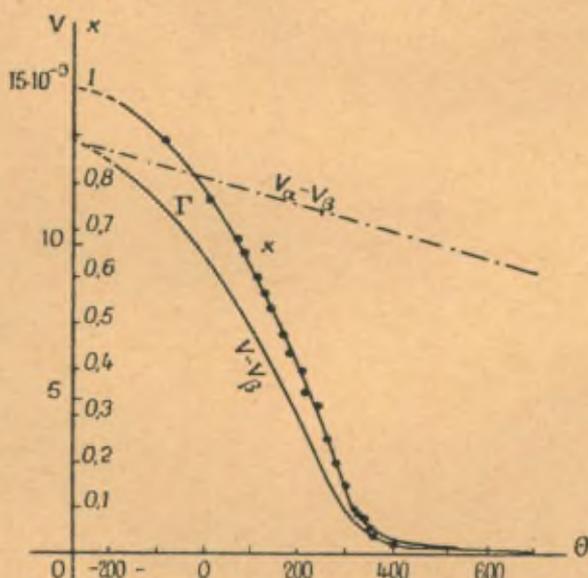


Fig. 16. — Les courbes $V - V_\beta$ (Γ), $V_\alpha - V_\beta$ et x sont relatives à un ferronickel à 40,4 pour 100 de Ni et les points expérimentaux à un alliage de 40 pour 100 de Ni, étudié par Hegg.

première vue que les ordonnées des deux courbes sont sensiblement proportionnelles. L'anomalie de volume est conditionnée par le carré de l'aimantation à saturation, c'est-à-dire de l'aimantation spontanée. La précision des expériences ne permet pas de faire d'une manière sûre une discussion portant sur des différences plus fines. Nous y reviendrons.

Théorie de l'anomalie de volume des ferromagnétiques. — M. E. Bauer (2) s'appuie sur la propriété de l'énergie utilisable $\psi = U - TS$

(1) D'après HEGG, *Thèse Zurich*, 1910, et *Arch. des Sc. phys. et nat.*, t. 29, 1910, p. 592, et t. 30, 1910, p. 15.

(2) E. BAUER, *Journ. de Phys.*, 6^e série, t. 10, 1929, p. 345.

exprimée par

$$(46) \quad p = - \frac{\partial \psi}{\partial v},$$

où p est la pression qui doit être exercée sur la substance pour que, à une température donnée, le volume v prenne une valeur prescrite. L'énergie utilisable peut se calculer à partir de l'hypothèse du champ moléculaire :

$$(47) \quad H_m = - \frac{\partial U}{\partial I} = NI,$$

où N est la constante du champ moléculaire, l'aimantation I étant rapportée au volume. L'énergie utilisable se partage en deux termes indépendants :

$$\psi = \psi_0 + \psi_m,$$

ψ_m étant la partie d'origine magnétique et ψ_0 celle de la substance non ferromagnétique, on a

$$(48) \quad - \frac{\partial \psi}{\partial v} = - \frac{\partial \psi_0}{\partial v} - \frac{\partial \psi_m}{\partial v},$$

$-\frac{\partial \psi}{\partial v}$ est la pression extérieure p qui agit sur la substance ferromagnétique, $-\frac{\partial \psi_0}{\partial v}$ la pression p_0 qu'il faudrait exercer sur la substance dépouillée de son ferromagnétisme, pour la ramener au même volume que la ferromagnétique.

L'accroissement de pression nécessaire pour remplacer l'effet du ferromagnétisme est $p_m = p_0 - p$, donc

$$(49) \quad p_m = \frac{\partial \psi_m}{\partial v}.$$

Mais pour une substance satisfaisant à l'hypothèse exprimée par (47), on trouve (BAUER, *loc. cit.*)

$$(50) \quad p_m = \frac{NI^2}{2}.$$

Si k est le coefficient de compressibilité, la variation relative de volume due au ferromagnétisme est

$$(51) \quad \frac{\Delta v}{v} = -kp_m = -\frac{k}{2} NI^2.$$

D'après cette théorie, l'anomalie de volume serait toujours négative.

tive, sa disparition donnerait lieu à un terme positif du coefficient de dilatation, venant augmenter celui de la substance dépourvue de ferromagnétisme. C'est l'opposé de ce que donne l'observation dans le cas de l'invar et des ferronickels voisins.

Comparaison du travail de compression qui donnerait l'anomalie avec l'énergie d'aimantation. — Pour produire la diminution de volume Δv au moyen d'une pression extérieure égale à la pression magnétique, il faudrait dépenser un travail

$$\Delta \mathfrak{E} = - \frac{P_m}{2} \Delta v$$

ou, d'après (50),

$$(52) \quad \Delta \mathfrak{E} = - \frac{NI^2}{4} \Delta v.$$

L'énergie magnétique, négative, est pour le volume v de substance

$$U_m = - \frac{NI^2}{2} v.$$

Mais l'anomalie $\frac{\Delta v}{v}$ est en général d'un petit nombre de millièmes; elle atteint sa plus grande valeur, égale à 0,013 dans le cas de l'invar. Le travail de compression nécessaire pour produire une variation de volume égale à l'anomalie est donc une petite fraction de l'énergie magnétique. L'anomalie n'altère donc vraisemblablement pas beaucoup les phénomènes magnétiques.

Calcul de l'anomalie théorique dans le cas du nickel. — On possède, dans le cas du nickel, les éléments du calcul numérique. On a, en effet,

$$k = 0,57 \cdot 10^{-12},$$

$$N = 13500,$$

$$I_0 = 500;$$

d'où, d'après (51),

$$\frac{\Delta v}{v} = - 0,00096.$$

Pour cette substance le signe de l'anomalie calculée est celui que donne l'expérience. L'ordre de grandeur est aussi approximativement exact, la plus grande valeur observée étant $\frac{\Delta v}{v} = - 0,00045$, mais, comme nous le verrons plus loin, elle se rencontre, non au zéro absolu, mais à $+ 200^\circ \text{C}$. L'anomalie totale au zéro absolu est inférieure au dix-millième.

Exemples d'anomalie de volume. — Pour un assez grand nombre de substances l'anomalie a le caractère général que nous avons rencontré dans le ferronickel à 40,4 pour 100 de Ni, avec l'un ou l'autre signe.

a. Ferronickels et ferronickels chromés. — La figure 17 ⁽¹⁾, courbe I, représente l'anomalie totale de longueur pour les ferro-

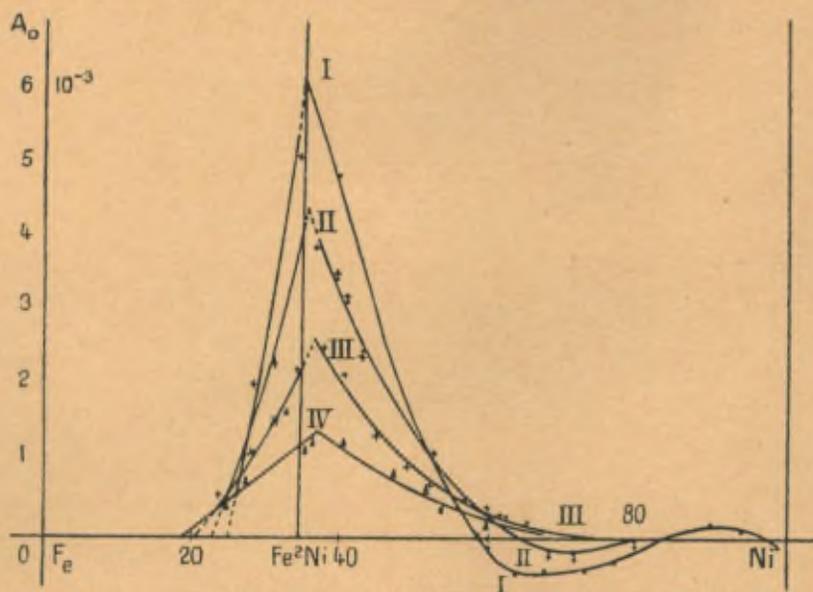


Fig. 17. — Anomalie totale de longueur en fonction de la composition. Courbe I, ferronickels; courbe II, ferronickels contenant 5 pour 100 de chrome; courbe III, ferronickels contenant 10 pour 100 de chrome; courbe IV, ferronickels contenant 15 pour 100 de chrome.

nickels réversibles dans toute l'étendue où ils sont accessibles à l'observation, c'est-à-dire de 25 pour 100 à 100 pour 100 de Ni. Elle présente un maximum très élevé et aigu à l'abscisse correspondant à Fe_2Ni ; entre ce maximum et le nickel pur, l'anomalie change trois fois de signe à 58 pour 100, puis un peu au-dessus de 80 pour 100 et au-dessous de 100 pour 100. L'avant-dernière de ces inversions correspond sensiblement au titre 81 pour 100

⁽¹⁾ CHEVENARD, *Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 594.

du permalloy. La matière, dans laquelle l'orientation des aimants élémentaires par le champ ne rencontre presque pas de résistance, est aussi celle où l'aimantation spontanée peut se développer sans entraîner de changement de volume. C'est aussi au même titre, on le sait, que la magnétostriction s'annule en changeant de signe ⁽¹⁾.

Les courbes II, III, IV de la figure 17, relatives aux ferronickels contenant 5, 10 et 15 pour 100 de chrome, montrent qu'une certaine teneur en chrome diminue fortement l'anomalie.

b. Cémentite ⁽²⁾. — La figure 18 donne le diagramme dilato-

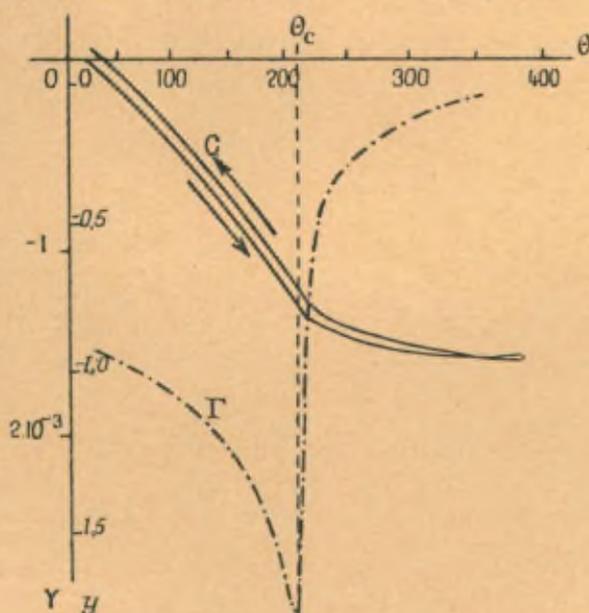


Fig. 18. — Transformation anormale réversible de la cémentite. Étalon de fer. C = courbe enregistrée; Γ = courbe dérivée; θ_c = point de Curie.

métrique de la cémentite. La courbe C accuse le point de Curie, à 220°, par un coude très net et si l'on suppose la partie de la courbe située au-dessus de ce point prolongée vers les basses tem-

⁽¹⁾ Mc KEEHAN et GIOFFI, *Phys. Rev.*, vol. 28, 1926, p. 146.

⁽²⁾ CHEVENARD et PORTEVIN, *Analyse dilatométrique des alliages. Notions générales et premières applications aux fontes* (*Revue de Métallurgie*, t. 22, 1925, p. 357).

pératures on se rend compte qu'il y a, à la température ordinaire, une anomalie positive de longueur, supérieure à 0,001, à laquelle correspond une anomalie de volume supérieure à 0,003.

La disparition de cet excès de volume diminue fortement le coefficient de dilatation sans le compenser complètement. La cémentite a au-dessous de son point de Curie des propriétés qui la rapprochent de l'invar.

c. *Laitons β et γ .* — Certaines substances non ferromagnétiques ont des anomalies de dilatation tout à fait analogues à celles des ferromagnétiques. On doit supposer que l'un ou l'autre constituant

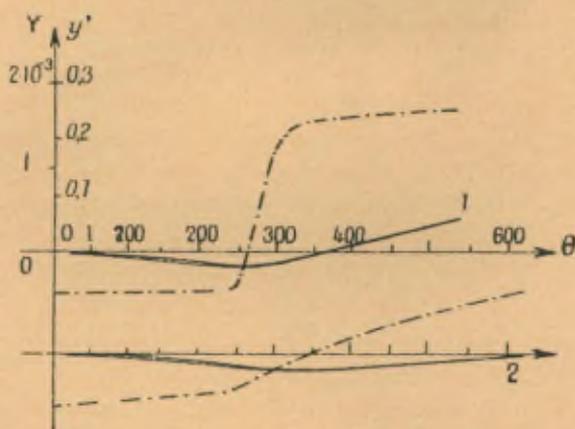


Fig. 19. — Anomalie réversible des solutions solides cuivre-aluminium. Les courbes enregistrées sont en trait continu et les courbes dérivées en traits et points. Courbe 1, alliage à 8,64 pour 100 Al; courbe 2, alliage à 3,93 pour 100 Al.

de ces substances est susceptible d'orientation spontanée et qu'il ne lui manque que le moment pour que le ferromagnétisme s'ensuive.

Tel est le cas des laitons β ⁽¹⁾ dont la composition est voisine de Cu Zn. La dilatation paraît régulière jusque vers 200°, puis la variation de longueur s'accroît de plus en plus jusqu'à 490°, après quoi la marche régulière reprend. On peut évaluer l'anomalie négative de volume dont la disparition donne lieu à la dilatation anormalement forte à 1 pour 100 environ. Les laitons γ , répondant à une composition voisine de Cu₂ Zn₃, présentent un phénomène

(1) MATSUDA, *Tohoku Sci. Rep.*, t. 11, 1922, p. 223.

analogue, mais moins marqué; leur point de Curie non magnétique est situé à 280° C. (1).

d. Bronzes d'aluminium. — Nous reproduisons figure 19 (2) les diagrammes dilatométriques de deux bronzes d'aluminium qui, comme les laitons, possèdent une anomalie de volume et un point de Curie non ferromagnétique. Mais ici l'anomalie est positive comme dans le cas de l'invar et de la cémentite. Cette propriété se développe progressivement avec l'addition d'aluminium jusqu'à une composition voisine de AlCu_6 , après quoi le phénomène semble s'atténuer par le mélange avec un composé dépourvu d'anomalie. La plus grande valeur est de deux millièmes environ sur la longueur et le point de Curie semble indépendant du titre et voisin de 260° C.

e. Sesquioxyde de fer. — Forestier et Chaudron (3) ont observé que Fe^2O^3 , paramagnétique, possède une anomalie négative de volume de même caractère que celle des ferromagnétiques et qui disparaît à 675° C. Mais ici se présente une particularité intéressante. Cette substance possède souvent un très faible ferromagnétisme de grandeur capricieuse, variable avec l'échantillon et le traitement. Il est probable qu'il est dû à une faible proportion de porteurs de moments, étrangers à Fe^2O^3 . Mais ils semblent entraînés par l'orientation spontanée, et le point de Curie dilatométrique est aussi le point de Curie ferromagnétique de cette aimantation faible. Il ne peut être confondu avec celui de la magnétite situé environ 100° plus bas.

Causes possibles de l'insuffisance de la théorie. — On sait que le calcul de l'énergie et de l'entropie qui figurent dans l'expression de ψ ignore (4) le phénomène thermique qui, commençant au-dessous du point de Curie, se traduit finalement au-dessus de ce point par une chaleur spécifique supplémentaire s'ajoutant à celle de la substance non ferromagnétique (5). Nous avons vu que

(1) MATSUDA, *loc. cit.*

(2) CHEVENARD, *Comptes rendus*, t. 180, 1925, p. 1927.

(3) FORESTIER et CHAUDRON, *Comptes rendus*, t. 180, 1925, p. 509; FORESTIER, *Thèse Paris*, 1928.

(4) M. E. BAUER (*loc. cit.*) en a fait la remarque.

(5) Ce Rapport, p. 289.

ce terme additionnel correspond dans le cas du nickel à l'énergie cinétique attachée à un degré de liberté et que dans le cas de la magnétite il peut être évalué comme étant de 4 à 6 fois plus élevé. L'omission de ce terme est sans doute l'une des causes d'inexactitude de l'expression de l'énergie utilisable. On peut en trouver une autre dans la constance du coefficient N du champ moléculaire rapporté à l'intensité d'aimantation I de l'unité de volume. Cette constance s'impose si le mécanisme du champ moléculaire est analogue à celui sur lequel repose la formule de Lorentz des diélectriques. Mais en général N sera fonction de v .

Si quittant le point de vue thermodynamique nous cherchons la cause de la divergence entre la théorie et l'expérience dans la structure atomique nous constatons que l'une des hypothèses à la base de nos calculs n'est pas vérifiée. C'est celle de l'invariabilité de l'aimant atomique. Son insuffisance se manifeste par l'existence des deux moments du nickel à 3 et 8 magnétons et par les multiplets de Forrer et leurs déformations (1). Enfin, il y a lieu de rappeler que le problème de l'anomalie est en réalité vectoriel. Le traitement scalaire adopté pour obtenir l'effet de moyenne du corps isotrope en apparence ne peut que donner des résultats incomplets.

Traduction analytique moins sommaire des faits expérimentaux. — Les cas que nous avons étudiés jusqu'à présent nous permettaient de penser que l'anomalie de dilatation est, avec une certaine approximation, proportionnelle au carré de l'aimantation. Mais on doit à Chevenard des expériences mettant en évidence des propriétés plus compliquées. Il s'agit avant tout du fer dont nous parlerons. Mais certaines autres déterminations particulièrement précises où la divergence est moins marquée montrent aussi que l'anomalie de volume demande à être formulée d'une manière différente.

Une expression qui traduit bien les faits a été donnée par Chevenard (2). Je vais reproduire ici le raisonnement qui la lui a fournie, bien que, contestable dès le principe, il soit devenu

(1) Ce Rapport, p. 318.

(2) *Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 1655.

caduc par les renseignements obtenus depuis lors au moyen des rayons X, sur la présence ou l'absence de changements d'états.

Chevenard admet qu'un ferromagnétique existe dans deux états, α et β , l'un magnétique, l'autre non magnétique, et que le titre en métal magnétique est donné par $\frac{I^2}{I_0^2}$, où I est la saturation relative à la température considérée t et I_0 la saturation absolue. Il admet en outre que dans les deux états le métal a les volumes V_α et V_β . Alors $V_\alpha - V_\beta$ est l'excès du volume du métal entièrement aimanté sur celui du métal non magnétique et l'anomalie sera donnée par

$$(53) \quad V - V_\beta = \frac{I^2}{I_0^2} (V_\alpha - V_\beta).$$

Mais les volumes dans les états α et β peuvent varier avec la température suivant des lois différentes. Si l'on ne considère que les termes en t et t^2 , on a

$$(54) \quad V_\alpha - V_\beta = \Gamma_0(1 + at + bt^2),$$

où Γ_0 est l'anomalie totale. Par suite,

$$(55) \quad V - V_\beta = \Gamma_0 \frac{I^2}{I_0^2} (1 + at + bt^2);$$

Γ_0 peut être positif ou négatif et a et b qui sont les différences de deux coefficients sont aussi de signe quelconque, de sorte que le trinôme de dilatation peut être croissant ou décroissant et, dans ce dernier cas, s'annuler en changeant de signe.

Sans donner notre adhésion aux hypothèses qui y ont conduit, nous allons soumettre cette expression (55) au contrôle de l'expérience.

Déjà pour le ferronickel à 40,4 pour 100 de Ni (fig. 16), Chevenard, au lieu de considérer l'anomalie comme proportionnelle à $\frac{I^2}{I_0^2}$, ainsi que nous l'avons fait, suppose qu'elle est donnée par (55), le facteur $\Gamma_0 (1 + at + bt^2)$ étant représenté par la ligne $V_\alpha - V_\beta$, en traits et points. En divisant l'anomalie $V - V_\beta$, courbe Γ , par les ordonnées de la courbe $V_\alpha - V_\beta$, il obtient les ordonnées de la courbe supérieure en trait plein qui, effectivement, passe par les points marqués provenant des mesures de $\frac{I^2}{I_0^2}$ de Hegg.

L'interprétation est compatible avec les faits, mais ici elle ne s'impose pas.

a. Fer. — Il en va tout autrement dans le cas du fer. La courbe dilatométrique obtenue par Chevenard est reproduite figure 20 (1). La ligne C représente les excès (négatifs) de la longueur du fer sur celle de l'étalon (baros); *c* est une courbe parabolique obtenue par extrapolation de la partie de C observée au-dessus du point de Curie.

La différence des ordonnées de C et *c* est l'anomalie de longueur. D'abord positive immédiatement au-dessous du point de Curie, elle change de signe à 690° et prend aux températures

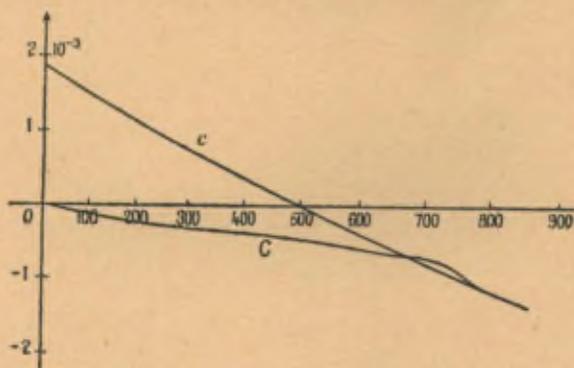


Fig. 20. — Fer de Suède extra-pur.

C, courbe de dilatation; *c*, courbe hypothétique normale.

plus basses des valeurs négatives croissantes qui atteignent 2 pour 1000 à la température ordinaire.

L'anomalie $V - V_3$ empruntée à ce graphique est représentée à grande échelle, courbe Γ , dans la figure 21. L'anomalie totale de volume, au zéro absolu, atteint 7 pour 1000. La même figure donne $\left(\frac{I}{I_0}\right)^2$ d'après les expériences de Hegg (2).

D'après l'équation (55) de Chevenard, le quotient des ordonnées $V - V_3$ de la courbe Γ par $\left(\frac{I}{I_0}\right)^2$ doit être une fonction

(1) CHEVENARD, inédit.

(2) HEGG, *loc. cit.*

parabolique de la température (sauf aux très basses températures, dans la région de dégénérescence quantique. Suivant son hypothèse sur $V_\alpha - V_\beta$ le postulat de Nernst entraîne une tangente horizontale au zéro absolu).

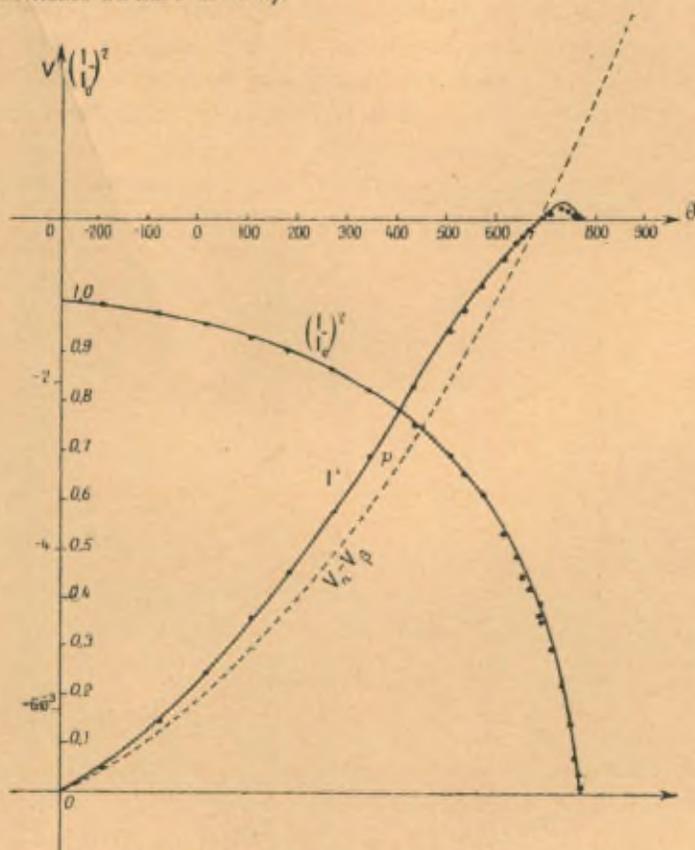


Fig. 27. — Fer de Suède. Γ , courbe différence; $V_\alpha - V_\beta$, courbe parabolique; $\left(\frac{1}{I_0}\right)^2$ carré du rapport de la saturation relative à la saturation absolue.

Cette prévision est réalisée. Chevenard présente la vérification de la manière suivante. Il a cherché (courbe $V_\alpha - V_\beta$ en traits interrompus) la parabole qui représente le plus exactement le quotient de l'anomalie $V - V_\beta$ (courbe Γ) par $\left(\frac{1}{I_0}\right)^2$. Puis il a multiplié les ordonnées de cette courbe par les valeurs correspon-

dantes de $\left(\frac{I}{I_0}\right)^2$. Les points tels que p résultant de cette opération tombent bien sur la courbe expérimentale Γ , sauf aux abords immédiats du point de Curie, où un décalage de deux degrés entre les mesures d'origine différente suffirait à expliquer les écarts.

b. Nickel et ferronickel à 68,0 pour 100 de Ni (1). — La figure 22 représente le résultat de deux opérations analogues sur le nickel

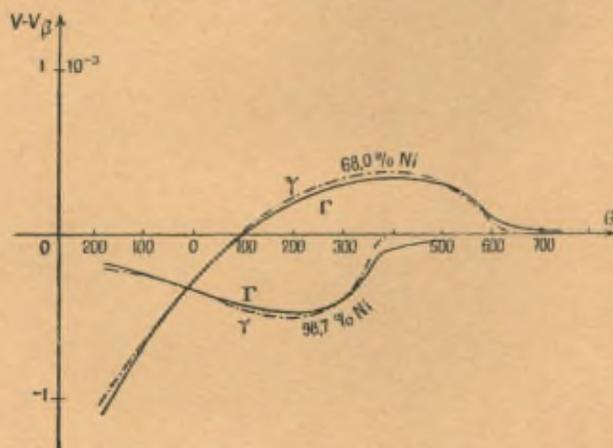


Fig. 22. — Γ , courbes de l'anomalie des volumes observée; γ , courbes de l'anomalie des volumes calculée par $\Gamma, \left(\frac{I}{I_0}\right)^2 (1 + at + bt^2)$.

presque pur à 98,7 pour 100 et sur le ferronickel à 68 pour 100 de Ni. Les courbes Γ figurent l'anomalie de volume de la température de l'air liquide jusqu'au-dessus du point de Curie, les courbes γ , en traits et points, sont le résultat de la multiplication de $\frac{I^2}{I_0^2}$ par une fonction parabolique de la température. La vérification est encore satisfaisante.

Dans le cas du nickel, l'anomalie est constamment négative. Sa valeur absolue atteint un maximum de 0,46 millième à 200° C., puis elle décroît et semble tomber à 0,05 millième environ au zéro absolu. Le coefficient de dilatation est, au-dessous de 200° C., inférieur à la valeur normale et lui est supérieur au-dessus de

(1) CHEVENARD, inédit.

cette température. La décroissance de l'anomalie semble indiquer une inversion virtuelle qui serait située à 100° environ au-dessous du zéro absolu.

Pour l'alliage à 68 pour 100 de Ni, l'anomalie est positive au-dessous du point de Curie. Elle a un maximum de 0,33 millièmeter à 400° , puis décroît. Elle change de signe à 100° C. et semble tendre vers une valeur voisine de $-1,5$ millièmeter au zéro absolu.

c. *Magnétite*. — La figure 23 donne le diagramme dilatométrique

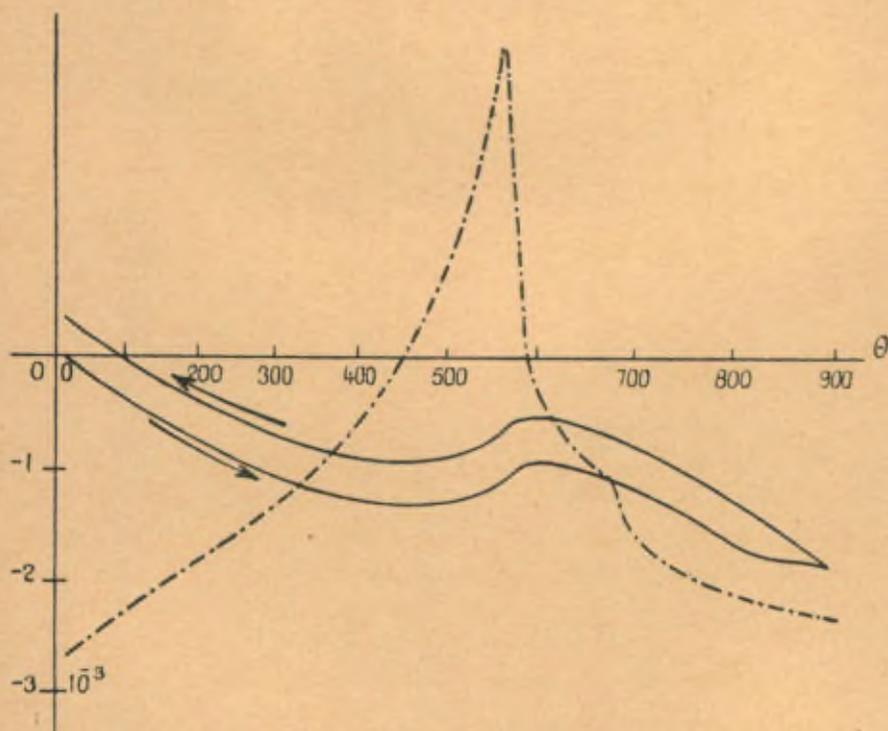


Fig. 23. — Courbe de dilatation différentielle (traits pleins) pour la magnétite (échantillon de 50^{mm}). Courbe dérivée en traits et points.

de la magnétite ⁽¹⁾, la courbe aux températures croissantes est exactement parallèle à la courbe aux températures décroissantes.

(1) CHEVENARD, *Comptes rendus*, t. 172, 1931, p. 320.

Le décalage provient d'une altération, probablement d'une légère oxydation, aux températures élevées. Considérons seulement la courbe aux températures croissantes. La construction de la courbe normale est ici rendue difficile par la forte courbure au-dessus du point de Curie. Mais on se rend compte que l'anomalie, d'abord négative au-dessous du point de Curie passe par un maximum aux environs de 400° C. et devient probablement positive au zéro absolu.

Chaudron et Forestier ⁽¹⁾ ont trouvé pour la magnétite de synthèse un diagramme dilatométrique très semblable à celui de la figure 23.

d. *Pyrrhotine*. — La figure 24 donne plusieurs diagrammes de

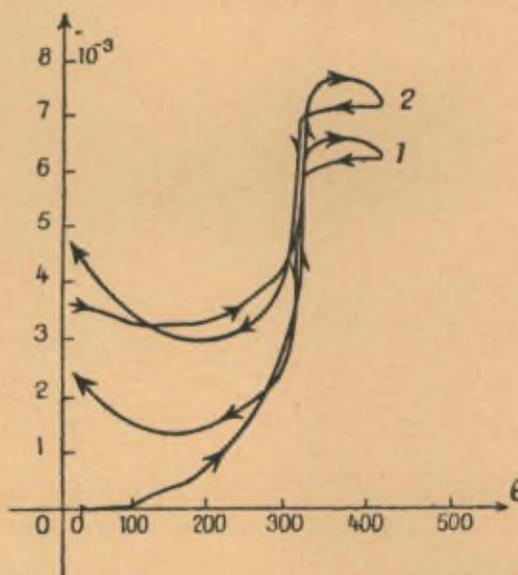


Fig. 24. — Courbe de dilatation différentielle. Pyrrhotine (échantillon de 25^{mm}).
1, première chauffe; 2, deuxième chauffe. Pour éviter l'enchevêtrement, les courbes ont été décalées d'une petite quantité dans le sens des ordonnées.

la pyrrhotine ⁽²⁾; elle est très altérable à des températures peu supérieures au point de Curie. C'est la cause de la boucle d'irrè-

⁽¹⁾ CHAUDRON et FORESTIER, *Comptes rendus*, t. 179, 1924, p. 763.

⁽²⁾ CHEVENARD, *Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 320.

versibilité qui remplace la courbe dans la région β . Malgré cette complication on se rend compte que cette substance a une anomalie de volume négative qui a son maximum non loin de 200° C. et tend à prendre une valeur faible dans le voisinage du zéro absolu. Chevenard remarque avec raison la variation abrupte du volume au point de Curie et cherche à l'expliquer par un changement d'état qui aurait lieu à cette température.

Difficulté de la détermination de l'anomalie totale. — Les inversions de l'anomalie que nous avons rencontrées dans le fer et le ferro-

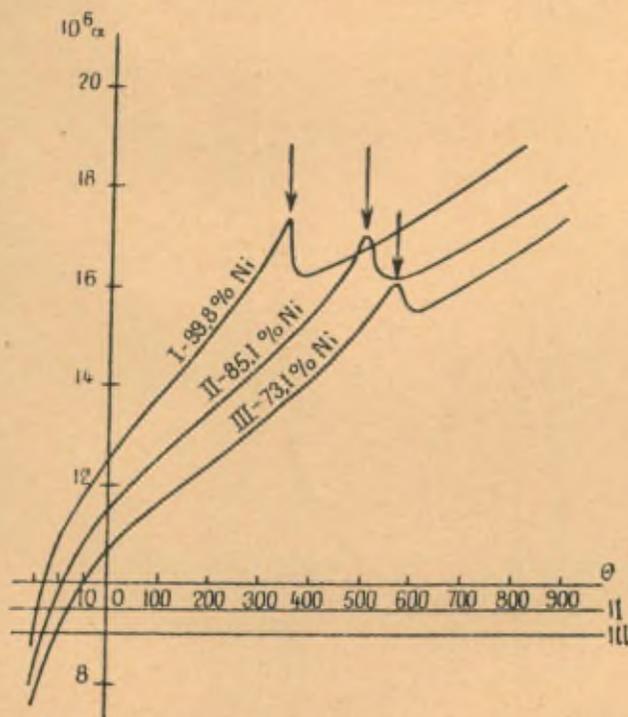


Fig. 25. — Variation thermique de la dilatation vraie du nickel et de deux alliages fer-nickel renfermant 73,1 et 85,1 pour 100 Ni. La graduation de l'axe des ordonnées concerne la courbe I; les autres courbes ont été progressivement décalées, comme l'indiquent les axes des abscisses supplémentaires numérotées en accord avec elles.

nickel à 68,0 pour 100 de Ni, les maxima positifs ou négatifs qui existent dans la plupart des cas rendent plus aléatoire la clas-

sification des substances d'après la grandeur et le signe de leur anomalie. Il semble que l'anomalie totale au zéro absolu ait une signification relativement simple, mais elle est en général mal connue. Il y aurait sans doute lieu de réviser la grandeur et peut-être dans certains cas le signe attribué à cette quantité.

Coefficients de dilatation. — En vue des applications, on a

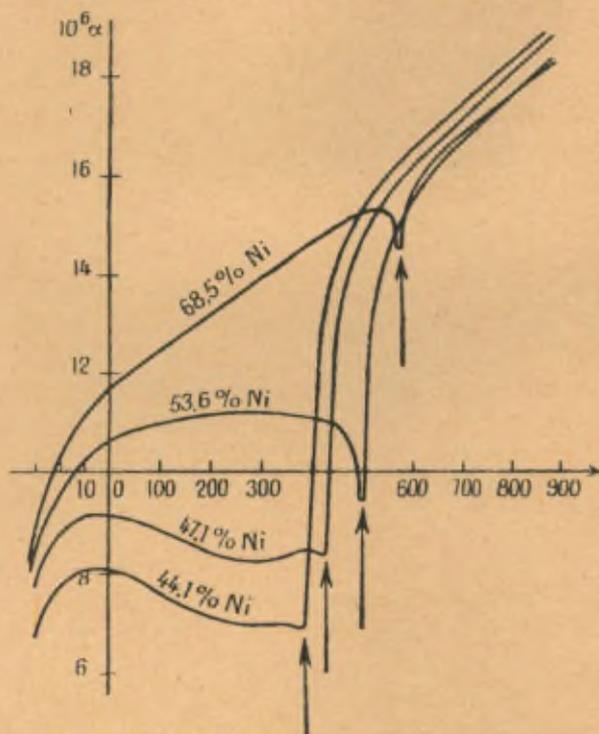


Fig. 26. — Variation thermique de la dilatabilité vraie de quatre alliages fer-nickel renfermant 44,1, 47,1, 53,6 et 68,5 pour 100 Ni.

souvent fait usage de la représentation des coefficients de dilatation vrais, c'est-à-dire de la courbe dérivée de celle des volumes. Dans cette représentation c'est la discontinuité du coefficient de dilatation au point de Curie qui fournit l'accident le plus sensible.

Les figures 25 et 26 donnent les coefficients de dilatation vrais

en fonction de la température pour le nickel et une série de ferronickels. Le renversement de la discontinuité au point de Curie pour un titre voisin de 70 pour 100 met en évidence les signes contraires de l'anomalie juste au-dessous de ce point.

Cette représentation permet de constater une autre particularité qui mérite d'être notée comme tout ce qui pourrait mettre sur la voie d'une meilleure position de la question de l'anomalie. La courbe de dilatation du nickel pur a une analogie frappante avec celle des chaleurs spécifiques vraies. L'une et l'autre, prolongées de la région β vers des températures plus basses, coupent la branche ascendante vers 200° C. Or, pour la chaleur spécifique, cette particularité a nécessité l'introduction du terme spécial qui porte la chaleur atomique au-dessus du point de Curie à $7 \frac{R}{2J}$ au lieu de $6 \frac{R}{2J}$.

Il semble, d'après les courbes de la figure 25, que les coefficients de dilatation prennent aussi, au-dessus du point de Curie, une valeur supérieure à la normale. Dans celles de la figure 26, où la discontinuité est de signe contraire, il est plus difficile de se rendre compte si le prolongement de la partie des courbes située au-dessus du point de Curie rencontre la branche ascendante. Cependant cela paraît assez probable, et alors la courbe expérimentale au-dessus du point de Curie serait décalée vers le bas par rapport à la courbe normale. Dans les cas des deux figures la grandeur de l'anomalie totale en serait donc altérée.

LES

PHÉNOMÈNES GYROMAGNÉTIQUES

PAR M. PIERRE WEISS.

On connaît deux phénomènes gyromagnétiques inverses l'un de l'autre : la rotation d'ensemble de la substance produite par l'aimantation et l'aimantation produite par la rotation. Ils permettent l'un et l'autre de déterminer le rapport de la quantité de mouvement au moment magnétique des aimants élémentaires et donnent ainsi sur le mécanisme de l'aimantation un renseignement indépendant de ceux que fournissent les autres sources d'information : mesures magnétiques et analyse spectrale.

La rotation par aimantation a été annoncée en 1908 par Richardson [1] comme conséquence des propriétés des électrons. L'expérience a été faite avec un résultat positif par Einstein et de Haas et publiée en 1915 [2]. Au Conseil Solvay de 1921 elle a été l'objet d'un rapport de de Haas, suivi d'une discussion [3].

La découverte de l'aimantation par rotation s'est développée indépendamment de celle du phénomène inverse. Aperçue en 1890 par Perry [4], elle a été déduite en 1909 de l'assimilation des orbites électroniques à des gyroscopes par S. J. Barnett [5]. Il a observé le phénomène en 1914 et sa première communication accessible au grand public date de 1915 [6], l'année même de la première publication d'Einstein et de Haas.

L'étape suivante, l'acquisition de la valeur numérique exacte de ces deux phénomènes dans les ferromagnétiques est actuellement franchie. Elle est l'œuvre de nombreux expérimentateurs dont la bibliographie que je reproduis à la fin de ce Rapport d'après S. J. Barnett [8] donne un aperçu. L'étude de la rotation

par aimantation dans les paramagnétiques a été abordée récemment par Sucksmith [23].

Moment de la quantité de mouvement et moment magnétique élémentaire. — Le moment de la quantité de mouvement d'un électron qui décrit une orbite circulaire ou elliptique d'aire S avec une fréquence ν est

$$M = 2 m S \nu$$

et le moment magnétique de l'orbite

$$\mu = e S \nu,$$

e et m étant la charge et la masse de l'électron.

Il s'ensuit la valeur du rapport

$$R_0 = \frac{M}{\mu} = \frac{2 m}{e},$$

dont la valeur numérique est $1,13 \cdot 10^{-7}$.

Einstein a montré que, quel que soit le mouvement de l'électron dans l'atome, le rapport du moment de la quantité de mouvement au moment magnétique est donné par la même expression. Il est donc indépendant de toute hypothèse sur l'orbite. (La démonstration se trouve en tête du rapport de de Haas [3].)

En particulier, dans une orbite de Bohr à un quantum azimutal, le moment de la quantité de mouvement est

$$M_B = \frac{h}{2 \pi}$$

et le moment magnétique un magnéton de Bohr, soit

$$\mu_B = \frac{h}{4 \pi} \frac{e}{m},$$

dont le quotient a la valeur R_0 donnée ci-dessus.

Dans l'électron pivotant de Uhlenbeck et Goudsmit, imaginé pour la représentation des états spectroscopiques, le moment de la quantité de mouvement est la moitié de celui de l'orbite à un quantum $\frac{1}{2} M_B$, tandis que le moment magnétique est égal

à un magnéton de Bohr μ_B . Leur rapport est donc

$$R = \frac{1}{2} \frac{M_B}{\mu_B} = \frac{m}{e} = \frac{1}{2} R_0 \quad (1).$$

Plus généralement, si l'on considère un état spectroscopique quelconque, le moment de la quantité de mouvement et le moment magnétique sont les résultantes des mouvements orbitaux et de pivotement. Le moment de la quantité de mouvement est alors mesuré par le nombre quantique j , il est jM_B , tandis que le moment magnétique, mesuré par un nombre quantique g fois plus grand, est $gj\mu_B$. g est le facteur de décomposition de Landé dont la connaissance provient de l'étude du phénomène de Zeeman anormal. On a pour un tel état spectroscopique

$$R = \frac{jM_B}{gj\mu_B} = \frac{1}{g} R_0 = -\frac{1}{g} . 1,13.10^{-7}.$$

La détermination gyromagnétique du rapport R donne donc le facteur de Landé qu'aurait l'atome dans un phénomène spectral où il interviendrait dans l'état où il se trouve dans l'expérience gyromagnétique.

Rotation par aimantation. — Le principe des mesures gyro-

(1) Lors du Conseil Solvay de 1921 [1] la valeur de R donnée par les mesures gyromagnétiques sur les métaux commençait à se préciser vers $\frac{1}{2} R_0$. Il est remarquable que cette constatation ait amené M. Richardson à faire au cours de la discussion la remarque suivante : « Il est possible que l'explication du magnétisme implique la considération de détails de la structure de l'électron. Supposons à titre d'argument que l'aimantation provienne des rotations des électrons eux-mêmes, lesquelles, comme l'a fait observer M. Lorentz, doivent être produites dans un champ magnétique. Considérons avec M. Lorentz l'électron comme une sphère chargée de rayon R et de charge e ... » Suit le calcul de M et de μ pour l'électron de Lorentz animé d'une vitesse angulaire ω qui conduit à

$$\frac{M}{\mu} = \frac{1}{3} R_0.$$

Il n'a manqué que de remplacer la rotation ω de la précession de Larmor qui, comme M. Lorentz l'a fait remarquer, donne du diamagnétisme par une rotation quantique pour réaliser l'électron pivotant susceptible de donner le para- et le diamagnétisme.

magnétiques est exprimé par la loi de la mécanique :

$$\int C dt = I \Delta\omega + \Delta M,$$

où C est le moment des forces extérieures agissant sur le corps, I son moment d'inertie, ω sa vitesse angulaire et, par conséquent, $I\omega$ le moment de sa quantité de mouvement sensible. M est le moment, par rapport au même axe, de la quantité de mouvement cachée due à l'ensemble des porteurs de moments magnétiques. Si tous les porteurs sont de même espèce, $\frac{M}{\mu}$ a la même valeur R que pour chacun d'entre eux et

$$\int C dt = I \Delta\omega + R \Delta\mu.$$

$R\Delta\mu$ est la quantité physique qu'il s'agit de déterminer par la connaissance des deux autres termes et dont on déduit R par la mesure de $\Delta\mu$ ⁽¹⁾.

La plupart des expériences ont été calculées en admettant que $\int C dt$ exercé par le milieu extérieur, c'est-à-dire par l'appareil producteur du champ qui détermine la variation de μ , est nul. Cela revient à admettre que lorsque la projection sur l'axe du moment de la quantité de mouvement d'un porteur élémentaire varie, la réaction du moment des forces qui produit cette variation s'exerce tout entière sur la matière environnante. Elle donne lieu au terme $I\Delta\omega$.

Parmi les expérimentateurs dont nous donnons les résultats plus loin, S. J. Barnett [9] s'est affranchi de cette hypothèse en bobinant le conducteur qui produit le champ parallèle à l'axe sur le barreau lui-même, le bobinage et le barreau étant mobiles solidement. I se rapporte alors à leur ensemble. L'impulsion hypothétique $\int C dt$ que la substance pourrait recevoir du conducteur serait alors, si elle existait, compensée par la réaction $-\int C dt$, exercée sur le bobinage. On a donc

$$I \Delta\omega + R \Delta\mu = 0.$$

⁽¹⁾ Je n'entre pas ici dans la description de la technique et des différentes variantes de l'expérience, ni dans la discussion de la précision atteinte.

Ces mesures s'accordent avec celles pour lesquelles l'hypothèse

$\int C dt = 0$ a été faite et elles la justifient par conséquent.

La désaimantation par la chaleur fournit un cas, à la vérité différent de celui des expériences gyromagnétiques, où la variation du moment de la quantité de mouvement liée à l'aimantation se fait sans intervention d'une impulsion extérieure. Le caractère du phénomène apparaît plus clairement dans les expériences de Perrier et Balachowsky [10] qui ont établi que, après les premières chauffes, l'aimantation rémanente varie d'une manière réversible avec la température en restant sensiblement proportionnelle à l'aimantation spontanée. Ici c'est le champ moléculaire anisotrope qui oriente les porteurs et l'agitation thermique qui tend à les répartir uniformément. L'une et l'autre action émanent de la substance elle-même ⁽¹⁾.

Je résume ci-dessous d'après S. J. Barnett [8] les résultats donnés par les principales et les plus récentes mesures de la rotation par aimantation.

Substances.	Auteurs.	Bibliographie.	Méthodes.	$\frac{R}{R_0}$.
Fer.....	Chattock et Bates	[11]	balistique	0,50
"	Beck	[12]	cour. altern., déviation	0,53
"	Sucksmith et Bates	[13]	cour. altern., méth. de zéro	0,50
"	S. J. Barnett ⁽²⁾	[9]	cour. altern., méth. de zéro solén. bobiné sur barreau	0,518
Nickel.....	Chattock et Bates	[14]	balistique	0,50
"	Beck	[12]	cour. altern., déviation	0,57
"	Sucksmith et Bates	[13]	cour. altern., méth. de zéro	0,50
Cobalt.....	Sucksmith	[14]	cour. altern., méth. de zéro	0,5
Permalloy.....	S. J. Barnett ⁽²⁾	[9]	cour. altern., méth. de zéro solén. bobiné sur barreau	0,525
Magnétite.....	Sucksmith	[14]	cour. altern., méth. de zéro	0,5
Alliage de Heusler...	Sucksmith et Bates	[13]	cour. altern., méth. de zéro	0,50

Aimantation par rotation. — S. J. Barnett [5], [6] admet que chaque porteur de moment est un gyroscope chargé d'électricité négative. Si l'on fait tourner le corps autour de son axe de figure,

⁽¹⁾ Il n'est pas facile d'apprécier si la variation thermique peut fournir une bonne méthode d'observation du phénomène gyromagnétique.

⁽²⁾ Ajouté sur les épreuves.

le couple de la force centrifuge composée tend à rapprocher de cet axe le moment magnétique des gyroscopes élémentaires (le sens positif de la rotation et celui du moment magnétique étant reliés l'un à l'autre par la règle de Maxwell). La réaction de la matière environnante s'oppose à ce rapprochement, mais ne se développe que par suite d'un petit déplacement angulaire du gyroscope, donnant lieu à une aimantation mesurable dans la direction de l'axe de la rotation d'ensemble.

Le corps étant maintenant immobile, on fait agir un champ magnétique dirigé suivant l'axe de figure qui rapproche de même les moments magnétiques élémentaires de cet axe en produisant une aimantation sensible et en provoquant la réaction de leurs supports. A des aimantations égales correspondent des réactions égales et par conséquent des couples déviants égaux. L'expression de leur égalité est

$$H\mu = M\omega,$$

c'est-à-dire

$$H = R\omega,$$

où H est le champ magnétique, μ le moment magnétique, M le moment de la quantité de mouvement du porteur et ω la vitesse angulaire du mouvement d'entraînement.

On mesure dans des séries indépendantes l'aimantation en fonction de la vitesse angulaire et du champ. Les aimantations obtenues par les plus fortes rotations étant faibles ⁽¹⁾, on reste dans la région de proportionnalité de l'aimantation à ω et à H et R est donné par la comparaison des deux coefficients.

La déduction de la loi de Barnett s'appuie explicitement sur le modèle gyroscopique et sur les réactions hypothétiques de la matière ambiante. Langevin [16] a donné de cette relation une démonstration énergétique indépendante de tout modèle.

⁽¹⁾ Dans les expériences de S. J. Barnett [15, p. 161], ω est de l'ordre de 200 et, par conséquent, dans le cas de l'électron pivotant où

$$R = \frac{1}{2} R_0 = -0,57 \cdot 10^{-7},$$

le champ équivalent est de l'ordre de 10^{-5} gauss. Pour les vitesses de rotation les plus élevées qui aient été atteintes (HENRIOT et HUGUENARD, *Journ. de Phys.*, 6^e série, t. 8, 1927, p. 433), où ω est de l'ordre de 10^5 , le champ équivalent n'est encore que de 10^{-2} gauss.

Soit un système possédant un moment de quantité de mouvement M par rapport à un axe et un moment magnétique μ dans la direction de cet axe. Ce système tourne autour de l'axe avec la vitesse angulaire ω et est soumis à un champ H dans la direction de l'axe. L'accroissement de l'énergie libre F est composé du travail du champ H et de celui du couple C des forces extérieures

$$C \, dx = C \omega \, dt.$$

Mais

$$C = \frac{\partial M}{\partial t},$$

donc

$$dF = H \, d\mu + \omega \, dM$$

ou

$$d(F - \omega M) = H \, d\mu - M \, d\omega,$$

d'où

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \omega}\right)_{\mu} = -\left(\frac{\partial M}{\partial \mu}\right)_{\omega}.$$

Ici M représente le moment total de la quantité de mouvement sensible et cachée. Sa variation à vitesse angulaire constante ne se rapporte qu'à la deuxième partie, donc

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \mu}\right)_{\omega} = R$$

et

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \omega}\right)_{\mu} = -R,$$

ce qui établit la relation de Barnett dans le cas de la compensation de la relation par le champ.

Voici d'après S. J. Barnett [8] les résultats des mesures sur l'aimantation par rotation :

Substance.	Méthode et remarques.	Bibliographie.	$\frac{R}{R_0}$
Acier	mesure de μ par induction	[6]	0,51
	même méthode		0,48
Fer, Acier	mesure magnétométrique de μ , erreur	[7]	0,53
	estimée à 2 pour 100, 6 barreaux		
Nickel.....	même méthode, 2 barreaux	[15]	0,52
Cobalt.....	même méthode	"	0,54
Alliage de Heusler...	même méthode	"	0,51
Permalloy.....	même méthode, 80 pour 100 Ni	"	0,53
Ni-Fe.....	même méthode, 25 pour 100 Ni	"	0,51
Co-Fe.....	même méthode, 35 pour 100 Co	"	0,54
Co-Ni.....	même méthode, 54 pour 100 Co	"	0,54

Barnett résume le résultat des dernières expériences (Mémoire [15] de 1925) par une moyenne pondérée : $\frac{R}{R_0} = 0,529$, avec une précision de 2 pour 100.

Phénomène gyromagnétique et champ tournant. — Il reste à mentionner une méthode voisine de celle de Barnett mais dont le résultat est resté négatif pour des raisons obscures. J. W. Fisher [17] a imaginé de remplacer la rotation d'ensemble de la substance par celle des seuls gyroscopes élémentaires obtenue au moyen d'un champ magnétique tournant qui agit sur la substance maintenue fixe.

La disparition de l'hystérese tournante dans les champs intenses indique que l'effet du champ tournant n'est pas d'opérer seulement une certaine concentration des aimants élémentaires dans la direction du champ, chaque aimant n'ayant que des mouvements oscillatoires, mais de les entraîner dans sa rotation.

Dès lors la théorie de Barnett s'applique. Il doit donc se produire une certaine aimantation dans la direction de l'axe de rotation du champ et le champ équivalent à la vitesse angulaire est encore donnée par

$$H = R \omega.$$

Cette méthode permet une valeur élevée de ω par l'emploi de champs tournants de haute fréquence. En opérant sur la magnétite, peu conductrice, ou sur du fer très finement divisé on a pu éviter l'effet écran des courants de Foucault. L'auteur pensait avoir une sensibilité largement suffisante pour constater un effet qui, en fait, n'a pas été observé.

L'expérience est délicate et présente de nombreuses complications. Il est difficile de se rendre compte si elle est concluante.

Discussion des résultats. — L'ensemble des valeurs de $\frac{R}{R_0}$ des tableaux ci-dessus est très voisin de 0,5. C'est une présomption très forte en faveur de l'attribution du ferromagnétisme à l'électron pivotant. A la vérité, les écarts par excès sur ce nombre semblent prédominer un peu tout en restant du même ordre que les fluctuations d'une mesure à l'autre. S'ils ne sont pas l'effet

du hasard, ils pourraient indiquer une faible participation des mouvements orbitaux à l'aimantation ferromagnétique.

F. Bose [18] a déjà insisté sur le fait que les phénomènes gyromagnétiques font attribuer l'aimantation au seul électron pivotant et, étendant au magnétisme en général une propriété établie seulement pour les ferromagnétiques, il a bâti sur cette donnée une théorie du paramagnétisme des ions.

L'électron pivotant est à la base des théories de Heisenberg et de ses continuateurs (*voir* le Rapport de M. Pauli).

Dorfman, Jaanus et Kikoin [19] attribuent aussi le ferromagnétisme à l'électron pivotant. Ils développent une théorie dans laquelle les électrons de conduction supportent le ferromagnétisme. Elle donne lieu, à côté de grandes difficultés, à des rapprochements frappants entre la discontinuité de la chaleur spécifique des électrons au point de Curie, déduite des pouvoirs thermo-électriques et la discontinuité de la chaleur spécifique de la substance ferromagnétique donnée par le calorimètre.

On pourrait penser, à propos du petit excès de $\frac{R}{R_0}$ sur 0,5, à une apparition progressive du moment orbital quand la température s'élève. Dans le nickel notamment, le passage du moment de 3 à 8 magnétons proviendrait de l'adjonction d'un moment orbital d'un magnéton de Bohr aux trois magnétons des basses températures dus au pivotement.

Mais nous avons vu que les deux nickels à 3 et 8 magnétons ont la même constante du champ moléculaire. Il faudrait admettre que les deux porteurs d'espèce différente se comportent de la même manière quant aux actions mutuelles. Cela est peu vraisemblable. Il semble donc que cette hypothèse doive être écartée et qu'il faille attribuer le moment aux températures élevées, lui aussi, à l'électron pivotant.

L'étude des alliages Ni-Cu et Ni-Cr élargit la base expérimentale sur laquelle repose cette conclusion. Dans ces deux séries, la saturation ferromagnétique décroît linéairement à partir du nickel pour s'annuler à Ni_2Cu_3 et à $\text{Ni}_{19}\text{Cr}_3$. La constante de Curie du paramagnétisme au-dessus du point de Curie varie, elle aussi, linéairement, obéissant ainsi à la loi des mélanges. Mais il est remarquable qu'aux titres où le moment ferromagnétique

est nul, la constante de Curie soit différente de zéro. Elle donne avec une bonne approximation un moment paramagnétique de 5 magnétons, soit 1 magnéton de Bohr pour chaque atome de nickel présent [20].

Or, dans ces deux séries d'alliages, la constante du champ moléculaire, déduite de l'aimantation paramagnétique, est la même quel que soit le titre. En particulier, elle a la valeur du nickel pur pour les deux alliages dont le moment ferromagnétique est nul. On constate donc que le moment paramagnétique additionnel, lorsqu'il existe seul, est aussi dû à des porteurs dont les actions mutuelles sont celles des porteurs du ferromagnétisme du nickel.

Il est donc extrêmement probable que dans les métaux les propriétés paramagnétiques sont, comme les propriétés ferromagnétiques, dues à l'électron pivotant.

Le phénomène gyromagnétique dans les composés paramagnétiques.

— On a vu que la détermination gyromagnétique du rapport R est équivalente à celle du facteur g de Landé. On a en effet

$$\frac{R}{R_0} = \frac{1}{g}.$$

La seule valeur que l'expérience gyromagnétique ait fournie jusqu'ici est celle de l'électron pivotant $g = 2$.

Mais l'analyse spectrale fait connaître des états où les moments sont les résultantes de moments orbitaux et de pivotement. Pour ces états, g est compris entre 1 et 2.

La théorie du paramagnétisme de Hund [voir les Rapports de M. Sommerfeld et de M. Cabrera] repose sur l'assimilation de l'état de la substance à un état spectroscopique pour lequel le facteur de Landé est connu. Il est important de déterminer ce facteur par la méthode gyroscopique, pour la substance même sur laquelle a porté la mesure paramagnétique.

Cette détermination vient d'être réalisée pour Dy_2O_3 par W. Sucksmith [21]. La rotation due à l'aimantation a été observée par la méthode de résonance déjà employée par Einstein et de Haas. La substance a été choisie parmi les plus fortement paramagnétiques. Son coefficient d'aimantation est $\chi = 238.10^{-6}$

à 15°. L'emploi des champs très forts ou très faibles donnant lieu à des difficultés spéciales, on a opéré dans un champ optimum estimé à 600 gauss. Dans ce champ l'aimantation spécifique est 0,14, soit environ 1500 fois plus faible que celle du fer et 400 fois plus faible que celle du nickel. Sa petitesse donne la mesure de la difficulté d'une détermination qui déjà pour les métaux est délicate. Pour obtenir la sensibilité nécessaire, il a fallu réduire le diamètre du cylindre de la substance à 0^{mm},5 ou 0^{mm},6 et, la durée d'oscillation étant relativement grande, opérer dans un vide de 10⁻⁴ mm pour diminuer l'amortissement. La construction d'un commutateur donnant le courant alternatif de fréquence basse ($T \sim 2$ sec.) et rigoureusement constante (à 1/10 000^e près) a rencontré de grandes difficultés. Le résultat a été

$$g = 1,28 \pm 0,07.$$

La valeur de g de l'état ⁶H admis par Hund pour cette substance est

$$g = 1,333,$$

valeur comprise dans les limites données pour la valeur expérimentale.

Donc, avec les réserves qu'impose une mesure aussi délicate, l'assimilation de l'état du dysprosium dans Dy₂O₃ à l'état spectroscopique ⁶H est confirmée par l'expérience gyromagnétique.

Bibliographie des phénomènes gyromagnétiques.

1. O. W. RICHARDSON, *Phys. Rev.*, vol. 26, 1908, p. 248.
2. EINSTEIN et DE HAAS, *Verh. D. Phys. Ges.*, Bd 17, 1915, p. 152.
3. CONSEIL SOLVAY, 1921. *Rapports et discussions*, p. 206.
4. J. PERRY, *Spinning Tops*, october 1890, footnote p. 112.
5. S. J. BARNETT, *Science*, t. 30, 1909, p. 413.
6. S. J. BARNETT, *Phys. Rev.*, vol. 6, 1915, p. 239.
7. S. J. BARNETT, *Phys. Rev.*, vol. 10, 1917, p. 7.
8. S. J. BARNETT, *Internat. crit. Tables*, vol. 6, 1930, p. 345.
9. S. J. BARNETT, *Proc. Amer. Acad.*, vol. 66, 1931, p. 273 ⁽¹⁾.
10. PERRIER et BALACHOWSKY, *Arch. Sc. phys. et nat.*, 5^e pér., vol. 2, 1920, p. 5.
11. CHATTOK et BATES, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, t. 233, 1923, p. 257.
12. BECK, *Ann. der Phys.*, Bd 60, 1919, p. 109.
13. SUCKSMITH et BATES, *Proc. Roy. Soc. London*, vol. 104, 1923, p. 499.
14. SUCKSMITH, *Proc. Roy. Soc. London*, vol. 108, 1925, p. 638.
15. S. J. BARNETT et L. J. H. BARNETT *Proc. Am. Acad.*, vol. 60, 1925, p. 127.
16. P. LANGEVIN, *Cours au Collège de France*, 1925-1926.
17. J. W. FISHER, *Proc. Phys. Soc. London*, vol. 34, 1922, p. 177, et *Proc. Roy. Soc.*, (A), vol. 109, 1925, p. 7.
18. E. BOSE, *Zeitsch. f. Phys.*, Bd 43, 1927, p. 864.
19. DORFMAN et JAANUS, *Zeitsch. f. Phys.*, Bd 54, 1929, p. 297, et DORFMAN et KIKOIN, *ibid.*, Bd 54, 1929, p. 289.
20. P. WEISS et R. FORRER, inédit.
21. W. SUCKSMITH, *Proc. Roy. Soc. London*, (A), vol. 128, 1930, p. 276.

(¹) Ajouté sur les épreuves.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. WEISS.

1. — L'ÉQUATION D'ÉTAT FERROMAGNÉTIQUE.

M. RICHARDSON demande un renseignement au sujet de la courbe de la figure 1. La partie expliquée de la courbe et la partie inexpliquée semblent être dans un rapport constant. En est-il ainsi ?

M. WEISS. — Il semble bien que l'importance relative du terme magnétique calculé au moyen du champ moléculaire et du terme inexpliqué soit à peu près la même pour les différents ferromagnétiques (voir figure 3 du Rapport).

M. KRAMERS fait observer que le cobalt présente des propriétés voisines de celles de la pyrrhotine.

M. WEISS. — Il y a, en effet, une grande analogie entre les propriétés du monocristal de cobalt et celles du cristal de pyrrhotine. Mais dans la pyrrhotine il y a un plan de facile aimantation et une direction de très difficile aimantation perpendiculaire à ce plan, tandis que dans le cristal de cobalt il y a une direction de facile aimantation et un plan de difficile aimantation perpendiculaire à cette direction.

M. VERSCHAFFELT. — Si l'on considère le réseau des isothermes dans le diagramme $H\sigma$, le point de Curie est caractérisé par le fait que l'isotherme y est tangente à l'axe. Il est le sommet de la courbe d'aimantation spontanée, tout comme le point critique d'un fluide est le sommet de la courbe de saturation. Au premier sommet comme au second, il y a une discontinuité de la chaleur spécifique le long de la courbe, mais il n'y a pas de discontinuité pour les chaleurs spécifiques ordinaires, à volume constant ou à aimantation constante (nulle) : pas plus que le point critique le point de Curie n'est, dans nos idées, un état à structure parti-

culière de la matière. N'est-il pas étonnant de voir, dans ces conditions, la courbe des chaleurs spécifiques normales (à aimantation nulle), c'est-à-dire la courbe OR de la figure 1 présenter au point de Curie, en R, une discontinuité tout comme la courbe OQ de la chaleur spécifique de la substance spontanément aimantée ? Cependant, cette discontinuité semble bien réelle, car on ne voit pas bien comment la ligne OR pourrait se prolonger suivant RT sans une brisure en R. Même un raccordement à forte courbure serait étrange.

M. WEISS. — La courbe OSRT ⁽¹⁾ qui représente la chaleur spécifique d'un ferromagnétique après que l'on a retranché le terme calculé au moyen du champ moléculaire ne saurait en effet être considérée comme celle d'une substance non ferromagnétique. Mais la répercussion restante du ferromagnétisme sur cette courbe est de nature inconnue. Voir cependant l'hypothèse de M. E. Bauer ⁽²⁾.

M. EINSTEIN ayant demandé si le raccordement en R ne pourrait se faire suivant une courbe de dégénérescence quantique.

M. WEISS répond : Je me suis demandé, en effet, si l'acquisition progressive du terme exprimé par un septième degré de liberté pourrait provenir de ce que la partie correspondante de la chaleur spécifique subit aux basses températures une dégénérescence quantique du type indiqué par Einstein. Mais l'aspect de la courbe : la concavité certaine de la plus grande partie vers le haut et le changement de direction très rapide sinon instantané au point de Curie, s'accordent mal avec cette hypothèse.

M. GERLACH parle d'expériences qui montrent qu'au point de Curie les phénomènes sont plus compliqués. La variation de résistivité ΔR proportionnelle à $H\sigma^2$ aux basses températures, mais près de σR trop petit. J'ai fait des expériences donnant

⁽¹⁾ Rapport Weiss, p. 290 et fig. 1.

⁽²⁾ Rapport Weiss, p. 303.

directement $\frac{\partial R}{\partial t}$ dans le cas $\Delta T = 0^{\circ},5$ à $1^{\circ},5$. Courbe, expériences sur Ni et Ni-Mn. Il y a donc des phénomènes plus complexes au point de Curie et par exemple un accroissement du terme complémentaire.

M. WEISS. — On a pensé ⁽¹⁾ que la chute de la chaleur spécifique au point de Curie ne serait pas instantanée comme le veut la théorie du champ moléculaire, mais s'étendrait à un intervalle notable (25° dans le cas du nickel), au-dessus du point de Curie. La figure 1, qui représente les expériences très précises de

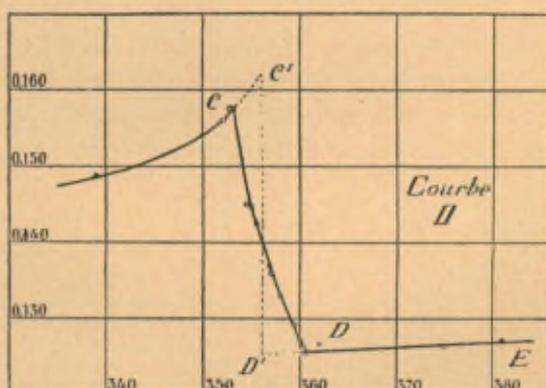


Fig. 1.

M^{me} Lapp, montre que pour le nickel qu'elle a examiné, la chute est localisée dans un intervalle de 7 degrés.

Le dédoublement du point de Curie que M. Gerlach vient de signaler donne probablement la clef de l'étalement restant. Ce dédoublement a aussi été trouvé dans des expériences inédites de MM. Forrer et Hoffmann ⁽²⁾ sur la variation thermique de l'aimantation rémanente et du champ coercitif du nickel au voisinage du point de Curie. Dans leurs expériences (fig. 2) la courbe σ_R^2 des carrés des aimantations rémanentes donne deux points de Curie ferromagnétiques différents θ_{f_1} et θ_{f_2} et la courbe h_c des

⁽¹⁾ SUCKSMITH et POTTER, *Proc. Roy. Soc.*, (A), t. 112, 1926, p.157.

⁽²⁾ Publiées depuis (*Comptes rendus*, t. 191, 1930, p. 1046).

champs coercitifs deux points de Curie du champ coercitif θ_{h_1} et θ_{h_2} . Il semble donc que le nickel se compose de deux parties dans des états légèrement différents. La distance $\theta_{f_2}-\theta_{f_1}$ (ou $\theta_{h_2}-\theta_{h_1}$, cette dernière un peu moins bien déterminée) est du même

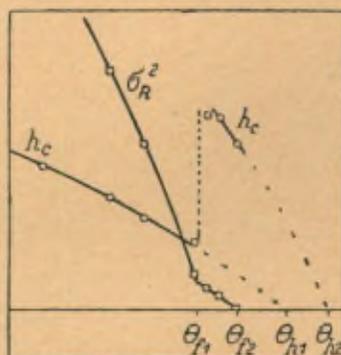


Fig. 2.

ordre que l'étalement de la chute de la chaleur spécifique observé par M^{me} Lapp.

M. KAPITZA. — Les expériences semblent indiquer de plus en plus que les gaz dissous dans les métaux ont une grande influence sur leurs propriétés, particulièrement sur leurs propriétés magnétiques. Ainsi le fer par exemple, lorsqu'il contient une grande quantité d'azote, perd pratiquement toutes ses propriétés magnétiques. Nous avons également observé une forte influence des gaz dissous sur les propriétés du bismuth.

M. GERLACH. — Dans nos expériences, nous avons discuté la possibilité de l'influence d'un nitrure de nickel, mais il faudrait qu'il fût stable dans le vide à 600°. L'augmentation de la force coercitive semble prouver la présence de la substance.

M. WEISS. — Les recuits ont une influence sensible sur les propriétés magnétiques du nickel. Nous avons trouvé ⁽¹⁾ que la température de disparition des tensions internes est 600° C.,

⁽¹⁾ P. WEISS et R. FORBER, *Ann. de Phys.*, 10^e série, t. 5, 1936, p. 166.

que le recuit peut produire des déplacements du point de Curie de l'ordre du degré et des variations de la saturation à la température ordinaire de l'ordre de 1 pour 1000. Mais ces effets ne suffisent pas pour expliquer le dédoublement du point de Curie ferromagnétique.

M. BAUER. — Que doit-on penser du terme complémentaire de la chaleur spécifique, qui se présente dans la théorie de Heisenberg? Si l'on calcule la chaleur spécifique avec la première formule, on trouve au-dessus du point de Curie des variations très rapides, qui n'ont pas été observées. Dans la nouvelle théorie, on obtient quelque chose d'autre, une courbe de Gauss.

M. HEISENBERG. — Il n'existe pas jusqu'à présent de calcul satisfaisant de la chaleur spécifique des ferromagnétiques dans la théorie des quanta; il se pose là un problème mathématique très difficile. Toujours est-il que l'énergie d'un corps ferromagnétique ne dépend pas seulement de son aimantation, mais aussi et explicitement de la température.

M. HEISENBERG pose à M. Weiss une question au sujet de la variation de la constante du champ moléculaire avec la température.

M. WEISS. — On peut déduire des chaleurs spécifiques que la constante du champ moléculaire est aux basses températures la même que celle de la région paramagnétique ⁽¹⁾. La précision avec laquelle cette égalité est établie n'est pas élevée; on peut l'évaluer à 10 pour 100. Mais il n'y a dans les données dont on dispose rien qui indique une variation.

M. DORFMAN fait une remarque sur le calcul des moments élémentaires d'après la saturation et d'après la susceptibilité. Tandis que la théorie classique nous permet de comparer le moment μ_{σ} déduit directement de la saturation et le moment μ_{χ} calculé

(1) Rapport Weiss, p. 331.

d'après la susceptibilité, la théorie quantique ne le permet pas. Car d'après la théorie quantique

$$\mu_{\sigma} = g j$$

et

$$\mu_{\chi} = g \sqrt{j(j+1)}.$$

Ainsi un magnéton de Bohr devrait se manifester comme ($g = 2, j = 1/2$)

$$\mu_{\sigma} = 1 M_B = 3 M_W$$

et

$$\mu_{\chi} = 1,73 M_B = 8,6 M_W;$$

pour $g = 2, j = 1$, on aurait

$$\mu_{\sigma} = 10 M_W,$$

$$\mu_{\chi} = 14,2 M_W;$$

au cas des spins indépendants, on aurait

$$\mu_{\chi} = 15,0 M_W.$$

Ainsi, on voit qu'il est impossible de comparer M_{χ} et M_{σ} et d'en tirer des conclusions importantes, sans tenir compte de cette singularité de la théorie quantique, de cette différence apparente. D'ailleurs, ce raisonnement ne suffit pas pour expliquer la différence entre M_{σ} et M_{χ} réellement observée dans le Ni, Fe, et Co. Peut-être faut-il y ajouter l'hypothèse de l'impossibilité d'un alignement complet dans un corps solide.

2. — LA LOI DU PARAMAGNÉTISME. LOI D'APPROCHE.

M. PAULI émet des doutes au sujet de la loi d'approche en $T^{3/2}$ ou T^2 à très basse température. La loi en $T^{3/2}$ est une loi limite. La loi réelle est $aT^{3/2} + bT^{5/2}$, ce qui rend naturelle la courbure aux hautes températures. Des expériences aux basses températures pourront seules décider.

M. WEISS. — Les expériences faites jusqu'à la température de l'air liquide semblent plutôt favorables à la loi en T^2 qu'à celle en $T^{3/2}$. La représentation graphique en T^2 donne des lignes

moins courbées que celle en $T^{3/2}$. Si la loi en $T^{3/2}$ était exacte la représentation graphique en fonction de T^2 devrait, aux températures assez basses, donner une courbe concave vers le haut. Or, cette concavité n'a jamais été observée, même pour les substances comme les ferrocobalts pour lesquelles la température de l'air liquide est très basse comparée au point de Curie. Mais les expériences étant à la rigueur compatibles avec la loi en $T^{3/2}$ il faudra, pour trancher définitivement la question, descendre aux températures de l'hydrogène liquide ⁽¹⁾.

M. WEISS. — M. Sommerfeld a rapproché les moments ferromagnétiques des moments paramagnétiques des ions représentés par la courbe de Cabrera. On peut, de ce rapprochement, tirer un argument en faveur de la réalité de la différence des moments aux basses et aux hautes températures. Pour les trois métaux ferromagnétiques l'excès du moment paramagnétique sur le moment ferromagnétique est sensiblement égal à l'accroissement de moment qui sur la courbe de Cabrera correspond à la perte d'un électron.

M. SOMMERFELD. — La loi de déplacement paramagnétique découverte indépendamment par Kossel et Cabrera n'est pas exactement valable; cela se comprend par la dépendance théorique de la courbe des magnétons de la température et de la différence de niveau $h\Delta\nu$.

LES DEUX POINTS DE CURIE.

M. CABRERA. — Nous avons remarqué, il y a quelques années (*Journ. Chim. phys.*, 16, 1918, p. 489), que l'identification de Δ avec le point de Curie suggère la possibilité de l'état ferromagnétique dans les corps qui ont une constante Δ négative. C'est le cas pour les chlorures. L'étude de cette question a été abordée par Woltjer et Kamerlingh Onnes et, en effet, quelques-uns de ces corps montrent à des températures suffisamment basses une

(1) Les mesures sont en voie d'exécution.

variation de χ avec H , phénomène caractéristique du ferromagnétisme. Mais ils ne présentent pas la plus petite indication d'une hystérèse. Je me demande si cette particularité ne serait pas en rapport avec l'existence des deux points de Curie.

M. WEISS. — Forrer a remarqué ⁽¹⁾ que le réseau des courbes d'aimantation du chlorure de chrome ⁽²⁾ aux très basses températures a une physionomie très semblable à celle du réseau des métaux entre les deux points de Curie. Il se pourrait donc que pour ces substances le point de Curie ferromagnétique fût au zéro absolu, le point de Curie paramagnétique étant à une température plus élevée.

LES CHAMPS FAIBLES.

M. KAPITZA demande si les valeurs expérimentales obtenues avec le nickel, le ferrocobalt et le ferronickel dépendent de la pureté des échantillons et des traitements antérieurs.

M. WEISS. — Les relations potentielles entre les coefficients a et b de l'aimantation initiale résultent des mesures précises de trois auteurs différents ⁽³⁾. Mais on ne possède pas de données sur divers spécimens du même métal. Les mesures de Radovanovič et de Freudenreich ont été faites sur le même nickel après des traitements thermiques différents. Ils ont trouvé l'un et l'autre, dans

$$b = \Lambda a^n,$$

la valeur $n = 4$ pour l'exposant. Mais chez Radovanovič le coefficient Λ est égal à $1/1225$, tandis que chez de Freudenreich il est $1/2155$. S'il est permis de généraliser, on peut penser que l'exposant est caractéristique de l'atome et le coefficient Λ de l'état accidentel dans lequel se trouve la substance.

M. GERLACH. — Il serait intéressant de reprendre les expériences

⁽¹⁾ *Journ. de Phys.*, 7^e série, t. 1, 1930, p. 64.

⁽²⁾ A. WOLTJER et J. DE HAAS, *Comm. Leiden*, n^o 68, 1928.

⁽³⁾ Rapport Weiss.

de Gumlich à diverses températures. Il semble que l'influence d'un champ alternatif soit plus grande aux basses températures.

M. WEISS. — La susceptibilité initiale indépendante de la température observée dans les monocristaux peut être rapprochée de propriétés déjà connues de la pyrrhotine. Ziegler ⁽¹⁾ a montré que pour cette substance le coefficient du champ démagnétisant structural, agissant dans la direction de difficile aimantation du plan magnétique, est indépendant de la température.

Forrer et Martak, dans un travail inédit ⁽²⁾, ont pu mettre en évidence les champs structuraux dans les substances à cristallisation confuse. Ils ont déterminé leur grandeur et dégagé leur rôle dans la forme des cycles.

LES MULTIPLETS DE FORRER.

M. DORFMAN. — Les calculs de Forrer ne coïncident pas avec les observations sur des couches minces de l'ordre de $0^{\mu},1$. On peut trouver une aimantation rémanente atteignant jusqu'à 90 pour 100 de l'aimantation à saturation. La limite de 70 pour 100 n'est donc pas réelle.

M. WEISS. — Le nickel « traité » de Forrer qui donne des cycles rectangulaires se compose de deux parties, l'une comprimée, l'autre tendue, séparées par le plan des fibres neutres. Dans la première la direction de facile aimantation est parallèle à l'axe du fil, dans la seconde elle lui est perpendiculaire.

M. Scherrer a eu l'obligeance d'examiner aux rayons X le nickel de Forrer avant et après le traitement et a trouvé la même cristallisation confuse. Il est remarquable que le domaine élémentaire de propriétés magnétiques uniformes s'étende à l'échantillon tout entier, embrassant tous les cristaux diversement orientés.

Preisach ⁽³⁾ en exerçant une tension sur un fil d'un ferronickel

⁽¹⁾ *Thèse Zurich*, 1912. Rapport Weiss.

⁽²⁾ Paru depuis lors au *Journ. de Phys.* 7^e série, t. 2, 1931, p. 198.

⁽³⁾ *Ann. der Physik*, 5. Folge, Bd 3, 1929, p. 737.

à 8 pour 100 de nickel a réussi à mettre toute la substance dans un état où la direction de facile aimantation coïncide avec celle de la traction.

M. KAPITZA. — Nous avons mesuré la magnétostriction du nickel dans des champs magnétiques intenses. Nous avons constaté qu'après que la saturation du nickel est atteinte, il se produit simplement une petite augmentation de longueur, qui est approximativement proportionnelle au champ jusqu'à 150 000 gauss. Une telle augmentation de longueur est à prévoir d'après la théorie classique de la magnétostriction et est due à l'action directe du champ magnétique sur les pôles magnétiques à la surface du nickel aimanté. La grandeur du phénomène, estimée conformément à la théorie classique, concorde avec celle observée dans les expériences préliminaires sur le nickel.

L'ANOMALIE DE DILATATION DES FERROMAGNÉTIQUES.

M. BAUER expose son essai de *théorie des anomalies dilatométriques*.

Comme je l'ai exposé en 1928, on peut établir, par un raisonnement thermodynamique simple, que la théorie du champ moléculaire de P. Weiss conduit *nécessairement* à prévoir les anomalies de compressibilité et de dilatation des corps ferromagnétiques : il suffit pour cela d'admettre que la constante n du champ moléculaire dépend du volume spécifique v , hypothèse qui paraît s'imposer.

Voici le mécanisme du phénomène : par suite des actions mutuelles qui s'expriment par le champ moléculaire et créent l'aimantation spontanée, les corps ferromagnétiques sont soumis à une pression interne d'origine magnétique p_m . Lorsque la température s'élève vers le point de Curie Θ , le champ moléculaire, l'aimantation spontanée et, par conséquent, la pression p_m diminuent et tendent vers zéro : il en résulte des variations anormales du volume spécifique, une anomalie de dilatation, qui disparaît au point Θ . Les coefficients de dilatation et de compressibilité y subissent donc une discontinuité, tandis que

le volume reste absolument continu (p_m est continu, dp_m passe brusquement d'une valeur finie à zéro).

Dans ce travail, j'ai admis que le coefficient n est inversement proportionnel au volume spécifique

$$(1) \quad H_m = n\sigma = \frac{N}{v}\sigma,$$

N étant une constante absolue, σ l'aimantation spontanée

J'ai cru pouvoir étayer cette hypothèse sur des expériences de M. Alder (1716), sur les alliages Ni — Cu. L'interprétation des résultats de M. Alder paraît actuellement devoir être différente.

C'est pourquoi il vaut mieux laisser indéterminée la fonction $n(v, T)$ qui relie le champ moléculaire au volume et à la température et demander à l'expérience de la préciser.

Le calcul se conduit comme dans l'hypothèse particulière (1) mais n'aboutit à des résultats simples que si l'on pose

$$(2) \quad H_m = n(\sigma), \quad n = f(T) \cdot \tau(v).$$

On trouve alors les formules suivantes, qui relient le coefficient de dilatation, soit à l'aimantation spontanée σ , soit au terme magnétique c_m de la chaleur spécifique :

$$(3) \quad \alpha = \alpha_0 + \frac{\chi}{6} \frac{\partial \text{Log } n}{\partial v} \frac{\partial}{\partial \tau} (n\tau^2),$$

$$(4) \quad \alpha = \alpha_0 + \frac{\chi}{3} \frac{\partial \text{Log } n}{\partial v} c_m,$$

α_0 étant le coefficient de dilatation qu'aurait la substance, si elle n'était pas ferromagnétique (et qu'elle possède au-dessus du point de Curie), χ la compressibilité.

Ces formules sont beaucoup plus souples que celles que donnait le calcul primitif. Pour le nickel l'accord n'était pas mauvais avec l'hypothèse $n = \frac{N}{v}$; il est presque parfait avec $n = Nv^{-\frac{1}{2}}$.

Il semble *a priori* qu'il soit possible de rendre compte de toutes les anomalies de dilatation, positives ou négatives (il suffit d'attribuer un signe convenable au facteur $\frac{\partial \text{Log } n}{\partial v}$). Mais dès que l'on arrive au cas du fer les phénomènes sont si complexes

qu'il est actuellement impossible de préciser les hypothèses. Il faut attendre que l'étude magnétique et calorimétrique de ce corps soit plus avancée.

Dans l'état actuel des choses, notre théorie ainsi assouplie se confond pratiquement avec celle qui a été publiée indépendamment par MM. Fowler et Kapitza et qui a pour base la théorie de Heisenberg.

A ce sujet pourtant une dernière remarque : il ne faut pas parler d'une discontinuité du volume au point de Curie. Le volume est essentiellement continu, c'est le coefficient de dilatation qui change brusquement. Il faut rapprocher ce fait de celui qui a été mis en évidence par P. Weiss : aucun dégagement de chaleur, mais discontinuité de la chaleur spécifique. Ces phénomènes permettent de faire une distinction expérimentale nette entre les points de Curie et les véritables changements d'état.

M. VERSCHAFFELT étend cette théorie dans une note *sur la magnétostriction et les anomalies de dilatation et de compressibilité au point de Curie*.

1. Considérons un barreau d'un métal ferromagnétique isotrope de masse m , de longueur l et de section s (circulaire de rayon r), placé longitudinalement dans un champ magnétique d'intensité H et soumis dans le sens de la longueur à une pression p et dans le sens transversal à une pression q . Sa longueur et sa section sont fonctions de ces pressions, de la température et de l'aimantation spécifique σ ; on peut donc écrire :

$$(1) \quad p = f_1(T, l, s, \sigma), \quad q = f_2(T, l, s, \sigma).$$

Ces équations, qui sont les deux équations d'état mécaniques du corps élastiquement déformé, ne contiennent pas explicitement le champ H parce que, d'après l'équation d'état magnétique du barreau, l'aimantation $\Lambda = m\sigma$ est fonction de H , T et des dimensions du corps, de sorte que H peut s'exprimer en fonction de σ , T , l et s .

Admettant l'équation de Langevin et Weiss, on a

$$(2) \quad H + H_m = \frac{RT}{M\sigma_m} f\left(\frac{\sigma}{\sigma_m}\right),$$

où H_m , le champ moléculaire, est fonction de σ ; σ_∞ est l'aimantation à saturation ($H = \infty$). D'ailleurs, Weiss suppose que H_m est proportionnel à l'aimantation par unité de volume et pose, v étant le volume spécifique et n une constante spécifique,

$$(3) \quad H_m = \frac{n}{v} \sigma = \frac{mn}{ls} \sigma.$$

Soient l_0 et s_0 la longueur et la section du barreau non aimanté à la même température et soumis aux mêmes pressions p et q que le barreau aimanté; soient p_0 et q_0 les surpressions auxquelles ce barreau non aimanté devrait être soumis pour prendre les mêmes dimensions l et s que le barreau aimanté sous les pressions p et q . Si nous supposons que les actions intérieures qui provoquent l'aimantation viennent simplement se superposer aux actions moléculaires qui régissent les déformations élastiques, nous pouvons remplacer l'aimantation par des pressions magnétiques

$$(4) \quad p_m = p_0 - p \quad \text{et} \quad q_m = q_0 - q,$$

semblables à la pression de cohésion d'un fluide. Nous remplaçons ainsi les équations d'état (1) par

$$(5) \quad p + p_m = f_1(T, l, s) = p_0 \quad \text{et} \quad q + q_m = f_2(T, l, s) = q_0,$$

et l'étude du comportement élastique du barreau aimanté est ramenée à la recherche des pressions p_m et q_m .

2. Un changement d'état élémentaire du barreau est accompagné d'un effet calorifique

$$(6) \quad dQ = T dS = dU + p_s dl + ql ds - mH d\sigma;$$

la variation de l'énergie libre $F = U - TS$ dans cette transformation est

$$(7) \quad dF = -S dT - p_s dl - ql ds + mH d\sigma;$$

U , S et F sont comme p et q des fonctions des T , l , s et σ .

On voit que, pour que dF soit différentielle totale, il faut

$$s \left(\frac{\partial p}{\partial \sigma} \right)_{T, l, s} = -m \left(\frac{\partial H}{\partial l} \right)_{T, s, \sigma} = m \left(\frac{\partial H_m}{\partial l} \right)_{s, \sigma} = -\frac{m^2 n}{l^2 s} \sigma = -\frac{ns}{v^2} \sigma,$$

d'où

$$(8) \quad p = p_0 - \frac{1}{2} \frac{n}{v^2} \sigma^2.$$

On trouve de même

$$l \left(\frac{\partial q}{\partial \tau} \right)_{T, l} = -m \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right)_{T, \sigma} = m \left(\frac{\partial H_m}{\partial s} \right)_{l, \sigma} = -\frac{m^2 n}{l s^2} \sigma = -\frac{n l}{v^2} \sigma,$$

d'où

$$(9) \quad q = q_0 - \frac{1}{2} \frac{n}{v^2} \sigma^2.$$

Nous retrouvons ainsi le résultat obtenu par M. Bauer, que le barreau est comprimé par aimantation comme s'il était soumis à une pression trilatérale uniforme :

$$(10) \quad p_m = q_m = \frac{1}{2} \frac{n}{v^2} \sigma^2.$$

Mais ce résultat est contraire à l'expérience, qui apprend que sous l'effet de l'aimantation les dimensions longitudinale et transversale subissent des variations de sens opposés. Or, il tient évidemment à ce que, d'après Weiss, le champ moléculaire, dans sa dépendance des dimensions du barreau est simplement fonction du volume. Pour trouver, donc, comme effet de l'aimantation une déformation qui ne modifie pas les dimensions longitudinale et transversale dans le même sens, il faut supposer que H_m est une fonction plus compliquée de l et s .

3. Ce qui nous intéresse spécialement, ce sont les propriétés magnéto-élastiques au voisinage du point de Curie.

Supposant donc que tous les états que nous considérons sont voisins d'un état de référence $l_0, s_0, T_0, \sigma = 0$, nous écrirons en première approximation

$$(11) \quad H_m = m \sigma \varphi(l, s) = \frac{n \sigma}{v_0} \left(1 - \lambda \frac{dl}{l_0} - \mu \frac{ds}{s_0} \right).$$

Introduisant cette expression de H_m nous trouvons, en opérant comme tantôt,

$$(12) \quad p_m = \frac{1}{2} \frac{n}{v_0^2} \lambda \sigma^2, \quad q_m = \frac{1}{2} \frac{n}{v_0^2} \mu \sigma^2.$$

Avec $\varphi(l, s) = \frac{n}{m v}$, on aurait $\lambda = \mu = 1$, ce qui ramène au résultat précédent. Dans l'hypothèse plus générale que nous venons de faire, le résultat peut être mis d'accord avec l'expérience : λ et μ doivent être de signes contraires. A défaut d'idées théoriques renseignant sur la nature de la fonction φ et, par conséquent, sur les valeurs des coefficients λ et μ , on peut déduire ces valeurs de l'observation de la magnétostriction.

Appelons E le module d'élasticité et k le coefficient de contraction transversale du barreau; la théorie de l'élasticité apprend que sous l'action des pressions p_m et q_m le barreau subit :

a. Un raccourcissement relatif

$$(13) \quad -\frac{dl}{l_0} = \frac{1}{E} (p_m - 2kq_m) = \frac{1}{2E} \frac{n}{v_0^2} (\lambda - 2k\mu) \sigma^2;$$

b. Une contraction transversale relative

$$(14) \quad -\frac{dr}{r_0} = \frac{1}{E} \{ (1-k)q_m - kp_m \} = \frac{1}{2E} \frac{n}{v_0^2} \{ (1-k)\mu - k\lambda \} \sigma^2.$$

Il en résulte une diminution relative du volume :

$$(15) \quad -\frac{dv}{v_0} = -\frac{dl}{l_0} - 2\frac{dr}{r_0} = \frac{1}{2E} (1-2k)(\lambda + 3\mu) \frac{n}{v_0^2} \sigma^2 \\ = \frac{1}{6} \beta (\lambda + 3\mu) \frac{n}{v_0^2} \sigma^2,$$

$\beta = \frac{3}{2E} (1-2k)$ étant le coefficient de compressibilité.

Avec $\lambda = \mu = 1$, on retrouve encore le résultat de M. Bauer :

$$(16) \quad -\frac{dv}{v_0} = \beta p_m.$$

Ce même résultat on le trouverait, d'ailleurs, si l'on avait plus généralement $\lambda + 2\mu = 3$.

4. Nous avons donc trouvé ainsi les coefficients magnéto-élastiques

$$(17) \quad \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial \sigma^2} \right)_{\Gamma pq} = -\frac{1}{2E} (\lambda - 2k\mu) \frac{n}{v_0^2},$$

$$(18) \quad \frac{1}{r_0} \left(\frac{\partial r}{\partial \sigma^2} \right)_{\Gamma pq} = \frac{1}{2} \frac{1}{s_0} \left(\frac{\partial s}{\partial \sigma^2} \right)_{\Gamma pq} = -\frac{1}{2E} \{ (1-k)\mu - k\lambda \} \frac{n}{v_0^2}$$

et

$$(19) \quad \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial \sigma^2} \right)_{T, p, q} = -\frac{1}{6} \beta (\lambda + 2\mu) \frac{n}{v_0^2}.$$

D'ailleurs, les formules (5) et (12) fournissent les coefficients piézomagnétiques :

$$(20) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial p}{\partial \sigma^2} \right)_{T, \lambda} = - \left(\frac{\partial p_m}{\partial \sigma^2} \right)_{T, \lambda} = -\frac{1}{2} \frac{n \lambda}{v_0^2}, \\ \left(\frac{\partial q}{\partial \sigma^2} \right)_{T, \lambda} = - \left(\frac{\partial q_m}{\partial \sigma^2} \right)_{T, \lambda} = -\frac{1}{2} \frac{n \mu}{v_0^2}. \end{cases}$$

Quant aux coefficients d'élasticité E et k , de compressibilité β et de dilatation linéaire α à aimantation constante, ils sont ceux de la substance normale sous les pressions p_0 et q_0 .

5. Voyons maintenant ce que deviennent les coefficients magnéto-élastiques le long de la courbe d'aimantation spontanée et notamment au point de Curie. Les lois suivant lesquelles varie l'aimantation spontanée σ_0 , s'obtiennent en posant $H = 0$ dans l'équation d'état magnétique. D'après Langevin et Weiss [formules (2) et (3)] σ_0 est une fonction de vT ; avec l'expression (11), σ_0 est une fonction plus compliquée des dimensions du barreau, mais, à dimensions constantes, $\frac{\sigma_0}{\sigma_\infty}$ est encore simplement une fonction de la température réduite $\frac{T}{T_c}$ et la même fonction pour tous les corps ferromagnétiques, ce que l'expérience semble bien confirmer. Remarquons, d'ailleurs, qu'une modification des dimensions du corps déplace sa courbe d'aimantation spontanée par suite d'un déplacement du point de Curie, qui est fonction des dimensions, comme nous allons le voir. On ne doit donc pas perdre de vue que la courbe expérimentale, qui ne se rapporte pas à des dimensions constantes du corps, est déjà compliquée du fait du déplacement continu du point de Curie par la dilatation thermique; mais nous verrons que ce déplacement est à peine appréciable.

Écrivons l'équation de la courbe d'aimantation spontanée sous la forme

$$(21) \quad \sigma^2 = \sigma_\infty^2 \psi \left(\frac{T}{T_c} \right);$$

on a alors, au voisinage du point de Curie (σ est considéré comme infiniment petit),

$$(22) \quad \sigma^2 = \frac{1}{T_c} \sigma_x^2 \psi' (dT - dT_c) = -\gamma (dT - dT_c).$$

Il résulte de la formule de Langevin-Weiss (et les expériences le confirment suffisamment) que la dérivée ψ' et par conséquent aussi le coefficient γ sont finis; γ est positif, d'ailleurs.

Pour ce qui regarde T_c , d'après Langevin et Weiss, on a

$$(23) \quad T_c = \frac{nC}{v},$$

où n et C sont des constantes ($C = \frac{M}{3R} \sigma_x^2$ est la constante de Curie); il s'ensuit que

$$(24) \quad \frac{dT_c}{dv} = -\frac{n}{v^2} C = -\frac{T_c}{v},$$

Avec la formule (11) on a

$$(25) \quad T_c = \frac{nC}{v_0} \left(1 - \lambda \frac{dl}{l_0} - \mu \frac{dr}{r_0} \right),$$

d'où

$$(26) \quad \begin{cases} l_0 \left(\frac{dT_c}{dl} \right)_r = -\frac{n}{v_0} C \lambda = -\lambda T_c, \\ r_0 \left(\frac{dT_c}{dr} \right)_l = -\frac{2n}{v_0} C \mu = -2\mu T_c. \end{cases}$$

On voit que les variations relatives du point de Curie sont du même ordre que les variations relatives des dimensions du barreau.

6. Nous prendrons comme état initial le point de Curie sous pressions nulles. Traitant les pressions p_m et q_m comme des infiniment petits il vient, en différentiant les équations d'état (5), la température restant constante,

$$\begin{aligned} \left(\frac{dp}{dl} \right)_{T_s} dl &= \left(\frac{dp_0}{dl} \right)_{T_s} dl - p_m = \left(\frac{dp_0}{dl} \right)_{T_s} dl - \frac{1}{2} \frac{n}{v_0^2} \lambda \gamma \left(\frac{dT_c}{dl} \right)_l dl, \\ \left(\frac{dp}{dr} \right)_{T_l} dr &= \left(\frac{dp_0}{dr} \right)_{T_l} dr - p_m = \left(\frac{dp_0}{dr} \right)_{T_l} dr - \frac{1}{2} \frac{n}{v_0^2} \lambda \gamma \left(\frac{dT_c}{dr} \right)_l dr, \\ \left(\frac{dq}{dl} \right)_{T_s} dl &= \left(\frac{dq_0}{dl} \right)_{T_s} dl - q_m = \left(\frac{dq_0}{dl} \right)_{T_s} dl - \frac{1}{2} \frac{n}{v_0^2} \mu \gamma \left(\frac{dT_c}{dl} \right)_l dl, \\ \left(\frac{dq}{dr} \right)_{T_l} dr &= \left(\frac{dq_0}{dr} \right)_{T_l} dr - q_m = \left(\frac{dq_0}{dr} \right)_{T_l} dr - \frac{1}{2} \frac{n}{v_0^2} \mu \gamma \left(\frac{dT_c}{dr} \right)_l dr; \end{aligned}$$

d'où, après multiplication par l_0 ou r_0 et division par dl ou dr ,

$$(27) \quad \begin{cases} E_l \frac{1 - k_l}{1 - k_l - 2k_l^2} = E_0 \frac{1 - k_0}{1 - k_0 - 2k_0^2} - \frac{1}{2} \frac{n}{v_0^2} \lambda^2 \gamma T_c, \\ E_t \frac{2k_t}{1 - k_t - 2k_t^2} = E_0 \frac{2k_0}{1 - k_0 - 2k_0^2} - \frac{n}{v_0^2} \lambda \mu \gamma T_c, \\ E_l \frac{k_l}{1 - k_l - 2k_l^2} = E_0 \frac{k_0}{1 - k_0 - 2k_0^2} - \frac{1}{2} \frac{n}{v_0^2} \lambda \mu \gamma T_c, \\ E_t \frac{1}{1 - k_t - 2k_t^2} = E_0 \frac{1}{1 - k_0 - 2k_0^2} - \frac{n}{v_0^2} \mu^2 \gamma T_c. \end{cases}$$

Telles sont les équations qui font connaître les anomalies d'élasticité au point de Curie; E_l et E_r sont les modules d'élasticité longitudinal et transversal, k_l et k_r les coefficients de contraction correspondants.

Avec les formules (10) nous aurions trouvé :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv = \left(\frac{\partial p_0}{\partial v}\right)_T dv - p_m = \left(\frac{\partial p_0}{\partial v}\right)_T dv - \frac{1}{2} \frac{n}{v^2} \gamma \frac{dT_c}{dv} dv;$$

ou bien

$$(28) \quad \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_0} - \frac{1}{2} \frac{n}{v^2} \gamma T_c,$$

d'où

$$\frac{\beta_0 - \beta}{\beta} = \frac{1}{2} \beta_0 \frac{n}{v^2} \gamma T_c,$$

ce qui est le résultat de M. Bauer.

7. Pour trouver les anomalies de la dilatation thermique au point de Curie, nous mettons d'abord les équations d'état sous la forme

$$\begin{aligned} l &= F_1(T, p + p_m, q + q_m), \\ r &= F_2(T, p + p_m, q + q_m), \end{aligned}$$

puis nous différencions par rapport à T en gardant p et q constants; encore une fois p_m et q_m sont traités comme infiniment petits.

Il vient

$$\begin{aligned} \frac{1}{l_0} dl &= \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_{pq} dT + \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial p}\right)_{Tq} p_m + \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial q}\right)_{Tp} q_m, \\ \frac{1}{r_0} dr &= \frac{1}{r_0} \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_{pq} dT + \frac{1}{r_0} \left(\frac{\partial r}{\partial p}\right)_{Tq} p_m + \frac{1}{r_0} \left(\frac{\partial r}{\partial q}\right)_{Tp} q_m; \end{aligned}$$

ou bien

$$\frac{1}{l_0} dl = \alpha_0 dT - \frac{1}{2E} \frac{n}{v_0} (\lambda - 2k\mu) \gamma (dT - dT_c),$$

$$\frac{1}{r_0} dr = \alpha_0 dT + \frac{1}{2E} \frac{n}{v_0} \left\{ k\lambda - (1-k)\mu \right\} \gamma (dT - dT_c),$$

avec

$$dT_c = \left(\frac{\partial T_0}{\partial l} \right)_r dl + \left(\frac{\partial T_0}{\partial r} \right)_l dr = - \left(\lambda \frac{dl}{l_0} + 2\mu \frac{dr}{r_0} \right) T_0;$$

de sorte que

$$(29) \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_l = \alpha_0 - \frac{1}{2E} \frac{n}{v_0^2} (\lambda - 2k\mu) \gamma \\ \quad - \frac{1}{2E} \frac{n}{v_0^2} (\lambda - 2k\mu) \gamma T_c (\lambda \alpha_l + 2\mu \alpha_r), \\ \alpha_r = \alpha_0 + \frac{1}{2E} \frac{n}{v_0^2} \left\{ k\lambda - (1-k)\mu \right\} \gamma \\ \quad + \frac{1}{2E} \frac{n}{v_0^2} \left\{ k\lambda - (1-k)\mu \right\} \gamma T_c (\lambda \alpha_l + 2\mu \alpha_r); \end{array} \right.$$

α_l et α_r sont les coefficients de dilatation longitudinal et transversal vrais au point de Curie pour la substance aimantée. Avec $\lambda = \mu = 1$, ces deux coefficients se réduisent à un seul :

$$(30) \quad \alpha = \alpha_0 - \frac{1}{6} \beta \frac{n}{v_0^2} \gamma - \frac{1}{2} \beta \frac{n}{v_0^2} \alpha \gamma T_c;$$

cette formule ne diffère de celle donnée par M. Bauer que par le dernier terme qui provient du déplacement du point de Curie par le changement de volume. Il est vrai que ce dernier terme, qui s'obtient en multipliant le précédent par $3 \alpha T_c$, est très petit par rapport à celui-ci; d'ailleurs, dans les formules pour α_l et α_r aussi les derniers termes sont négligeables pour une raison semblable : dT_c est petit par rapport à dT .

LES PHÉNOMÈNES GYROMAGNÉTIQUES.

M. RICHARDSON. — Il y a quelques autres effets gyromagnétiques qui doivent être considérés.

Le premier est l'expérience de Fisher, faite dans mon laboratoire. L'objet de cette expérience était d'exciter une aimantation axiale

dans une tige de section circulaire placée en repos dans un champ magnétique perpendiculaire à l'axe, le champ tournant autour de l'axe. L'intensité prévue de l'aimantation est donnée par $J = \Omega k \frac{U}{M}$ où Ω est la vitesse angulaire du champ, k la susceptibilité de la matière, U le moment angulaire et M le moment magnétique des éléments magnétiques. Cette expérience ne peut se faire avec des métaux magnétiques solides, à cause des courants de Foucault. Les substances soumises à l'expérience furent de la magnétite solide et pulvérisée et du fer finement pulvérisé. On appliqua diverses fréquences allant jusqu'à $3,3 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ et l'on atteignit une intensité d'aimantation maxima de 100 gauss environ. Aucun effet positif ne fut observé, bien que l'appareil fût suffisamment sensible pour déceler moins qu'un centième de l'effet attendu. La raison de cet insuccès est inconnue. Il se peut que les aimants élémentaires ne tournent pas avec le champ magnétique, comme le suppose la théorie ⁽¹⁾.

Le second effet est l'extension, faite par Sucksmith, de la mesure de la rotation par aimantation aux substances paramagnétiques. Posant $\frac{M}{U} = \frac{ge}{2m}$ pour le Dy^{++} , cet auteur a trouvé $g = 1,28 \pm 7$ pour 100, ce qui est en bon accord avec la valeur $4/3$, prévue par la théorie de Hund pour l'état fondamental de cet ion. Sucksmith a encore opéré sur Mn^{++} et Cr^{+++} ; là il trouve g égal à 2 environ, comme pour les substances ferromagnétiques et pour l'euporium.

M. KAPITZA. — Dans les expériences de Fisher le champ magnétique employé pour faire tourner les aimants élémentaires était beaucoup plus faible que celui de la force coercitive, lequel est très grand dans la magnétite, la substance sur laquelle les expériences furent faites. Cela aura eu sans doute pour effet que les aimants élémentaires ne suivaient pas la direction du champ magnétique et oscillaient simplement. Or, de pareilles oscillations ne suffisent pas à produire une déviation de l'aimant élémentaire par la force gyromagnétique perpendiculaire au plan de rotation du champ magnétique.

(1) Pour les expériences de Fisher, voir aussi Rapport Weiss.

M. CABRERA. — L'interprétation que van Vleck et M^{lle} Frank ont donnée de la constante magnétique de l'Eu⁺⁺⁺ constitue certainement un progrès important dans la théorie du paramagnétisme. Cependant, les résultats expérimentaux sont encore plus compliqués, comme on s'en rend compte en regardant la différence des valeurs de la susceptibilité de l'Eu⁺⁺⁺ pour le sulfate et pour l'oxyde à la même température. Il est également intéressant de faire observer qu'une pareille différence ne peut s'interpréter au moyen d'un terme additif spécifique des composés, puisque les deux courbes forment entre elles un petit angle.

M. RICHARDSON. — Eu égard aux propriétés gyroscopiques des éléments magnétiques, on pouvait s'attendre à ce que, forcés de tourner dans un champ magnétique en rotation uniforme, ils fussent projetés en avant en moyenne dans la direction de l'axe de rotation du champ. C'est pour cette raison que l'on prévoyait que la substance s'aimanterait dans cette direction.

M. FERMI. — Je pense que le phénomène dont M. Richardson vient de parler est déterminé essentiellement par le rapport entre la fréquence de rotation du champ et la fréquence de Larmor. Pour qu'il y ait un effet, il faut que les deux fréquences soient au moins du même ordre de grandeur.

SUR LES

SUBSTANCES SUPRADIÉLECTRIQUES

(SEIGNETTO-ÉLECTRIQUES)

PAR M. J. DORFMAN.

On sait que la théorie du paramagnétisme développée par M. Langevin rencontre des analogies dans les diélectriques, dont la théorie fut développée par M. Debye. On sait aussi que la théorie classique du paramagnétisme a dû être révisée par M. Weiss pour expliquer le paramagnétisme considérable des substances ferromagnétiques. Dans la théorie de M. Weiss un champ interne s'ajoute au champ extérieur et l'aide à surmonter le désordre de l'agitation thermique. On n'avait pas jusqu'à présent de cas analogue dans les propriétés électriques. Or, MM. J. Kourchatov et P. Kobeko, collaborateurs de M. A. Joffé à Leningrad, ont réussi à reconnaître des effets complètement analogues au ferromagnétisme chez les substances supradiélectriques, dont le sel de Seignette (tartrate double de sodium et de potassium hydraté) nous fournit un exemple très remarquable.

Les propriétés anormales du sel de Seignette ont été découvertes par Valašek. La constante diélectrique de cette substance est une fonction de l'intensité du champ électrique. Elle passe d'abord par un maximum de 20000 à peu près (dans un champ de 1000 volts/cm) et diminue ensuite jusqu'à ce que la saturation soit atteinte. On obtient ainsi une saturation dans un champ de 1000 volts/cm à la température ordinaire ⁽¹⁾. Des expériences

⁽¹⁾ Des expériences récentes ont montré que même dans des champs de $5 \cdot 10^4$ volts/cm la saturation n'est pas encore complète. (Note ajoutée après la rédaction.)

assez délicates, dont la publication détaillée se fera bientôt (*Zeitschrift für Physik*) ont prouvé définitivement que cette saturation de l'induction électrique n'est pas simulée par quelque effet d'agglomération des charges produites par la conductibilité ionique, mais qu'elle correspond à une polarisation réelle du cristal. En divisant le moment de saturation d'un certain volume du sel de Seignette par le nombre des molécules y contenues, on obtient pour le moment élémentaire une valeur assez plausible 2.10^{-19} . Et l'on voit aussitôt que l'énergie potentielle de ce dipôle dans le champ de 1000 volts/cm est excessivement petite en comparaison de l'énergie cinétique de l'agitation thermique. On est donc conduit à soupçonner que cette agitation est surmontée grâce à l'existence d'un champ moléculaire de l'ordre de grandeur de 8.10^7 volts/cm. Il est intéressant de remarquer qu'ainsi que dans les substances ferromagnétiques ce champ hypothétique ne peut pas être expliqué par le champ classique de Lorentz, égal à $\frac{4}{3} \pi J$. La formule de Lorentz conduirait à un champ de 1.10^6 volts/cm seulement.

Les propriétés supradiélectriques du sel de Seignette diminuent à mesure qu'on élève la température. Au-dessus de la température de 25° C. la susceptibilité électrique suit une loi analogue à la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} = \frac{NM^2}{3k(T - \theta)},$$

où $\theta = 25 + 273 = 298^{\circ}$.

On peut donc, en appliquant la théorie de Weiss, calculer la valeur du moment élémentaire d'après cette formule. On trouve 4.10^{-19} (1). Il est intéressant de rappeler que la valeur du moment calculée d'après la saturation maximum à la température ordinaire est égale à 2.10^{-19} seulement. On rencontre des cas à peu près analogues dans les substances ferromagnétiques. On est tenté de penser que la saturation ne correspond guère à un alignement complet des dipôles. D'ailleurs, l'alignement complet des dipôles (magnétiques ou électriques) au moment de la saturation était

(1) Les mesures récentes donnent la valeur 3.10^{-19} . (Note ajoutée après la rédaction.)

jusqu'à présent admis sans preuve par la théorie et sans raisons absolument nécessaires. Les expériences nous conduisent à l'hypothèse bien plus plausible que ces dipôles sont liés ensemble dans un domaine élémentaire et que le processus de la polarisation sous l'action d'un champ extérieur consiste dans l'orientation de ces domaines ou ensembles. Mais, au reste, on ne sait pas si même au zéro absolu les dipôles sont alignés dans un domaine ou si les domaines élémentaires surtout sont orientés tous parallèlement à la direction du champ extérieur. Il est bien possible que dans un solide, dans un cristal, ce parallélisme ne puisse jamais être atteint. A mesure qu'on abaisse la température on constate dans le sel de Seignette un phénomène extraordinaire (fig. 1). Jusqu'à -20°C . la polarisation maximum reste à peu près

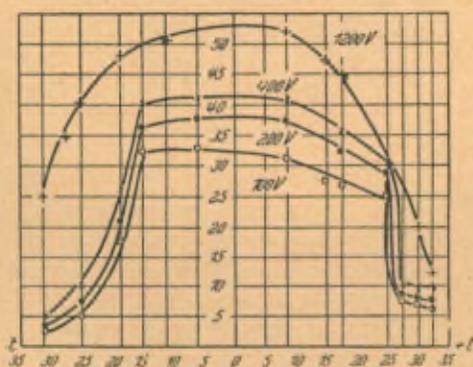


Fig. 1.

la même qu'à 0°C ., mais elle diminue ensuite et les propriétés supradiélectriques disparaissent peu à peu. Ce phénomène fait penser que les dipôles élémentaires perdent leur liberté de se mouvoir, un effet rencontré déjà dans l'étude des propriétés magnétiques de l'oxygène solide. En tout cas les phénomènes aux températures basses ne sont pas encore étudiés suffisamment pour en tirer des conclusions suffisamment certaines.

Ainsi que dans les corps ferromagnétiques l'existence de l'orientation spontanée dans le sel de Seignette peut être prouvée par un effet calorifique. On trouve qu'il est d'accord avec la théorie de M. Weiss (fig. 2). C'est-à-dire qu'on a observé un maximum aigu de l'effet électrocalorique au point de Curie $\theta = 25^{\circ}\text{C}$. et un

autre négatif au point de la « congélation » — 20° C. On a pu trouver la valeur numérique de la polarisation spontanée corres-

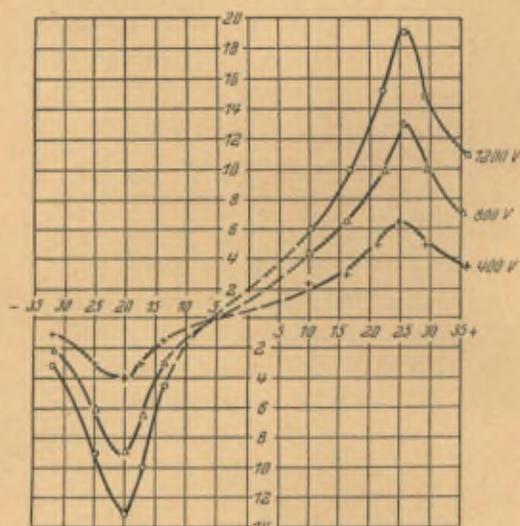


Fig. 2.

pondant au champ extérieur nul, grâce aux données expérimentales de l'effet électrocalorique en suivant la méthode proposée, il y

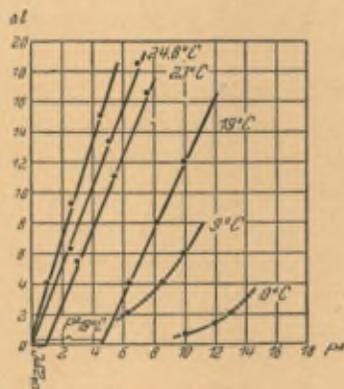


Fig. 3.

a quelques années déjà, par M. Weiss (fig. 3; Δt en fonction de P^2 , où P = polarisation.

Il est intéressant de noter qu'à la température de -25° C., où les propriétés supradiélectriques disparaissent, on a observé aussi un minimum aigu de l'effet électrocalorique, ce qui montre que la polarisation spontanée disparaît aussi avec l'abaissement de la température. On étudie à présent l'anomalie de la chaleur spécifique au point de Curie.

Il reste encore à noter quelques effets intéressants.

On a constaté que dans les cristaux du sel de Seignette bien développés, sans déformations permanentes, l'hystérèse n'existe pas. Elle apparaît aussitôt qu'on fait subir au cristal une déformation. Ce fait expérimental, analogue aux résultats de M. Gerlach sur les cristaux du fer, nous fait penser que l'hystérèse peut-être absente malgré l'existence d'une orientation spontanée. Les moments résultants des domaines polarisés semblent se compenser mutuellement dans un cristal idéal, comme M. Frenkel et moi, nous l'avons exposé dans une note récente.

L'ensemble de ces données obtenues sur le sel de Seignette soulève une question importante sur la nature du champ moléculaire. Inexplicable par la théorie de Lorentz, ce champ ne peut guère être expliqué par l'« effet d'échange » quantique, introduit dans le ferromagnétisme par M. Heisenberg. En effet, le phénomène de résonance quantique peut-il vraiment orienter des dipôles électriques comme il le fait pour les spins des électrons ?

D'ailleurs, peut-être les forces purement électriques entre les dipôles placés à des distances très petites en comparaison de leurs dimensions pourraient-elles suffire à expliquer les phénomènes supradiélectriques, malgré le calcul d'après la théorie de Lorentz, qui nous donne le champ moyen seulement. On est tenté encore de soupçonner l'existence de tels champs moléculaires énormes dans d'autres cristaux diélectriques et d'expliquer par la disparition des orientations spontanées des phénomènes d'anomalie de la chaleur spécifique, par exemple ceux découverts par M. Simon dans quelques cristaux diélectriques.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. DORFMAN.

M. COTTON. — J'ai eu l'occasion, il y a quelques années, de répéter les expériences d'Eguchi sur l'*Electret*. Le physicien japonais désigne par ce nom l'analogue électrostatique de l'aimant permanent qu'on obtient en abandonnant à la solidification un mélange fondu (de résine et de cire de Carnauba) placé entre les plateaux d'un condensateur chargé. On trouve en effet dans ces conditions que les gâteaux obtenus manifestent bien après plusieurs années une polarité nette et persistante.

J'avais entrepris ces expériences en pensant que les résultats obtenus pouvaient s'expliquer par la présence, dans un milieu résineux très bon isolant, de cristaux *pyro-électriques*. Mais je me suis heurté, en cherchant à vérifier cette interprétation, à des changements de signes inexplicables, tenant sans doute à des charges parasites très persistantes.

M. DORFMAN. — Les charges résiduelles jouent, en effet, un grand rôle dans le comportement des cristaux et l'on a dû se donner beaucoup de mal pour les éliminer.

M. DEBYE insiste sur la difficulté d'explication des phénomènes. On rencontre des difficultés analogues dans la théorie de la constante diélectrique de la glace et il rappelle à ce propos les expériences d'Errera et la théorie qu'il en a faite.

Il semble bien qu'on doive se figurer que dans certains cristaux des molécules tout entières ou des groupes d'atomes plus petits sont en rotation thermique, bien que le cristal tout entier ne soit pas encore fondu. Pour l'explication des phénomènes diélectriques il suffirait, d'ailleurs, d'admettre que la rotation n'est pas libre, mais qu'il existe deux ou plusieurs orientations du groupe d'atomes qui ont même probabilité en dehors du champ.

M. DORFMAN. — Il est possible que la molécule tout entière

ne soit pas mobile. C'est peut-être la molécule d'eau de cristallisation seule qui tourne, car les propriétés supradiélectriques disparaissent avec la disparition de l'eau de cristallisation.

M. DEBYE songe au rôle des ions.

M. DORFMAN. — Dans le cas du sel de Seignette les ions ne peuvent intervenir, les effets de conduction étant éliminés.

M. WEISS fait une remarque au sujet de l'allure de la polarisation spontanée.

M. DORFMAN. — Aux basses températures les résultats ne sont pas encore assez précis pour en tirer une conclusion à ce sujet.

M. RICHARDSON. — Il serait peut-être possible de déterminer la nature des groupes qui se réorientent, par une étude du phénomène aux rayons X. L'analyse röntgenographique de ces cristaux n'a pas encore été faite, je crois.

M. WEISS. — L'anomalie de dilatation fait supposer des phénomènes d'orientation analogues à ceux du ferromagnétisme dans certaines substances dépourvues de moments (¹).

(¹) Rapport Weiss, page 334 (laitons β et γ), page 335 (bronzes d'aluminium) page 341 (Fe_2O_3).

CHAMPS MAGNÉTIQUES CONSTANTS

PAR M. A. COTTON.

Ce Rapport se divise en deux Parties :

Dans la première Partie, je m'occuperai de la production même des champs magnétiques constants. Je passerai très rapidement sur ce qui concerne le gros électro-aimant de Bellevue dont je me suis occupé : il a déjà été décrit ailleurs [1] et les valeurs des champs qu'il donne ont été publiées [2]. Mais je dirai quelques mots d'études que j'ai faites sur l'utilisation des courants très intenses à la production des champs magnétiques constants. Nous verrons qu'on peut compter accroître sensiblement les champs donnés par cet électro-aimant en le munissant de bobines supplémentaires, mais des progrès dans cette direction ne pourront être obtenus plus tard qu'en augmentant de plus en plus les dépenses d'énergie électrique.

Dans la deuxième Partie, en prenant comme exemples les recherches auxquelles a servi le grand électro-aimant de Bellevue pendant la première année de son fonctionnement, je passerai en revue quelques-unes des nombreuses recherches pour lesquelles il est nécessaire d'avoir des champs magnétiques constants et étendus.

PREMIÈRE PARTIE.

A. — LES ÉLECTRO-AIMANTS.

Pour produire un champ magnétique constant, les instruments les plus économiques seraient certainement les aimants permanents. Avec ces instruments, les dépenses seraient nulles en régime permanent, le champ une fois créé se maintiendrait indéfiniment. Il n'y aurait pas d'impossibilité technique à réaliser des aimants permanents de grandes dimensions donnant dans de grands espaces des champs de l'ordre de grandeur de ceux que nous utilisons aujourd'hui avec des électro-aimants. On entasserait des barreaux aimantés au préalable en les groupant convenablement; au besoin on les utiliserait à saturer des pièces polaires formées d'un métal très perméable. Mais l'intensité d'aimantation rémanente des meilleurs aciers à aimants n'est guère que la moitié de l'intensité d'aimantation à saturation du fer doux, les instruments seraient de très grandes dimensions et très coûteux. En outre, il faudrait à chaque instant déplacer des pièces très lourdes pour supprimer ou établir le champ magnétique, changer son sens, toutes choses qu'on fait sans peine avec un électro-aimant même de très grandes dimensions.

C'est surtout à cause de cette facilité de manœuvre que l'électro-aimant s'est imposé pour la production des champs magnétiques constants nécessaires pour les recherches de laboratoire : on ne pourrait guère songer à utiliser de gros aimants permanents que dans des cas spéciaux où les expériences seraient de très longues durées.

En même temps que leurs dimensions allaient constamment en croissant les électro-aimants employés dans les laboratoires évoluaient vers un type unique. On a tout à fait renoncé aux bobines placées sur la culasse. On emploie une paire de bobines placées dans le prolongement l'une de l'autre et dont l'axe est l'axe de révolution des cônes polaires. L'avantage de cette place

donnée aux bobines tient à ce que leur champ direct s'ajoute alors à celui du fer aimanté : plus exactement, l'accroissement de champ est un peu supérieur à ce champ direct. Or, c'est par la valeur de ce champ direct que les divers instruments employés dans les laboratoires diffèrent le plus les uns des autres.

Si l'on ne considérait que les valeurs numériques du champ réalisé au centre de l'instrument, on serait conduit à rapprocher le plus possible ces bobines. En effet, on voit aussitôt que le champ produit par une spire circulaire de rayon donné, parcourue par un courant donné, en un point O situé sur l'axe de cette spire, augmente toujours quand le plan de la spire se rapproche du point O. On est même ainsi conduit logiquement à remplacer la paire de bobines par une bobine unique occupant l'intervalle entre les parties coniques des pièces polaires, à remplir avec cette bobine tout l'espace compris entre ces cônes, la partie cylindrique des noyaux étant supprimée. C'est la disposition des *bobines polaires* proposées par Deslandres et Perot.

Mais il ne suffit pas de produire un champ magnétique intense en un point donné, il faut pouvoir l'utiliser. Plus les bobines sont rapprochées du plan équatorial, plus elles gênent pour l'installation des expériences. L'emploi des bobines placées entre les pôles, auquel P. Weiss et Du Bois avaient pensé tous deux, ne paraît d'un emploi pratique que dans les instruments de grandes dimensions et sous la forme de bobines supplémentaires *amovibles*.

Les bobines d'un électro-aimant destiné à des recherches de précision doivent nécessairement être refroidies, autrement le courant varie sans cesse et les noyaux s'échauffent et se dilatent. L'effet de cette dilatation serait d'ailleurs surtout marqué pour les instruments très longs où il atteindrait une fraction importante de la distance entre les pôles. Pour ces deux raisons : variation du courant, variations de l'entrefer, toute mesure précise deviendrait impossible. Le mode de refroidissement indiqué par P. Weiss (l'enroulement en tube où circule de l'eau) qui a fait ses preuves est encore aujourd'hui le plus efficace. J'ajouterai que l'électro-aimant de Bellevue a fourni l'occasion d'essayer, avec succès, les tubes à section carrée que P. Weiss et A. Piccard préconisaient depuis longtemps parce qu'ils permettent de gagner de la place

dans l'enroulement. Nous les retrouverons tout à l'heure à propos des bobines supplémentaires.

Les autres parties de l'électro-aimant sont en métaux ferromagnétiques, elles sont loin d'avoir toutes la même importance. Comme ce sont les parties les plus voisines de la région centrale, de celle où l'on utilise le champ, dont l'effet est prédominant, il faut apporter un soin particulier au métal qui les constitue. Nous retrouvons ici un deuxième perfectionnement dû à Weiss : l'emploi du ferrocobalt dans les pièces polaires. D'après les derniers résultats obtenus au Laboratoire de P. Weiss [3] la courbe représentant en fonction du titre l'intensité d'aimantation des ferrocobalts présente un maximum très aplati, sa valeur est sensiblement constante pour des titres compris entre 35 et 45 pour 100. Le maximum $I = 1923$ est de 12,4 pour 100 supérieur à la valeur relative au fer pur. L'alliage à 28,3 pour 100 donne un gain presque égal (12 pour 100) avec une dépense moindre de cobalt.

Il faut souhaiter vivement que de telles recherches sur des alliages très perméables soient poursuivies, les gains de champ obtenus de cette manière le sont sans aucune dépense d'énergie supplémentaire comme dans le cas des aimants permanents. Même un gain peu important comme celui qui paraît devoir être obtenu par l'emploi de petites quantités de nickel ajoutées au fer pourra un jour rendre des services parce qu'on ne peut pas faire les noyaux eux-mêmes en ferrocobalt, son prix étant trop élevé.

La qualité du métal formant la culasse a une importance beaucoup moindre. Il faut seulement éviter qu'il présente un magnétisme rémanent notable. C'est un des résultats obtenus lors de l'étude que j'avais faite, en collaboration avec M. Marbox et Quevron, de la maquette de l'électro-aimant de Bellevue, que l'on avait beaucoup exagéré le rôle de la culasse. En enlevant, par exemple, les deux tiers de la culasse, la diminution du champ dans nos expériences n'a jamais atteint 1 pour 100, même quand cette suppression rendait la section de la culasse inférieure à celle de la base des noyaux. Si l'on supprime complètement la culasse, les montants sur lesquels les noyaux sont fixés étant assemblés par du chêne remplaçant du fer, la diminution du champ est de

quelques centièmes seulement pour les courants les plus intenses employés et la différence s'atténue à mesure qu'on augmente l'excitation [1]. Les mêmes expériences ont montré que ce qui rend la culasse nécessaire c'est l'existence d'un champ parasite très gênant qui apparaît autour de l'instrument quand on la supprime. Mais on peut sans que cela affaiblisse le champ d'une façon appréciable employer une culasse en plusieurs morceaux et tolérer des entrefers entre les diverses pièces. Cette remarque a été mise à profit lors de la construction de l'électro-aimant de Bellevue; elle peut être utile déjà lorsqu'il s'agit de réaliser des électro-aimants de dimensions moins exceptionnelles.

Quoique Ollivier et Dejean aient déjà indiqué que la culasse ne jouait pas le rôle important généralement admis, bien des électriciens ont été surpris par ces expériences sur la maquette. C'est parce qu'ils sont habitués à se laisser guider par la considération du circuit magnétique d'Hopkinson. C'est d'ailleurs cette considération qui avait conduit Du Bois à donner au début à ses électro-aimants la forme d'un anneau complet. En réalité la considération du circuit magnétique, très précieuse lorsqu'il s'agit de calculer un électro-aimant à circuit magnétique fermé comme un transformateur, ne peut guère être utilisée dans le cas du calcul d'un électro-aimant. S'il s'agit d'un électro-aimant à noyaux cylindriques on pourra s'en servir pour chercher le nombre d'ampères-tours nécessaires pour saturer à peu près le fer des noyaux : le seul champ qu'on connaîtra sera celui qu'on obtiendra, sans pièces polaires, lorsqu'on laissera un entrefer très étroit entre les faces contiguës des noyaux. Dans tous les autres cas, la théorie n'est pas applicable, les approximations que l'on fait à sa base n'étant pas valables. Le flux réellement utilisé n'est qu'une petite partie du flux total que l'on calcule, or, cette partie, on ne pourrait en estimer la valeur que si l'on connaissait l'importance numérique des *fuites* qui jouent un rôle essentiel. Si j'insiste sur ce point, c'est qu'il est arrivé souvent qu'en se laissant guider par cette notion de circuit magnétique et par des analogies hydrauliques inexactes on est arrivé à des conclusions que l'expérience a, par la suite, démenties.

Nous avons eu aussi l'occasion de comparer sur un même instrument aux noyaux cylindriques habituels des noyaux en forme

de tronc de cône. Ils nous ont paru équivalents. Avec la plupart des pièces polaires les différences sont pratiquement inexistantes quand les deux paires de noyaux que l'on compare ont le même diamètre moyen et des longueurs voisines. Quand on supprime les pièces polaires elles-mêmes et qu'on veut avoir les champs les plus larges obtenus en utilisant à la place des pièces polaires les surfaces frontales en regard des noyaux, on trouve que les noyaux tronconiques donnent des champs un peu plus intenses mais naturellement sur une étendue un peu plus faible.

Il est très important que les noyaux soient formés de plusieurs pièces concentriques que l'on peut faire sortir ou rentrer à volonté, en généralisant ainsi une disposition qui avait déjà été employée par Du Bois. On peut ainsi agir dans de larges mesures sur la forme et les dimensions de l'espace qui est resté libre entre les cônes polaires. Cela est très utile pour la disposition des expériences, pour l'emploi des bobines supplémentaires, et cela permet de réaliser les champs uniformes qui sont nécessaires pour bien des expériences. Il suffit de se reporter aux figures donnant la topographie du champ de l'électro-aimant de Bellevue [2] pour voir qu'avec des pièces polaires terminées par des faces de rayon donné, séparées par un intervalle donné, il y a une position optimum pour laquelle le champ est à la fois plus uniforme et plus intense. Il ne faudra donc pas manquer, même dans un instrument de dimensions courantes, de profiter des facilités que donne cette disposition. Dans le même ordre d'idées les pièces « en coin » limitées par deux faces planes formant un dièdre droit, l'arête étant remplacée par une étroite facette parallèle à l'arête elle-même, sont souvent utiles dans certaines expériences. Il ne faut pas manquer, même dans un instrument de petites dimensions, de s'en munir et de disposer aussi les noyaux de façon qu'on puisse agir à volonté sur l'orientation des arêtes des coins en les mettant par exemple verticales ou horizontales.

Les quelques remarques qui précèdent s'appliquent aux électros gros ou petits. Celles par lesquelles je terminerai, et qui concernent la disposition générale de l'instrument, ne s'appliquent que dans le cas d'un très gros électro-aimant.

Les instruments de P. Weiss ont une culasse en forme de rectangle ouvert. C'est certainement une forme très commode pour

un appareil de dimensions courantes. Cette forme a été conservée pour le gros électro-aimant du Laboratoire cryogénique de Leyde. Le regretté Kamerlingh Onnes s'était vivement intéressé avant la guerre au projet de construction d'un grand électro-aimant et ne nous avait pas ménagé, à P. Weiss et à moi, ses encouragements. Depuis, pendant la période où la construction de cet instrument paraissait devoir être longtemps retardée, il avait décidé de construire pour le Laboratoire cryogénique un électro-aimant de 40^{cm} de diamètre de noyaux. M. de Haas vient d'achever l'installation de ce bel instrument qui, malgré son poids déjà élevé, est disposé de façon qu'on puisse le déplacer comme les électro-aimants de Weiss du type courant et qu'on puisse même si l'on veut disposer les lignes de force verticalement. Cette possibilité est certainement un des caractères intéressants de l'instrument, car il y a des expériences où il est utile que cette condition soit remplie.

La forme de rectangle ouvert conservée pour la culasse a cependant un inconvénient que M. de Haas m'a fait remarquer lui-même : la flexion de la culasse produite par l'attraction magnétique considérable qui s'exerce entre les pièces polaires lorsque celles-ci sont larges et rapprochées fait que l'entrefer n'a pas une épaisseur rigoureusement constante et que le champ par suite n'est pas rigoureusement uniforme. Ces flexions difficiles à corriger complètement, même par l'emploi de cales de métal entre les pôles, avaient depuis longtemps attiré mon attention. Elles seraient devenues plus gênantes avec un électro-aimant dont les noyaux ont 1^m de diamètre moyen, et c'est pour les éviter complètement que je m'étais délibérément imposé pour le grand électro-aimant l'emploi d'une culasse symétrique telle que l'énorme attraction, de l'ordre de 100 tonnes, qui peut s'exercer entre les noyaux laisse ceux-ci exactement coaxiaux. J'ai expliqué ailleurs [1] que d'autres raisons m'avaient obligé à m'écarter ainsi du projet que MM. Weiss et Piccard avaient bien voulu élaborer en 1914. L'électro-aimant de Bellevue, représenté sur les figures 1 et 2, est d'ailleurs muni d'organes de réglage qui ont permis d'assurer un centrage rigoureux, particulièrement important pour les petites pièces polaires : sans cela les champs obtenus seraient plus faibles et ne seraient pas de révolution autour de l'axe de l'instrument.

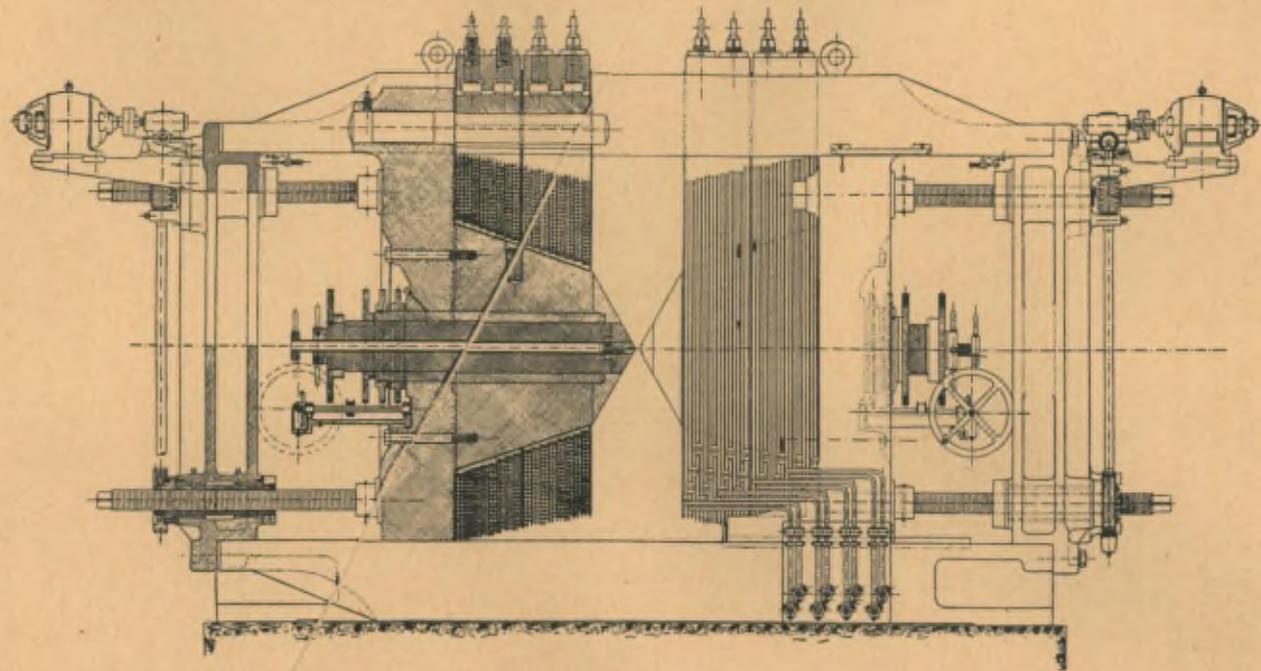


Fig. 1.

L'agrandissement d'un électro-aimant est un problème qui ne soulève *a priori* aucune difficulté et l'on peut prévoir en toute certitude, dans un cas particulier, quel résultat on obtiendra. C'est le cas où l'on s'impose, en agrandissant, cette condition que le

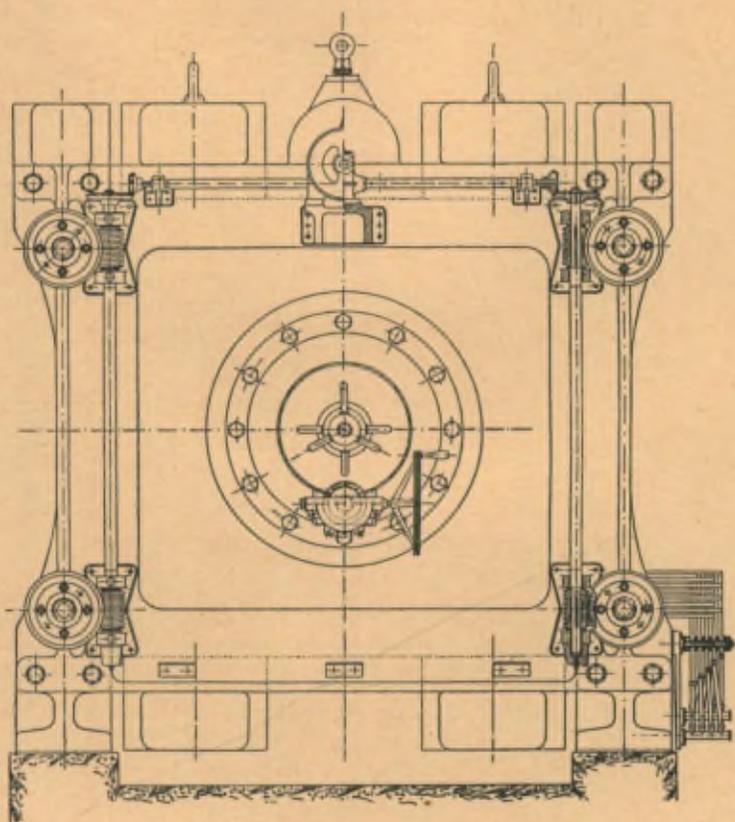


Fig. 2.

grand instrument sera exactement semblable au petit et qu'on y emploiera les mêmes matériaux. La règle de similitude donnée par Rowland et Lord Kelvin, règle qui résulte immédiatement des lois des actions électrodynamiques élémentaires, permet alors de calculer avec précision les champs que donnera le grand instrument. Si l'on multiplie par λ toutes les dimensions linéaires et si l'on divise par λ la densité moyenne de courant d (nombre

d'ampères traversant l'unité de section de la méridienne des bobines) on obtient le même champ aux points correspondants du petit et du grand instrument. On obtient donc en particulier des champs uniformes dans des espaces dont le volume est λ^3 fois plus grand. C'est le premier avantage d'un grand instrument.

On comprend alors comment on pourra aussi, avec un électro-aimant agrandi, utiliser des champs plus intenses et pourquoi cet accroissement sera forcément très lent. Si les pièces polaires d'un électro-aimant étaient géométriquement parfaites même un petit instrument donnerait théoriquement des champs aussi élevés qu'on voudrait. C'est ainsi que M. Piccard avec un électro-aimant Weiss a obtenu entre des pointes très aiguës des champs de 100 000 gauss. C'est ce que fait prévoir d'ailleurs, comme on sait, la formule de Stefan qui est valable en première approximation. Le champ dû à la partie conique des noyaux (dont l'aimantation est supposée uniforme) augmente proportionnellement à $\log_e \frac{R}{r}$. Cet accroissement logarithmique sera donc très lent. Mais il suffit quand même théoriquement de prendre r assez petit pour avoir le champ voulu. Or, ce champ, parfaitement inutilisable dans le petit instrument, peut devenir assez étendu avec le grand pour qu'on puisse s'en servir. Voilà comment apparaît d'une autre manière l'avantage d'un gros instrument. Il est évident que cet avantage est d'autant plus marqué que la place dont on a besoin est plus grande. Si l'on compare les résultats qui ont été publiés dans les *Comptes rendus* pour le grand électro-aimant de Bellevue à ceux que donnent, dans les mêmes espaces, des instruments plus petits, on s'expliquera que très souvent les champs pratiquement employés deviennent souvent plus de deux fois plus intenses, tandis que dans un entrefer minuscule ($2 \times 3^{\text{mm}}$) on n'obtient encore que 70 000 gauss.

Ces champs avaient été prévus avec une assez grande exactitude parce que l'étude préalable avait été faite sur un modèle réduit au quart, une maquette dont la forme s'écartait peu de celle qui a été choisie ensuite pour le gros électro-aimant. Dans le modèle réduit on utilisait une densité moyenne de courant sensiblement quatre fois plus élevée que celle prévue pour le grand instrument, nettement plus élevée par suite que dans les électro-aimants habituels.

La règle de similitude, en général, ne permet pas de prévoir ainsi ce qui résulte d'un changement des dimensions parce qu'en agrandissant un électro-aimant on modifie sa forme. Comme il est toujours plus commode, sur un gros électro-aimant de trouver la place nécessaire pour l'enroulement, la densité moyenne de courant étant diminuée, on est conduit, comme le remarquait Weiss, à prendre des bobines et des noyaux moins longs, à donner à tout l'instrument une forme plus ramassée. Ces changements sont d'ailleurs dans un sens favorable à l'intensité du champ parce qu'ils augmentent le champ direct des bobines.

Il ne faudrait pas conclure cependant que, *dans tous les cas*, un gros électro-aimant est plus avantageux qu'un petit. Lorsque l'effet à étudier dépend du gradient du champ, et que les objets qu'on soumet à son action ont une grandeur fixe, il est préférable d'avoir un petit électro-aimant. C'est, comme chacun sait, le cas des expériences de MM. Gerlach et Stern. D'autre part, avec un gros électro-aimant, le courant s'établit plus lentement et il y a des cas où le temps nécessaire pour établir et supprimer le champ est une gêne pour des expériences.

B. — LES BOBINES SUPPLÉMENTAIRES.

On pourra augmenter notablement le champ de l'électro-aimant de Bellevue en employant des bobines supplémentaires que l'on placera entre les cônes polaires et qui seront parcourues par des courants très intenses. Ces bobines ne sont pas encore construites (¹), mais des études préliminaires ont été faites à leur sujet et je puis dès à présent en dire quelques mots.

On a cherché, comme on sait, à diverses reprises à réaliser des champs magnétiques intenses avec des bobines sans fer. Le problème des bobines supplémentaires d'un gros électro-aimant et celui de la bobine sans fer sont deux problèmes connexes : dans les deux cas il faut utiliser des courants très intenses et

(¹) La bobine à fils rectilignes décrite plus loin a été construite en 1931 et essayée déjà, pour 4000 ampères, en dehors de l'électro-aimant. (Note ajoutée à la correction des épreuves.)

enlever la chaleur dégagée par l'effet Joule. Mais ces deux problèmes ne sont pas identiques. Dans le cas de la bobine sans fer on n'est pas limité par la place, tandis que les bobines supplémentaires et les conducteurs qui y amènent le courant doivent se loger dans l'électro-aimant sans trop encombrer. En revanche, une bobine supplémentaire annexée à un électro-aimant ne fournissant qu'une partie du champ total qu'on désire, on n'aura pas besoin d'une puissance électrique aussi élevée que si l'on demandait tout ce champ à la bobine seule, il sera plus facile d'enlever la chaleur produite. La puissance nécessaire pour réaliser un champ H au centre d'une bobine d'un type donné, par exemple une bobine de révolution, laissant à l'intérieur une cavité cylindrique de rayon a varie, comme on sait, proportionnellement à a et proportionnellement à H^2 . Si au lieu de chercher à avoir 100 000 gauss, on se contentait par exemple d'un appoint de 20 000 gauss ajouté au champ propre de l'électro-aimant lui-même il suffira théoriquement de disposer d'une puissance de 20 000 gauss ajouté au champ propre de l'électro-aimant lui-même il suffira théoriquement de disposer d'une puissance électrique 25 fois moindre.

MM. Deslandres et Perot avaient fait, comme on sait, avant la guerre, des expériences avec des bobines sans fer; ils ont été les premiers à y employer des courants de plusieurs milliers d'ampères. J'ai fait d'autre part moi-même des expériences à ce sujet en 1923, à une époque où je ne savais pas si je pourrais faire construire le grand électro-aimant projeté depuis si longtemps. Ces essais n'avaient pas permis d'obtenir des champs aussi intenses que l'on avait espéré, mais ils avaient apporté néanmoins des données utiles, j'en dirai donc un mot tout d'abord.

L'appareil de Deslandres et Perot, lors de leurs dernières expériences d'août 1914 [5], était formé en principe par une mince spirale d'argent enroulée à la façon d'une spirale de pendule. L'épaisseur de cette spirale ($3/10^e$ de millimètre) était constante, sa longueur était de 17^m , sa largeur croissait régulièrement à partir du centre, où elle avait 2^{cm} , jusqu'au pourtour où elle avait 12^{cm} . Des tiges isolantes maintenaient entre les spires successives un intervalle d'épaisseur constante où un courant d'eau circulait normalement aux lignes de courant. Les auteurs

ont pu faire passer dans cette spirale un courant de 5000 ampères, la tension étant de 68 volts, la puissance absorbée était donc de 340 kilowatts. Le creux de la bobine avait 2^{cm} de diamètre; dans ce creux le champ était de 49 900 gauss.

L'appareil que j'ai fait construire, en 1923, à l'Office des Inventions, était lui aussi refroidi par de l'eau circulant normalement aux lignes de courant, mais la construction était différente. M. A. Piccard, qui avait bien voulu calculer cette bobine, avait cherché à se rapprocher des conditions du maximum de rendement. La densité de courant, au lieu de varier en raison inverse de la distance à l'axe, variait (au moins approximativement) en raison inverse du carré de cette distance. Cette bobine, comme la montre la coupe (fig. 3), est formée en effet de couches successives

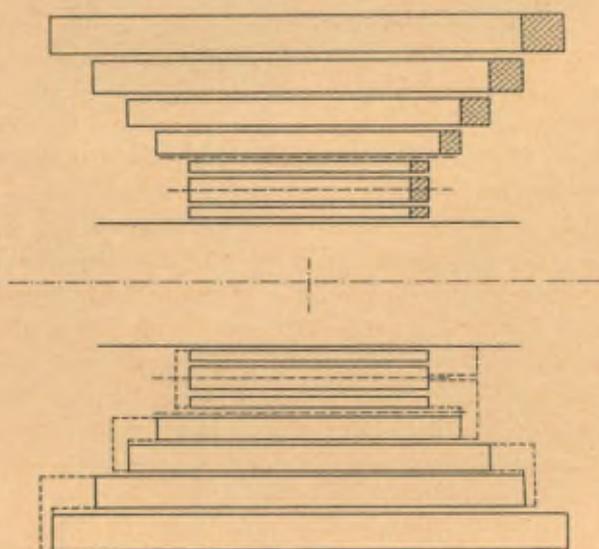


Fig. 3.

de fil de cuivre plein, de section rectangulaire, enroulé en hélice, dont les spires successives situées sur la même couche sont simplement séparées les unes des autres par un émail isolant. Les hélices sont alternativement dextrorsum et sinistrorsum, la longueur de ces hélices est égale à leur diamètre moyen et la section du fil qui les forme (section représentée par les parties

hachurées de la figure) croît régulièrement à partir du tube central jusqu'à la périphérie, où elle atteint 100mm^2 . Des cales isolantes maintiennent entre les couches successives des intervalles pour la circulation de l'eau qui est amenée à la bobine et au tube qui l'entourait par de larges ajutages de bronze (voir *fig. 4*).

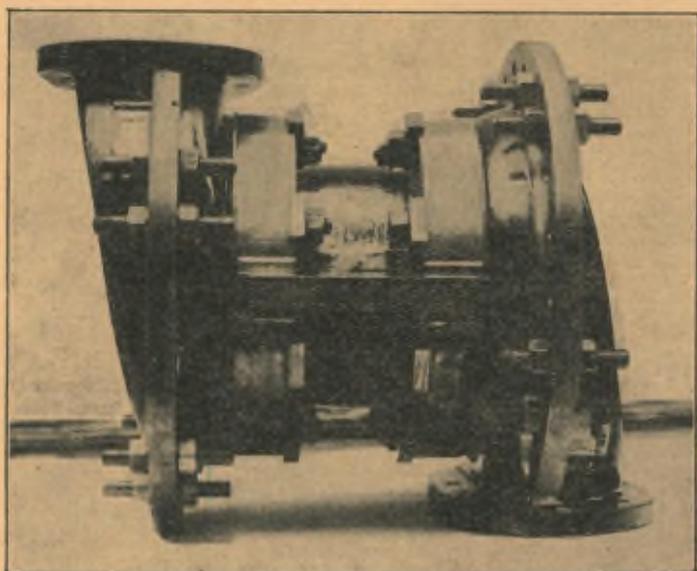


Fig. 4.

Le courant entre dans une de ces hélices à un bout et en sort à l'autre bout, par des plaquettes de cuivre soudées aux spires terminales. Ces plaques sont orientées suivant des plans méridiens, et réparties régulièrement sur le pourtour : les plaquettes d'un des bouts sont soudées à l'hélice contiguë de diamètre plus petit et celles de l'autre bout à l'hélice de diamètre immédiatement plus grand, comme le montre la figure où plusieurs plaquettes sont figurées en pointillé.

La bobine une fois construite a été envoyée dans le Dauphiné, dans une usine de la Société d'Électrochimie et d'Électrométallurgie (l'usine des Clavaux, dans la vallée de la Romanche) qui avait bien voulu fournir gracieusement l'énergie nécessaire. Pour

des bobines sans fer, pour lesquelles on peut s'attendre à de grandes dépenses d'énergie, l'installation dans une usine hydro-électrique où l'on peut profiter des moments où l'énergie électrique n'est pas employée, paraissait en effet tout indiquée. D'autre part on se procurait facilement l'eau de refroidissement qui était celle de la Romanche elle-même qui alimentait l'usine, il a fallu cependant la filtrer à travers une toile métallique.

MM. Fortrat, Dejean et Huguenard avaient bien voulu me prêter leur concours pour les essais de cette bobine. Les mesures, dont les résultats ont été publiés [6], ont montré qu'on pouvait maintenir dans l'instrument, en régime permanent, un courant de 3530 ampères et obtenir, avec une puissance de 183 kilowatts seulement, dans le tube sur lequel la bobine était enroulée, tube qui avait 4^{cm} de diamètre, un champ de 41200 gauss. Quelques expériences ont été faites avec un courant de 3790 ampères et un champ de 43900 gauss. C'est dans ces conditions que la bobine a pu servir à divers essais, dont quelques-uns, sur l'aimantation du fer, mériteraient, je crois, d'être repris. C'est, à ma connaissance, la seule bobine sans fer pour courants intenses qui ait été utilisée effectivement pour des expériences. Mais l'usage de cette bobine a montré, non seulement que ces expériences ne sont pas très commodes à faire dans une usine, mais d'autre part que l'on ne pouvait pas augmenter davantage sans danger, comme on l'avait espéré, l'intensité du courant. On avait bien, au début, employé près de 5000 ampères (4740 ampères et 277 kilowatts), mais le fonctionnement de la bobine devenait bruyant pour de tels régimes et quelques spires centrales avaient vite été endommagées. En cherchant pourquoi on ne pouvait pas obtenir les densités moyennes de courant que les essais préliminaires sur les fils faisaient espérer, je suis arrivé aux conclusions suivantes :

1° Dans une bobine sans fer ou un instrument analogue, il faut prendre garde aux effets de l'électrolyse;

2° Dans une bobine surchargée, le métal est toujours à une température notablement supérieure à celle de l'eau qui le refroidit et le choix du métal doit être fait en tenant compte de cette considération. Je dirai quelques mots de ces deux conditions nécessaires.

Lorsqu'on refroidit par de l'eau ordinaire qui touche le métal non isolé, les effets de l'électrolyse sont doubles : on voit apparaître un dégagement gazeux dès que des différences de potentiel un peu grandes existent entre points voisins; d'autre part, le cuivre lui-même est rongé en certains endroits par les acides des sels contenus dans l'eau courante. Il est facile, par des expériences très simples, de s'en rendre compte. En plongeant par exemple, dans un verre où circule de l'eau du robinet, deux minces bandes de cuivre reliées aux deux bornes d'un secteur à 110 volts continu, on constate bien vite non seulement le dégagement gazeux, mais la coupure d'une lame, coupure que l'on n'observe d'ailleurs que si l'eau est courante, auquel cas les sels apportés par l'eau se renouvellent sans cesse.

J'ai fait quelques essais pour voir si en recouvrant les fils d'un vernis isolant on évitait ces effets de l'électrolyse. On les supprime en effet à peu près complètement, mais la quantité de chaleur que l'on peut enlever au conducteur est alors, elle aussi, bien diminuée. Par exemple, un fil de cuivre nu de 0^{mm},8 de diamètre, violemment refroidi par un courant d'eau, supportait en régime normal près de 1000 ampères, tandis que le même fil émaillé se coupait pour près de 240 ampères. L'emploi de ces couches isolantes dans les bobines surchargées doit donc être réservé aux points où les densités de courant ne sont pas très grandes. On arrive alors à cette conclusion que là où l'on veut, dans des bobines, utiliser de fortes densités de courant, il faut faire l'enroulement avec des tubes, comme dans les électro-aimants Weiss. Comme le remarquaient déjà en 1914 Weiss et Piccard, l'emploi des tubes a d'ailleurs l'avantage qu'il supprime les boîtes étanches : il est plus facile de vérifier et de réparer, si quelque accident se produit, une bobine formée de tubes et d'éléments indépendants.

La deuxième conclusion, résultant aussi d'essais de laboratoire sur des fils ou des tubes refroidis par un courant d'eau, est que la température moyenne du métal est toujours nettement au-dessus de celle que l'on s'attendrait à trouver en prenant la température de l'eau à l'entrée et à la sortie. On peut facilement évaluer cette température moyenne en mesurant la résistance du fil avant et pendant le passage du courant. En fait, on trouve que la

température décroît brusquement quand on passe des couches superficielles du métal à l'eau qui l'entoure. Ce point avait déjà été établi par une étude faite autrefois [6 bis] par E. Rogovsky au Laboratoire de Recherches physiques de la Sorbonne sur des fils d'argent de divers diamètres immergés dans l'eau. On avait trouvé d'ailleurs sur ces fils que la quantité de chaleur que l'on peut extraire d'un fil par unité de surface et par unité de temps croît lorsque cette différence de température augmente. Il résulte de ces remarques qu'on peut bien extraire beaucoup de chaleur d'un conducteur métallique refroidi par l'eau, mais qu'il ne faut pas sous-estimer la température et par conséquent la résistivité du métal. Il faut admettre, si le conducteur est du cuivre, que la résistivité est dans ces conditions toujours nettement supérieure à 2 microhms/cm. Les valeurs que l'on admettait dans les projets de bobines sans fer étaient décidément trop optimistes, il faut diminuer dès lors, non pas les valeurs prévues pour les champs réalisables, mais le rendement de ces appareils, le nombre de kilowatts nécessaires pour produire un champ donné étant par là accru.

Les mêmes remarques amènent à cette conclusion que le métal qui convient le mieux au point de vue de l'effet Joule pour constituer l'enroulement d'une bobine refroidie n'est pas nécessairement celui qui est le meilleur conducteur à la température ambiante. D'abord il faut tenir compte aussi de la chaleur spécifique du métal, de sa conductibilité calorifique. Puis, même en ne tenant compte que de sa conductibilité, il faudrait prendre le métal qui conduit le mieux l'électricité à la température à laquelle le fil sera effectivement soumis pendant l'emploi. Par exemple, d'après les nombres qui figurent dans les Recueils des Constantes, l'argent pur n'a aucun avantage sur le cuivre à ce point de vue : il a d'autre part une chaleur spécifique plus faible, sa conductibilité calorifique est à peu près la même et il fond à une température nettement inférieure. On trouverait, je crois, des alliages dont la résistivité à froid serait plus grande que celle du cuivre, mais qui seraient pourtant supérieurs à ce métal et à l'argent si l'on pouvait se les procurer facilement sous forme de tubes : du bronze siliceux avec $\frac{1}{2}$ pour 100 d'étain, bien plus résistant que le cuivre à la température ordinaire, conduit mieux que le cuivre quand la tempé-

rature atteint 240° , parce que le coefficient de variation thermique de la résistivité est deux fois plus petit.

Pratiquement je me suis pourtant contenté de tubes de cuivre dans mes essais préliminaires. J'ai obtenu en particulier de bons résultats avec des tubes à section carrée de 5mm de côté, le trou ayant lui-même une section carrée de près de 3mm de côté, la section du cuivre (déterminée par pesée) étant 17mm^2 . On trouve dans le commerce des tubes étirés en laiton de ce profil, on en fait faire facilement en cuivre rouge. On munit alors un morceau de tube ayant par exemple 1m de longueur d'ajutages qui permettent de faire arriver un courant d'eau en même temps que des courants très intenses. Ces courants sont obtenus très facilement à Bellevue par une dynamo unipolaire construite par M. Poirson. Cette dynamo, modèle réduit d'un type destiné surtout à l'électrochimie, se prête bien à de tels essais parce qu'elle peut fournir des courants de 8000 ampères, et même plus, sous des tensions inférieures à 10 volts. On peut ainsi faire commodément des essais sur des bouts de tubes de faible longueur; on augmente progressivement le courant en agissant sur l'excitation de la dynamo. Comme ce sont les nombres obtenus qui fixent en définitive les services que l'on peut attendre des bobines supplémentaires, je donnerai ici le résultat de ces essais en faisant remarquer que la pression de l'eau employée n'a pas dépassé 7 kg/cm^2 alors que les pompes qui fonctionnent avec les bobines supplémentaires donneront une pression de 10 kg/cm^2 .

Le tube long de 1m qui avait été enroulé sous forme d'une petite bobine de 7 spires supportait un courant de 4055 ampères en régime permanent, la tension aux extrémités étant de 5,6 volts. Sous la pression d'eau de $6,5\text{ kg/cm}^2$ il s'écoulait environ 1 litre d'eau en 16 secondes; l'eau qui était de 10° à l'entrée sortait à 95° , et si l'on réduisait la pression à 6kg de la vapeur ⁽¹⁾ sortait mélangée à l'eau. Les données électriques et thermiques s'accordent pour indiquer que ce bout de tube, sous la pression de $6,5\text{ kg/cm}^2$

(1) Il sera intéressant de voir si l'on pourrait utiliser pour refroidir des bobines la grande chaleur latente de vaporisation de l'eau. On emploiera (avec un appareil différent) de l'eau distillée que l'on recueillera dans un condenseur.

pour laquelle le fonctionnement était normal, absorbait environ 22 kilowatts.

Pour un courant de 4350 ampères le cuivre de la bobine a fondu en un point. On a alors repris les essais avec le bout de tube restant qui n'avait plus qu'une longueur d'environ 45^{cm}. Ce bout de tube a supporté 7600 ampères sans inconvénient, la tension aux bornes étant de 4,4 volts et par suite la puissance absorbée 33,4 kilowatts. La pression était cette fois de 7 kg/cm² et le débit d'eau (qui n'a pu être mesuré avec précision) était d'environ 1 litre en 9 secondes. L'eau qui entraît à 15° sortait à 82°.

Cette dernière expérience montre que même sans dépasser des pressions d'eau de l'ordre de grandeur de celles employées dans les canalisations urbaines, on peut absorber une puissance électrique de 3 kilowatts par centimètre cube de tube de cuivre.

Avec des morceaux de tube longs de 1^m on peut déjà réaliser dans une bobine des densités moyennes de courant d d'environ 16 000 ampères par centimètre carré; on peut avoir une densité double si l'on emploie des tubes moitié plus courts ou une pression plus forte. De tels tubes à section carrée sont en effet faciles à isoler avec une mince couche d'émail ou des bandes de mica et l'on peut négliger en première approximation l'espace occupé par l'isolant en supposant que les tubes puissent être mis rigoureusement en contact les uns avec les autres.

En partant de ces données, j'ai établi les avant-projets de plusieurs bobines supplémentaires. Il faut en prévoir plusieurs car elles doivent s'adapter aux différents types de pièces polaires et satisfaire aux exigences des expériences. Dans ces avant-projets, j'ai en outre supposé l'enroulement uniforme, bien que la considération du rendement maximum conduise à des sections variant progressivement d'une spire à l'autre. Cette variation progressive pourrait être obtenue sans trop de peine avec des tubes, comme avec des fils, par divers procédés ⁽¹⁾.

(1) MM. Rabinovitch et Tsai Belling ont essayé à cette occasion, sur mon conseil, de faire de tels tubes par électrolyse en recouvrant de cuivre un noyau d'alliage fusible de forme convenable, noyau qu'on fait fondre ensuite dans l'eau bouillante. Il y a là un moyen simple de faire des ajutages variés en métal mince.

Je n'entrerai pas dans des détails techniques au sujet de ces constructions de bobines qui ne tarderont guère à être entreprises. Je voudrais simplement donner quelques exemples, se rapportant à des bobines de petites dimensions, pour montrer comment on peut lever les difficultés qui se présentent quand on veut résoudre ce problème de la construction d'une bobine en plusieurs sections de faible longueur. Ces difficultés sont d'ordre pratique; elles tiennent surtout à ce qu'il faut absolument perdre le moins de place possible puisqu'on doit amener et faire circuler dans une petite bobine des courants de plusieurs milliers d'ampères. Les barres employées habituellement pour faire circuler de tels courants ont une section telle que la densité de courant dans le cuivre δ est de l'ordre de 1 ampère par millimètre carré. Pour la partie qui sera comprise dans l'électro-aimant il est tout indiqué de réduire progressivement cette section et de faire intervenir le refroidissement par l'eau non seulement pour la bobine elle-même, mais pour les deux conducteurs par lesquels en définitive entre et sort le courant. Reste à résoudre le problème relatif à la bobine elle-même pour laquelle il faut alimenter les diverses sections, qui seront disposées en série pour le courant électrique et en parallèle pour le courant d'eau; il faudra que les *nourrices* d'alimentation en eau froide et celles qui servent à évacuer l'eau échauffée par le passage du courant se trouvent écartées le plus possible des régions de l'espace interpolaire où les spires sont le plus utiles pour la formation du champ: c'est ainsi qu'on les écartera le plus possible, quand on le pourra, du plan équatorial.

Le problème est plus ou moins difficile suivant les cas. Il y en a un où il est plus simple et où les figures sont plus faciles à faire, je voudrais en dire quelques mots: supposons qu'il s'agisse d'employer des bobines supplémentaires avec les pièces polaires en coin de l'électro-aimant, pour pouvoir obtenir des champs étendus dans un sens normal aux lignes de force. Les grosses pièces polaires en coin sont de gros blocs de ferrocobalt terminés par des dièdres droits; ces dièdres sont eux-mêmes limités par des facettes rectangulaires ayant 25^{cm} de long sur 1^{cm} de haut. C'est dans les deux dièdres droits qui restent libres entre ces pièces (voir fig. 5) qu'on va loger la bobine supplémentaire. Les tubes

qui la forment, identiques à ceux qui ont servi aux essais précédents, sont rectilignes dans leur partie utile et sont serrés les uns contre les autres, avec l'isolant qui les entoure, de façon à former un faisceau rigide. Chacune de ces parties rectilignes a une longueur qui dépasse un peu celle des pièces polaires. Si l'on pouvait réaliser des courants exceptionnellement intenses avec des dynamos Poirson (à grande intensité) l'appareil serait dès lors complet et il n'y aurait même pas besoin d'isoler les fils; ils seraient tout simplement fixés à chacune de leurs extrémités à une électrode commune qui servirait en même temps à l'adduction de l'eau. Mais comme on a des machines qui ne pourront donner que 8000 ampères environ au maximum, il faut associer autrement ces éléments rectilignes par des raccords recourbés et constituer un enroulement véritable. Les parties curvilignes de l'enroulement sont écartées du plan de symétrie et écartées aussi les unes des autres. De cette façon d'abord on ménage des accès vers l'intérieur de la bobine qui permettront d'engager des appareils dans la cavité intérieure, ou bien d'y faire passer des faisceaux lumineux. En même temps on gagne la place qui est nécessaire pour les ajutages servant à assurer la circulation de l'eau dans les diverses sections.

Nous remarquerons, dès à présent, que la bobine est limitée par deux plans horizontaux l'un en haut, l'autre en bas. On s'arrangera de manière que les organes auxiliaires soient eux aussi compris entre ces plans. La moitié de la bobine figurée renferme 30 segments de fil rectiligne, longs chacun d'un peu plus de 25^{cm}. Avec un tube de 1^m de long on ne pourra donc faire en le repliant convenablement que trois parties rectilignes. Parmi les parties curvilignes il y en a donc quelques-unes, marquées sur des hachures au bas de la figure 5, qui doivent servir à assurer le passage du courant d'un bout de tube au suivant et en même temps à assurer l'alimentation de l'eau. Si l'on considère près de leurs extrémités deux tubes consécutifs, on voit qu'ils sont serrés l'un contre l'autre par des plaques (ou brasés ensemble); ils sont alimentés séparément en eau. Dans un de ces tubes de 1^m de long l'eau et le courant marchent dans le même sens, tandis que dans l'élément suivant l'eau et le courant marchent en sens contraires. A chacun des ajutages l'eau arrive ou sort par des

tubes dont une partie est isolante, les tubes d'amont étant noyés dans un ciment isolant qui leur permettra de résister à la pression.

Ajoutons qu'au-dessus et au-dessous du faisceau de tubes on placera deux plaques rigides bien dressées, réunies par des entretoises permettant à l'assemblage de résister aux actions électromagnétiques qui tendent à comprimer le faisceau vers le plan de symétrie et à le dilater vers le haut et vers le bas. Ces plaques et ces entretoises serviront aussi à établir la jonction électrique avec la source, et c'est sur elles que l'on boulonnera les conducteurs d'amenée de courant.

Le champ d'une telle bobine, si l'on néglige les raccords curvilignes éloignés, peut être calculé sans peine d'une façon complète. Le résultat que l'on trouve, pour le champ au centre où il a sa valeur maxima, ne s'écarte pas beaucoup, de quelques centièmes seulement, de ce qu'on calcule en supposant les éléments rectilignes indéfinis. On en trouve d'ailleurs une valeur approchée (par excès) en admettant que la bobine remplit exactement l'espace compris entre les pièces polaires et les plans horizontaux qui la limitent en haut et en bas. La coupe de cette bobine serait formée par deux trapèzes symétriques (voir *fig. 6*). Si l'angle du dièdre

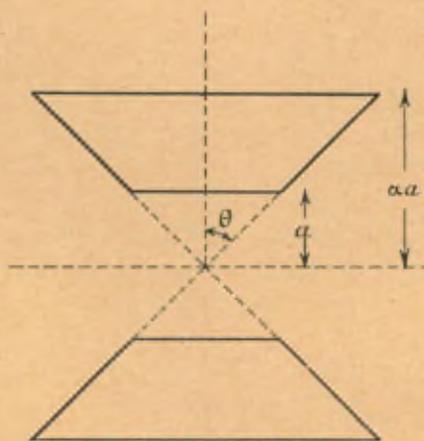


Fig. 6.

a la valeur 2θ (en radians), si les distances au centre des côtés du trapèze sont a et αa , et si la densité de courant est d (ampères

par centimètre carré), la formule donnant le champ est

$$H = \frac{8}{10} (x - 1) \theta ad.$$

Il est facile d'ailleurs de faire les corrections (de l'ordre de quelques centièmes au maximum) qui tiennent à ce que chaque élément rectiligne a une longueur finie : l'action de chaque élément doit être multipliée par $\cos \varepsilon$, ε étant l'angle sous lequel du bout de ce fil on voit la distance de son milieu au centre de la bobine.

Si au lieu de faire ce calcul approché, on fait la somme des champs donnés au centre par les différents fils, on trouve que pour 4000 ampères l'appareil donnera 19 725 gauss qui s'ajouteront au champ propre donné par l'électro-aimant lui-même : ce dernier donne avec les pièces polaires en coin dont il s'agit ici 44 000 gauss dans un entrefer de 1^{cm}. D'autre part, comme il y a environ 15^m de tube dans la bobine au régime de 4000 ampères, la partie utile de la bobine exigerait 338 kilowatts environ. Il faut remarquer que les parties de la bobine éloignées du champ pouvant être écartées les unes des autres, on pourra les renforcer de façon à augmenter leur section. Je pense que l'on peut prévoir une dépense de l'ordre de 400 kilowatts pour l'appareil complet fonctionnant dans les conditions des essais, c'est-à-dire avec des tubes de 1^m de longueur et une pression de 6^{kg},5. La puissance nécessaire peut paraître élevée, mais il ne faut pas oublier qu'on s'est placé dans un cas où il s'agit d'avoir un champ déjà très allongé puisque les pièces polaires n'ont pas moins de 25^{cm} d'arête.

Si l'on dispose d'une pression d'eau plus forte, on pourra augmenter l'intensité du courant, la doubler par exemple puisqu'on a vu que le tube supporte 8000 ampères; mais bien entendu, si l'on veut doubler le champ, il faudra quadrupler la puissance électrique nécessaire.

Il y a une autre façon d'augmenter le champ : c'est de mettre autour de la bobine une autre bobine plus grande. Si le produit ad garde une valeur constante, le champ aura la même valeur et l'ensemble des deux bobines donnera un champ double. La bobine agrandie sera même plus facile à maintenir froide puisque la densité de courant sera diminuée. Si pour fixer les idées nous supposons que l'agrandissement se fasse homothétiquement, le

rapport d'homothétie étant α , la dépense d'énergie sera α fois plus grande dans la bobine agrandie (α est égal à 4,3 dans le cas considéré). On voit donc que si l'on dispose, comme c'est le cas à Bellevue, de 2000 kilowatts continu, il est permis d'espérer augmenter de 30 à 40 000 unités les champs donnés par les pièces polaires en coin.

Les bobines à spires circulaires qui serviront avec les pièces rondes auront un creux (défini cette fois par le diamètre intérieur) plus petit, et pourront donner pour la même puissance un champ plus élevé au centre de l'instrument.

Lorsqu'on se contente, pour une telle bobine à spires circulaires, d'un faible creux et d'un nombre de couches peu élevé, le problème de sa construction devient plus facile à résoudre car il n'est pas nécessaire de placer les points d'arrivée de l'eau dans l'intérieur même de l'enroulement. On peut alors employer suivant les cas, soit des bobines en *hélices* (à une ou plusieurs couches concentriques), soit des bobines en *spirales doubles*. Dans les deux cas l'enroulement peut être fait sans perte de place notable, sans que le coefficient de foisonnement soit accru, parce que les organes servant à l'accès de l'eau et aux connexions électriques sont, ici encore, en dehors de la partie utile de la bobine. S'il s'agit d'hélices, ces ajutages sont rejetés à un des bouts ou aux deux bouts (suivant que le nombre de couches est pair ou impair); s'il s'agit de spirales doubles ils sont rejetés sur son pourtour.

Cette dernière solution convient particulièrement à des bobines destinées à des expériences sur la rotation magnétique. Dans le cas d'une bobine prévue pour une pression d'eau restreinte chaque élément, ayant une longueur de 1^m seulement est formé par une spirale double de rayon de courbure minimum 0^{cm}, 75, avec au milieu une boucle, un « cross over ». L'eau rentre dans la spirale, et en sort, par des nourrices placées sur la périphérie, dans des plaques de bronze où l'on encastre chaque moitié de la spirale. Une telle bobine enroulée sans perte de place donnera pour 4000 ampères, sur une longueur axiale de 30^{cm}, un champ de 30 000 gauss environ, la dépense prévue n'étant que de 440 kilowatts.

Si l'on veut des bobines à creux plus grand et que la pression de l'eau ne puisse être accrue suffisamment on est obligé de faire

pénétrer l'eau dans la bobine elle-même en partageant la spirale en plusieurs segments : il faut alors se résigner à augmenter le coefficient de foisonnement. La puissance de la bobine augmentera, au détriment du rendement. Je compte employer dans ce cas des spirales simples, toutes identiques entre elles, si la bobine est cylindrique. Pour tous les éléments composant une telle spirale l'eau entre froide par une face plane de l'enroulement et sort chaude par la face opposée. On s'arrange de façon que l'intervalle compris entre deux de ces spirales contiguës serve à la fois soit à l'accès de l'eau froide, soit à l'évacuation, pour les deux spirales considérées.

J'ai calculé par exemple une bobine de ce genre ayant un creux défini par $a = 3^{\text{cm}}$, soit 6^{cm} de diamètre, assez grand pour que la plupart des pièces polaires du grand électro-aimant puissent y rentrer, et ayant à peu près la forme assurant pour une bobine à enroulement uniforme le rendement maximum. Si l'on se place toujours dans le cas où les bouts de tube de 1^{m} seraient parcourus par 4000 ampères seulement, mais si l'on néglige ici encore la perte occasionnée par les rubans, les plaques de mica servant à l'isolement, etc., on trouve que l'on peut avoir un champ de l'ordre de 45 000 gauss sans que la puissance dépasse celle qui est disponible. Je crois donc pouvoir conclure que l'emploi des bobines supplémentaires permettra d'augmenter d'une façon notable les champs donnés par un grand électro-aimant, mais il ne faut pas se dissimuler que ces bobines rendent plus difficile l'accès de l'entrefer et qu'elles entraînent des dépenses de fonctionnement qui augmentent toujours très rapidement avec l'intensité du champ qu'on leur demande. Ces dépenses restreindront leur emploi, même si — comme c'est le cas à Bellevue — on a obtenu un prix très avantageux pour l'énergie électrique en renonçant à travailler aux heures où le secteur électrique est surchargé. Il n'est pas déraisonnable pourtant de consacrer des centaines ou des milliers de kilowatts à la production de champs magnétiques pour des expériences intéressantes. Il ne serait pas déraisonnable non plus de faire la dépense de pompes ou d'accumulateurs hydrauliques à haute pression qui permettraient, en simplifiant le problème de la bobine pour courants intenses, d'obtenir des champs magnétiques constants plus élevés et dépassant même

100 000 gauss. Leur réalisation ne soulève pas de difficultés techniques insurmontables. Les actions mécaniques qui s'exercent sur la bobine ne sont vraiment à redouter que si l'on voulait atteindre l'ordre de grandeur des champs instantanés de M. Kapitza.

Quel que soit le côté par lequel on l'envisage, le problème de la réalisation de champs constants très intenses est avant tout une question d'argent. Elle est plus facile à résoudre si l'on assure la concentration des moyens d'action.

DEUXIÈME PARTIE.

Parmi les nombreuses recherches qui nécessitent des champs magnétiques constants, il en est pour lesquelles un grand électro-aimant est particulièrement précieux, parfois même indispensable; ce sont celles où la grandeur de l'effet observé dépend directement de l'espace occupé par le champ magnétique et non pas seulement de l'intensité du champ. C'est naturellement par l'étude de phénomènes de cette catégorie qu'on a commencé à utiliser le grand électro-aimant de Bellevue.

DÉVIATION MAGNÉTIQUE DES PROJECTILES ÉLECTRISÉS EN MOUVEMENT.

Lorsque je faisais campagne avant la guerre pour obtenir la construction d'un grand électro-aimant, j'insistais [7] sur le fait qu'un tel appareil faciliterait beaucoup l'étude des rayons positifs formés par des particules de grande masse : rayons α , rayons de J. J. Thomson, car la déviation varie proportionnellement à la première puissance du champ et au carré du trajet parcouru. Aussi ai-je été particulièrement heureux lorsque M. S. Rosenblum, du Laboratoire de M^{me} Curie, m'a demandé à étudier avec le grand électro-aimant les rayons α du thorium. M. S. Rosenblum a travaillé à deux reprises à Bellevue et compte y revenir

encore ⁽¹⁾. Les résultats qu'il a obtenus déjà sont importants. En employant la méthode de focalisation où les rayons constamment déviés par le champ magnétique décrivent une trajectoire demi-circulaire avant de venir impressionner la plaque photographique, il a obtenu avec les particules α du thorium C non pas une seule raie, mais un spectre formé de plusieurs raies nettement distinctes les unes des autres et d'intensités différentes. Les rayons du thorium C ne sont pas formés, comme on le croyait, simplement par des atomes d'une seule espèce chargés positivement — atomes d'hélium — ayant une vitesse déterminée : il faut admettre qu'il y a plusieurs sortes de projectiles, ou bien qu'ils ont des vitesses différentes. Si l'on admet qu'ils ont tous la même masse, on peut déterminer leurs vitesses relatives en mesurant les déviations correspondantes des raies sur les clichés. Dans les dernières mesures de M. Rosenblum les raies sont fort nettes (voir *fig. 7*)

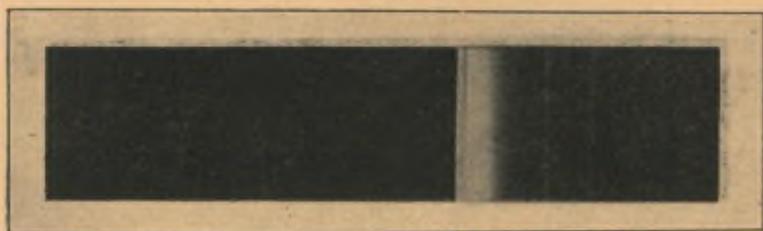


Fig. 7.

et ont permis des mesures précises qui ont donné les résultats suivants : en prenant comme unité la vitesse caractérisant la raie la plus intense, les vitesses relatives des autres raies trouvées jusqu'à présent pour le thorium C ont pour valeurs

$$1,0034, 0,975(8), 0,952(4),$$

les intensités relatives étant

$$0,3, 0,03, 0,02.$$

⁽¹⁾ Pour les travaux qu'il a effectués depuis soit seul, soit avec M^{me} Curie (sur l'actinium) voir les *Comptes rendus* et le *Journal de Physique*, tome II, octobre 1931, p. 309, où de nouvelles photographies sont reproduites. (Note ajoutée lors de la correction des épreuves.)

On soupçonne sur les clichés l'existence de raies plus faibles.

Il est très important de mesurer avec précision les vitesses de ces particules α . En effet le travail de M. Rosenblum a suscité des recherches théoriques et, pour contrôler ces théories, des mesures précises sont tout à fait nécessaires. Feather [9] avait signalé des coïncidences numériques entre les différences d'énergie des diverses particules du thorium C et les longueurs d'onde des rayons γ de ce même corps. Les nouvelles mesures de M. Rosenblum ont permis à G. Gamow d'établir nettement ce rapprochement important dont il compte donner une interprétation [10].

M. Rosenblum a l'intention de poursuivre ses recherches en les étendant à d'autres corps radioactifs; il a déjà étudié le thorium C' et le radium C' dont les raies lui ont paru simples; il compte faire des clichés avec les raies de l'actinium et faire aussi sur ces vitesses des mesures absolues. D'autre part, Sir Ernest Rutherford, qui s'est vivement intéressé aux expériences de M. Rosenblum, a confirmé par une méthode tout à fait différente les résultats obtenus à Bellevue [11]. Rutherford emploie un procédé qui ne nécessite aucun champ magnétique et qui est fondé sur ce fait que si les vitesses de deux particules α sont inégales, leurs parcours dans l'air ont des longueurs différentes. La méthode électrométrique qu'il emploie permet l'étude de rayonnements plus faibles que l'enregistrement photographique des déviations magnétiques. En revanche, comme il le reconnaît lui-même, elle ne permet pas des mesures aussi précises des vitesses. Rutherford a dès à présent trouvé que, comme le thorium C, l'actinium émet un rayonnement α complexe, et trouve lui aussi que le Ra C' et le thorium C' ont un rayonnement simple, de sorte que la complexité de ce rayonnement ne lui paraît exister que si le nombre atomique est impair. De telles recherches sur les rayons α peuvent donc donner sur les noyaux atomiques eux-mêmes des renseignements que l'on ne pourrait se procurer, semble-t-il, par aucun autre procédé.

Au point de vue de la technique de la production des champs magnétiques, la comparaison des deux séries d'expériences de M. Rosenblum montre bien qu'il y a parfois un avantage marqué à diminuer l'intensité du champ magnétique en augmentant l'espace parcouru. M. Rosenblum s'était servi d'abord de pièces

polaires de 25^{cm} de diamètre distantes de 1^{cm} et donnant un champ magnétique de l'ordre de 36 000 gauss. Par la suite nous avons mesuré les champs donnés avec les grandes pièces polaires de 75^{cm} de diamètre. M. Rosenblum a alors repris ses expériences avec ces pièces en les séparant par un entrefer de près de 6^{cm} de façon à produire une zone de maximum de champ. L'intensité de celui-ci n'étant plus que de 24 000 gauss environ, les clichés ont été beaucoup meilleurs que ceux obtenus dans le champ plus intense.

RECHERCHES SUR LA BIRÉFRINGENCE MAGNÉTIQUE
DES LIQUIDES PURS.

Un autre phénomène où les dimensions de l'électro-aimant interviennent directement sur la grandeur mesurée, est la biréfringence magnétique des liquides purs. La différence de phase mesurant cette biréfringence est proportionnelle à la longueur traversée par la lumière normalement aux lignes de force du champ supposé uniforme et au carré de l'intensité de celui-ci. Nous avons trouvé ce phénomène, Mouton et moi, au Laboratoire de l'École Normale avec un petit électro-aimant de 6^{cm} de diamètre de noyaux, mais nous avons pu tout juste constater son existence sur quelques liquides convenables. Je m'étais procuré par la suite un électro-aimant Weiss dont les noyaux avaient 17^{cm},5 de diamètre. Seul cet instrument avait permis d'étudier vraiment le nouveau phénomène. Il avait mis d'abord en évidence sa généralité : la biréfringence est bien une propriété générale des liquides transparents placés dans un champ magnétique. Il avait permis en outre d'étudier les lois du phénomène, ses variations en fonction de la température, de la longueur d'onde, ses relations avec la constitution chimique [12]. Mais il restait encore beaucoup de questions à étudier au sujet de la biréfringence magnétique pour lesquelles l'électro-aimant de Weiss se montrait lui-même insuffisant. On comprend donc que j'attachais, pour cette raison, à la réalisation du gros électro-aimant, un intérêt tout particulier.

En reprenant ce travail à Bellevue, nous avons commencé par

faire des mesures sur le nitrobenzène qui a une biréfringence magnétique bien marquée, pour mettre au point les appareils de mesure [13]. Avec le gros électro-aimant, des pièces polaires en coin, de 25^{cm} d'arêtes, des tubes de l'ordre de 30^{cm} de longueur, nous avons trouvé, M. Dupouy et moi, pour ce liquide, comme on s'y attendait, des biréfringences magnétiques β de l'ordre de 25°, angles de plus de cinq fois supérieurs à ceux que nous mesurions autrefois avec des tubes de longueurs comparables. Les mesures sur la maquette avaient montré d'autre part que si l'on pouvait employer des tubes de 1^m de long placés entre des pièces polaires à cornes, les valeurs de $\int H^2 dl$ et par conséquent les biréfringences magnétiques deviendraient deux fois plus grandes encore, étant au moins égales à dix fois celles que donnait l'électro-aimant de 17^{cm},5 de noyaux. Jusqu'à présent nous nous sommes contentés des pièces polaires déjà réalisées, parce qu'avec ces tubes très longs il deviendrait plus difficile d'éviter des rotations magnétiques parasites tenant au défaut de parallélisme des rayons employés et que ces rotations peuvent rendre les mesures moins précises.

Déjà avec les pièces polaires en coin de 25^{cm}, il a fallu tâtonner quelque peu pour conserver aux mesures de biréfringence magnétique, la précision à laquelle nous étions accoutumés. La mesure d'une biréfringence se ramène à une mesure polarimétrique avec des appareils à pénombres. On peut donc mesurer à quelques centièmes de degré près les angles β caractérisant les biréfringences et l'on voit que l'erreur relative sur une biréfringence de 25° peut être rendue très faible. On obtient effectivement cette précision, mais il a fallu pour y parvenir s'arranger pour régler l'axe du faisceau lumineux employé bien normalement aux lignes de force de l'électro-aimant, en déplaçant d'une part la source et les appareils produisant le faisceau utilisé, d'autre part les appareils servant à l'étude de la lumière émergente. Les rotations magnétiques parasites qui interviennent lorsque le réglage n'est pas parfait et dont on s'aperçoit quand on fait les mesures pour les deux sens du courant n'introduisent pas alors d'erreur appréciable dans les mesures. La discussion des erreurs, faite par M. Lainé, montre que si les lames cristallines portées par l'ana-

lyseur à pénombres étaient bien rigoureusement demi-onde, ces différences disparaîtraient, et l'on n'aurait pas besoin de faire la mesure pour les deux sens du courant, mais il résulte toujours de ces rotations parasites que le champ s'éclaire et que les pointés polarimétriques deviennent moins précis. Il a donc fallu faire ces réglages avec soin.

Nous avons pu alors entreprendre les recherches proprement dites et, en particulier, examiner quelques nouveaux liquides intéressants. Cette étude a par elle-même de l'intérêt parce que la biréfringence magnétique s'explique, comme on sait, par l'orientation moléculaire, de même que la biréfringence électrique de Kerr. Ce sont ces phénomènes — et tout d'abord la biréfringence magnétique — qui ont, dès le début, imposé expérimentalement cette notion d'orientation moléculaire, devenue aujourd'hui familière aux physiciens, qui intervient dans des phénomènes tout différents. Son étude, pouvant fournir sur l'anisotropie moléculaire et même sur l'anisotropie atomique des renseignements précieux, doit être étendue encore. Il faudra non seulement examiner l'ensemble du spectre (recherches sur les liquides colorés, recherches dans l'ultraviolet), mais examiner à ce point de vue des substances très variées.

Je signalerai quelques résultats déjà obtenus dans ce sens : ils se rapportent à des corps diamagnétiques ; nous avons jusqu'ici étudié peu de corps paramagnétiques, nous comptons nous en occuper et poursuivre notamment des recherches commencées autrefois à Leyde par Zernike : ce physicien a annoncé, mais sans donner de valeurs numériques, que l'oxygène liquide a une biréfringence magnétique supérieure à celle que le nitrobenzène présente à la température ordinaire.

Au laboratoire de M. C. Raman, à Calcutta, plusieurs physiciens ont fait récemment des recherches sur la biréfringence magnétique avec un électro-aimant spécial muni de très longues pièces polaires que le professeur Raman avait fait construire dans ce but en modifiant les inducteurs d'une vieille dynamo à courant continu. En utilisant cet appareil M. Ramanathan [14] avait trouvé la biréfringence de liquides peu actifs où elle n'avait pas encore été observée, en particulier de l'eau, de l'alcool, des solutions aqueuses de nitrates alcalins. Un jeune physicien hindou,

M. Ben Haque, a repris avec l'électro-aimant de Bellevue quelques-unes de ces mesures. Il a retrouvé le résultat annoncé que l'eau et l'alcool présentent tous deux une faible biréfringence positive. Mais l'eau est décidément moins « active » que l'alcool, sa faible biréfringence magnétique étant à rapprocher de la très faible biréfringence de la glace. Les nitrates alcalins présentent, comme nos mesures anciennés sur l'acide nitrique permettaient de le prévoir, une faible biréfringence magnétique également positive. Les valeurs trouvées à Bellevue sont plus voisines des valeurs prévues en partant de l'étude des cristaux que celles qui avaient été mesurées à Calcutta. Les physiciens hindous ont en effet donné des formules reliant les propriétés biréfringentes des liquides à celles des cristaux, mais il faudra des mesures plus précises sur des corps plus actifs pour contrôler vraiment les théories publiées par le professeur Raman et ses collaborateurs [16].

J'indiquerai en passant que, parmi les liquides étudiés, nous avons eu l'occasion d'examiner, M. Schérer et moi [17], plusieurs pétroles naturels. Leurs biréfringences diffèrent nettement suivant leur provenance. Il y a donc là un procédé physique nouveau qui peut contribuer à caractériser ces mélanges complexes.

Beaucoup de corps purs sont solides à la température ordinaire et ne donnent pas des solutions assez concentrées pour qu'on ait pu utilement rechercher leur biréfringence magnétique. C'est pourquoi M. C. Salceanu et M^{lle} Zadoc Kahn ont étudié ces corps solides à l'état fondu. Les fours électriques nécessaires pour obtenir la fusion ont trouvé facilement leur place entre les pièces polaires de l'électro-aimant, mais il a fallu surmonter les difficultés que présentait la confection de tubes polarimétriques appropriés aux hautes températures. Au début, ou bien les glaces fermant le tube laissaient fuir le liquide après la fusion, ou bien elles présentaient par l'effet des dilatations une trompe optique fort gênante. Ces difficultés sont aujourd'hui surmontées. M. Salceanu [18] a mesuré en particulier la biréfringence magnétique et sa variation avec la température pour des carbures de constitution chimique simple : le naphthalène et le phénanthrène à l'état fondu. Les molécules de ces deux substances renferment respectivement deux et trois noyaux benzéniques accolés. Leur biréfringence est nettement supérieure à celle du benzène; ce résultat

est en accord avec les prévisions que l'on pouvait déduire de la théorie de l'orientation moléculaire et indique une direction dans laquelle on peut chercher à obtenir des liquides plus actifs encore. M^{lle} Zadoc Kahn s'est occupée des substances qui peuvent prendre l'état mésomorphe et particulièrement du paraazoxy-anisol. M. Mauguin avait trouvé que cette substance, à l'état de

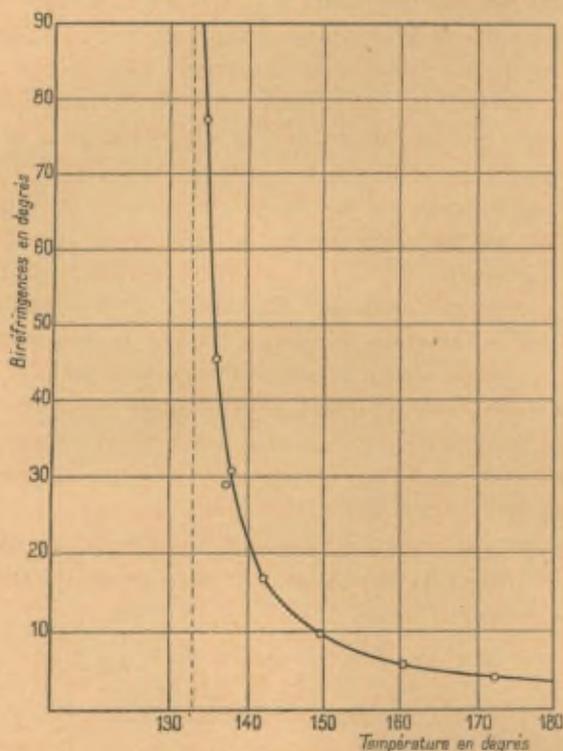


Fig. 8.

crystal liquide, présente une énorme biréfringence magnétique que l'on peut constater même sur des couches minces. M^{lle} Zadoc Kahn a étudié cette substance à des températures supérieures à celle de son point de clarification (133°), c'est-à-dire lorsque le paraazoxyanisole, en dehors du champ, est un liquide isotrope. Elle a trouvé [19] que, dans ces conditions, la biréfringence magnétique est incomparablement plus faible que celle du liquide cristallin, mais qu'elle est tout de même beaucoup plus grande

que celle des autres liquides purs étudiés jusqu'à présent. Par exemple, si l'on place une cuve qui n'a que 2 cm de longueur dans un entrefer limité par des facettes polaires de 60 mm de diamètre, distantes de $35\text{ mm}, 1$, donnant un champ de $40\ 700$ gauss, l'angle β (mesuré pour la lumière jaune du mercure) atteint 95° au voisinage du point de transformation. La vibration rectiligne à l'entrée est devenue circulaire avant la sortie de la cuve. Cette biréfringence varie très vite avec la température et d'autant plus vite qu'on est plus près de l'état nématique. Pour la mesurer avec précision et suivre cette variation, il a fallu augmenter la protection thermique et, ici encore, il y a eu avantage à augmenter l'entrefer. Dans les dernières mesures de M^{lle} Zadoc Kahn, elle a employé un entrefer de $62\text{ mm}, 5$ et un champ de $33\ 900$ gauss qui ne variait que de 350 gauss sur la longueur de la cuve de 2 cm . Dans ces conditions, elle a pu mesurer à moins de $1/1000^e$ près la biréfringence au voisinage du point de transformation et préciser la loi de variation thermique qui est approximativement, comme le montre la figure 8, une loi hyperbolique.

Ces recherches ont d'autant plus d'intérêt que M. Foëx, à Strasbourg, avait étudié avec soin les propriétés magnétiques de la même substance et ses variations avec la température depuis l'état cristallin jusqu'à l'état de liquide isotrope. Les cristaux eux-mêmes, préparés par M^{lle} Zadoc Kahn, lui avaient donné une très grande anisotropie magnétique, les trois coefficients principaux étant respectivement

$$6,65.10^{-7}, \quad 6,34.10^{-7} \quad \text{et} \quad 4,08.10^{-7}.$$

Pourquoi le paraazoxyanisol à l'état isotrope présente-t-il une anisotropie aussi marquée et variant avec la température de façon aussi exceptionnelle ? M. Foëx rapproche les propriétés des liquides nématiques des propriétés des corps ferromagnétiques. Il fait intervenir l'existence d'un champ moléculaire. Mais une autre explication peut être envisagée et pourra être elle aussi contrôlée par la suite de ces recherches. J'ai émis autrefois l'hypothèse [13, p. 181] reprise, depuis par Kast, et par Ornstein, qu'un liquide mésomorphe est formé d'éléments cristallins polymoléculaires qui existeraient déjà dans le cristal proprement dit, mais ces éléments ne seraient plus disposés suivant une structure

réticulaire régulière : ils seraient mobiles les uns par rapport aux autres et seraient capables de prendre tous la même orientation, par exemple sous l'influence d'un champ magnétique. A la fusion isotrope, les blocs polymoléculaires se désagrègeraient, libérant les molécules. Les faits trouvés par M^{lle} Zadoc Kahn pourraient s'expliquer en admettant que certains de ces blocs persisteraient dans le liquide en proportion variable avec la température.

Les corps examinés à l'état fondu ont été étudiés aussi à l'état dissous. M. Rabinovitch, qui s'occupe particulièrement des solutions et des mélanges, continue les recherches entreprises par nous-mêmes et par G. Svissessy. Il s'agit en particulier de rendre compte du fait constaté à diverses reprises que, lorsqu'on mélange deux corps, leurs biréfringences spécifiques ne s'ajoutent pas purement et simplement. Dans d'autres cas, au contraire, la loi d'additivité s'applique.

Les solutions permettent d'autre part d'obtenir parfois des liquides très actifs. Or, de tels liquides seraient précieux pour l'étude de questions importantes qui restent à résoudre sur la biréfringence magnétique. Parmi ces questions se pose celle des *retards absolus*. Un liquide dans le champ magnétique prend deux indices différents n_e, n_o et la mesure de la biréfringence magnétique donne immédiatement la différence $n_e - n_o$. Mais quelle est la place des deux indices par rapport à l'indice primitif n ? On a depuis longtemps indiqué à quelle réponse on doit s'attendre. Nous avons, Mouton et moi, étudié autrefois cette question des retards absolus dans le cas de la biréfringence magnétique des colloïdes ferriques en plaçant entre les pièces polaires de l'électro-aimant un petit prisme creux renfermant le colloïde. Nous avons trouvé que les deux indices différaient tous deux de l'indice primitif, le changement d'indice étant deux fois plus grand pour les vibrations parallèles aux lignes de force. Dès cette époque nous avons indiqué qu'on devait s'attendre à ce résultat dans tous les phénomènes liés à une orientation [20]. M. Langevin a retrouvé cette même relation simple en l'établissant de façon précise dans la belle théorie qu'il a donnée des biréfringences électrique et magnétique [21]. Mais la question n'a jamais été étudiée au point de vue expérimental. Elle sera prochainement abordée à Bellevue. Je ne crois pas qu'on aura à surmonter,

comme cela est arrivé pour la biréfringence électrique, les difficultés tenant à un phénomène parasite qui serait cette fois la *magnétostriction*, car tout le liquide étudié pourra être placé dans un champ *uniforme*.

Une autre question intéressante est l'étude des propriétés optiques d'un liquide aimanté dans une direction quelconque oblique sur les lignes de force. Comment se superposent alors les deux phénomènes de la polarisation rotatoire et de la biréfringence magnétique? Peut-on distinguer, pour ce liquide soumis à l'action du champ, une surface caractéristique, surface des indices par exemple, qui définirait l'ensemble de ses propriétés optiques? MM. Dupouy et Schérer réalisent actuellement un dispositif approprié à cette étude ⁽¹⁾.

Enfin je rappelle que l'on peut théoriquement, en étudiant les propriétés optiques d'un liquide soumis à la fois à un champ électrostatique et à un champ magnétique, avoir des renseignements sur les éléments de symétrie des molécules. Si les champs magnétiques nécessaires pour résoudre le problème ne sont pas encore assez intenses et assez étendus, on pourra tout au moins avoir des renseignements sur la symétrie de granules colloïdaux ou de cristaux ultramicroscopiques, en observant les propriétés de liquides isolants renfermant de tels éléments en suspension.

POLARISATION ROTATOIRE MAGNÉTIQUE.

C'est encore un cas où la grandeur de l'appareil produisant le champ magnétique intervient directement. La rotation magnétique de Faraday est proportionnelle à la différence de potentiel magnétique $\int H dl$ entre les extrémités du tube renfermant la substance étudiée. Si le champ est uniforme par exemple, il revient au même de doubler la longueur du tube ou de doubler la valeur du champ. On a déjà fait sur ce phénomène un très grand nombre de mesures en s'attachant notamment, depuis les travaux de

⁽¹⁾ Cette étude, faite en 1931 (voir *Comptes rendus*, t. 192, mai 1931, p. 1065 et 1089) sera publiée prochainement dans les *Annales de Physique*. (Note ajoutée lors de la correction des épreuves.)

Perkins, aux relations que présentent avec la constitution chimique les pouvoirs rotatoires magnétiques des substances organiques. Mais il reste beaucoup à faire, même pour ces substances qui sont diamagnétiques. Les mesures n'ont généralement été faites qu'avec une seule radiation et l'on a commencé depuis peu à étudier avec précision ce qui se passe lors d'un changement d'état physique. C'est seulement depuis les mesures faites par de Malle-mann [23] à Nancy que l'on sait exactement de combien diminue brusquement le pouvoir rotatoire spécifique de certaines substances lorsqu'elles passent de l'état liquide à l'état gazeux. Ces recherches permettent de contrôler les formules théoriques telles que celles de Malle-mann lui-même, qui contiennent des coefficients variant rapidement avec l'indice de réfraction du milieu et qui peuvent par suite rendre compte de cette diminution brusque.

Dans le cas des corps paramagnétiques, les recherches sur le phénomène de Faraday ont été pendant très longtemps beaucoup moins nombreuses. Cela tient sans doute à ce que la plupart des corps paramagnétiques sont colorés : il n'y a pas là, à mon avis, une coïncidence accidentelle. Lorsque les bandes d'absorption sont larges et occupent une partie notable du spectre visible, les recherches polarimétriques deviennent aussitôt plus malaisées. Mais des travaux récents montrent tout l'intérêt qui s'attache à cette étude des corps paramagnétiques. Il y a d'abord tout l'ensemble des travaux faits à Leyde par MM. Jean Becquerel et de Haas et les travaux théoriques correspondants de MM. Heisenberg et Kramers. Mais l'étude de la variation thermique des rotations magnétiques a donné d'autre part, même à des températures voisines de la température ambiante, des résultats intéressants qui montrent que les substances paramagnétiques se divisent nettement en plusieurs groupes à ce point de vue. M. Ollivier [24], mesurant, en effet, le pouvoir rotatoire magnétique des solutions de nitrate de cérium, trouve que la partie de la rotation observée qui est attribuable au sel lui-même varie avec la température suivant une loi hyperbolique comme sa susceptibilité magnétique elle-même. Au contraire, d'autres substances paramagnétiques, telles que le chlorure de nickel par exemple, ont un pouvoir rotatoire magnétique indépendant de la température.

Sur ces corps paramagnétiques je compte poursuivre des recherches que j'avais entreprises il y a fort longtemps [25] sur la dispersion rotatoire magnétique au voisinage des larges bandes d'absorption. La courbe représentant la rotation magnétique de la substance colorée présente dans une bande d'absorption une déformation systématique ayant la même forme que la courbe de dispersion anormale ordinaire. Sur les deux bords de la bande, la dérivée $\frac{d\rho}{d\lambda}$ (où ρ est la rotation magnétique) a le même signe (négatif) et une valeur absolue élevée. C'est ce qui résultait de l'étude de diverses solutions colorées, par exemple de solutions de chlorure de cobalt. Les mesures n'avaient pas été possibles dans l'intérieur même de la bande, là où l'absorption est la plus forte. Dans cette région la courbe représentative doit nécessairement présenter un point d'inflexion. La théorie des courants moléculaires de Drude expliquait ces anomalies. La théorie de Voigt n'en rendait compte en aucune manière; elle s'appliquait aux changements tout à fait différents que l'on a trouvés par la suite près des raies étroites que le champ magnétique modifie. J'attachais donc quelque importance aux résultats que j'avais obtenus, et c'est avec surprise que j'avais constaté qu'ils étaient complètement passés sous silence dans les travaux théoriques parus sur ce sujet. Des courbes de dispersion rotatoire magnétique ayant les caractères que j'indiquais ont été données depuis par plusieurs physiciens, mais leurs travaux avaient été eux aussi laissés de côté. Lorsqu'une théorie explique beaucoup de faits, ses partisans sont parfois tentés de négliger les résultats qui font exception.

Récemment, Roberts [26], étudiant certains liquides sur lesquels j'avais fait des mesures autrefois, a obtenu des résultats tout à fait d'accord avec les miens. Il y a donc au moins deux types de dispersion rotatoire magnétique des corps absorbants, il convient de les étudier tous deux et de leur accorder la même importance. On a d'ailleurs maintenant d'autres raisons pour admettre que les raies étroites et les bandes larges peuvent se comporter de façon tout à fait différente. C'est ainsi que M. Ribaud, étudiant l'influence de la température et de la pression sur l'absorption par les vapeurs de brome, a nettement prouvé qu'il fallait établir

une distinction profonde entre les raies étroites auxquelles la théorie cinétique s'applique et les bandes larges pour lesquelles on ne possédait aucune théorie satisfaisante.

Le gros électro-aimant, avec les facilités qu'apporte le changement des pièces polaires, sera très précieux pour cette étude des corps absorbants. Dans ce cas, en effet, il y a pour une radiation donnée, un optimum pour l'épaisseur, qui dépend du pouvoir absorbant. On pourra toujours se rapprocher de cette condition la plus favorable. On peut, de diverses manières, mesurer des rotations magnétiques sans percer des trous dans les pièces polaires pour le passage de la lumière.

Lorsque le corps est transparent, il y a avantage à augmenter le trajet parcouru par la lumière jusqu'à ce que $\int H dl$ soit maximum. Il est intéressant d'indiquer au moins l'ordre de grandeur de ce maximum pour l'électro-aimant de Bellevue. Il est de l'ordre de 500 000 gauss. Cela résulte d'abord de mesures faites sur la maquette de l'électro-aimant par M. NyTsiZé [27]. Celui-ci s'en est servi en effet pour rechercher (sans succès) l'action que les rayons X, d'après Allison, exerceraient sur les rotations magnétiques. On obtient aussi une valeur du même ordre en partant des mesures directes du champ entre des pièces polaires de 75^{cm} de diamètre. Cette différence de potentiel de 500 000 gauss est de l'ordre de grandeur de celle que de Malleman obtient à Nancy avec la bobine qui lui sert à étudier les gaz à la pression atmosphérique, bobine qui ne lui donne habituellement qu'un champ égal à 1200 gauss, mais qui a 6^m de long. Avec des bobines supplémentaires ajoutées à l'électro-aimant, je crois qu'on obtiendra sans peine, entre des points distants de 20^{cm} par exemple, des différences de potentiel magnétique dépassant largement un million de gauss.

RECHERCHES SUR LE PHÉNOMÈNE DE ZEEMAN.

Cette fois, il s'agit d'un cas où le phénomène à mesurer — le changement des raies spectrales sous l'influence du magnétisme — ne dépend que de l'intensité du champ et pas des dimensions. En réalité, il y a alors des raisons pratiques qui font que l'on

ne peut travailler dans un entrefer trop petit et c'est uniquement pour cette raison que l'on n'a utilisé jusqu'à présent pour l'étude de ce phénomène que des champs de l'ordre de 35 000 gauss au plus. On n'a dépassé cette valeur que dans des cas exceptionnels. Que la source soit une petite étincelle ou qu'elle soit un tube renfermant un gaz sous pression réduite, il est impossible de tirer parti de pièces polaires minuscules et très rapprochées. Il faut, en effet, pour éviter que la décharge ne soit violemment « soufflée » par le champ, qu'elle se fasse parallèlement aux lignes de force et il faut bien laisser de la place pour les électrodes qui ne peuvent être trop grêles. Kapitza a bien réussi, comme on sait, à photographier certains changements magnétiques avec un petit spectroscopie à prisme avec un champ instantané de 150 000 gauss et il serait certainement très désirable de généraliser ce résultat intéressant. Malheureusement je crois que, en ce qui concerne ce phénomène particulier, la méthode de Kapitza ne pourra pas être appliquée souvent, tant qu'on devra se limiter à une décharge unique. Les sources lumineuses qu'il serait le plus intéressant d'étudier actuellement au point de vue magnéto-optique ont généralement une trop faible intensité : elles nécessitent plusieurs heures de pose avec les spectrographes à réseaux. D'autre part, on ne peut guère augmenter l'éclat de la source lumineuse sans accroître en même temps le volume qu'elle occupe, et le gain est obtenu toujours au détriment de la finesse des raies émises. Il reste donc, je crois, des recherches à faire avec un gros électro-aimant sur ce phénomène de Zeeman qui a pourtant déjà été si longtemps et si brillamment étudié au point de vue expérimental et théorique. Grâce à ces travaux le terrain est le plus souvent déjà déblayé. On a classé bien des spectres de corps simples et l'on connaît leurs changements magnétiques. Mais il reste encore beaucoup à faire et précisément surtout dans les cas ingrats des spectres de sources peu intenses, celles qui servent à étudier les spectres de métalloïdes ou bien des spectres de bandes résolubles dont les composantes très fines n'apparaissent qu'avec de puissants spectroscopes. Or, ces cas sont fort intéressants. Par exemple, si l'on étudie les lignes très fines qui composent les bandes résolubles, on trouve, suivant les cas, que parfois elles apparaissent tout à fait insensibles au champ, que d'autres sont

un peu sensibles au champ, que d'autres enfin subissent des changements très nets dont l'ordre de grandeur dépasse celui de l'effet normal.

Je dirai donc un mot de la façon dont ces recherches sont actuellement préparées à Bellevue. M. Lambert s'occupera cette année d'achever l'installation du spectrographe vertical à retour de rayons, installé dans le puits sous l'électro-aimant lui-même, et où l'on emploiera, outre deux réseaux sur métal, un prisme à liquide qui trouvera au fond du puits une température bien constante. La lumière émise par la source placée dans le champ sera, au besoin, renvoyée verticalement sur la fente horizontale du spectrographe par une réflexion auxiliaire. Les pièces polaires percées, qui seront employées dans certains cas, ne seront utilisées que pour loger la source elle-même lorsqu'il s'agira d'étudier le spectre d'un gaz à faible pression et de faire des observations sur l'effet Zeeman transversal. Dans toutes les autres recherches, et même dans les recherches sur l'effet Zeeman longitudinal, je compte qu'on emploiera des pièces pleines. Des trous dans les pièces polaires doivent être évités, toutes les fois qu'on le peut, parce qu'ils troublent l'uniformité du champ et qu'ils l'affaiblissent. Même dans le cas de l'effet longitudinal, on n'affaiblit pas beaucoup plus le champ en écartant les pièces polaires assez pour loger un miroir auxiliaire.

Lorentz me faisait remarquer un jour que les observations du phénomène de Zeeman dans le cas de l'effet longitudinal ont été jusqu'à présent trop peu nombreuses et que le gros électro-aimant pourrait utilement servir à en faire. Il importera que ces observations faites dans le sens des lignes de force renseignent sur le sens des vibrations circulaires des composantes magnétiques. Sans cela, les cas où cette polarisation a le sens inverse du sens habituel, que l'on a rencontrés seulement jusqu'ici dans certains spectres de bandes (Dufour) ou dans des raies d'absorption de terres rares (Jean Becquerel), échapperaient tout à fait à l'observation. La réflexion auxiliaire modifiera ces vibrations circulaires, mais si l'on intercale une lame cristalline auxiliaire d'épaisseur convenable on peut transformer en définitive en deux vibrations rectilignes à angle droit ces deux vibrations circulaires incidentes. Il suffira donc ensuite de placer avant le spectroscopie des analy-

seurs rectilignes ordinaires comme lorsqu'on étudie l'effet Zeeman transversal.

AUTRES ACTIONS DU CHAMP MAGNÉTIQUE
SUR LES SOURCES LUMINEUSES.

Le champ magnétique exerce sur certaines sources lumineuses d'autres actions que l'effet Zeeman lui-même. C'est ainsi que Steubing, Wood et Ribaud ont étudié l'extinction de la fluorescence des vapeurs d'iode que l'on observe dans un champ magnétique suffisamment intense. Ce phénomène est encore, à ma connaissance, inexpliqué. Il faudrait l'étudier dans des conditions meilleures. Wood avait cherché en vain si les raies d'absorption de l'iode changeaient dans le champ magnétique. Elles ne lui ont paru subir aucune modification. Mais il remarque lui-même [28] que, dans les deux cas, les observations n'ont pas été faites dans les mêmes conditions. La fluorescence de l'iode n'apparaît que sous faible pression, et Wood n'avait pas recherché les changements magnétiques des raies d'absorption sous cette pression réduite comme il aurait fallu. Un récipient plus grand, plein de vapeur, aurait été nécessaire pour observer les raies et l'électroaimant aurait été trop petit pour qu'il pût y trouver place.

RECHERCHES SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES
DE DIVERSES SUBSTANCES.

Parmi les études nombreuses qui restent à faire dans cette direction il convient d'insister sur l'importance des recherches sur les propriétés magnétiques des cristaux. J'insistais déjà en 1914 sur le nombre infime de valeurs numériques que l'on possède sur l'anisotropie magnétique des cristaux. L'intérêt de cette étude apparaît plus grand encore aujourd'hui, depuis que l'analyse par les rayons X fournit un nouveau moyen particulièrement précieux de révéler la structure cristalline. On peut alors se proposer de rattacher les propriétés des cristaux à celles des atomes ou des ions qui les constituent et qui ne sont pas orientés au hasard, mais arrangés régulièrement dans les cristaux.

Sir William Bragg insistait précisément, dans une conférence récente [29], sur l'importance de telles études; il ajoutait qu'il y aurait de même à étudier un grand nombre de substances dont la structure cristalline n'a été révélée que tout dernièrement par l'analyse par les rayons X. Tel est le cas par exemple de la mie de pain formée de petits cristaux auxquels on peut donner à peu près une orientation commune en la comprimant entre deux lames de verre. Or, Bragg, dans cette conférence, montrait que ce disque ainsi comprimé s'orientait nettement dans un champ magnétique uniforme.

L'uniformité du champ magnétique employé est nécessaire pour une mesure correcte de ces propriétés magnéto-cristallines. Il est plus facile de réaliser cette condition et de vérifier qu'elle est bien remplie si l'on a un électro-aimant muni de larges pièces polaires. D'autre part, on n'est bien renseigné sur les propriétés magnétiques d'une substance, quel que soit son état physique, que si l'on sait comment varient ces propriétés avec la température. Or, dans de grands entrefers on peut bien plus facilement introduire les appareils servant à échauffer ou à refroidir l'échantillon étudié.

Comme exemple d'une telle application, je dirai que M. Lainé construit actuellement à Bellevue des appareils pour étudier les propriétés magnétiques de l'ozone. C'est un fait très remarquable — et qui n'est d'ailleurs pas un fait isolé — que l'oxygène ordinaire, nettement paramagnétique, perd ses propriétés lorsqu'il passe à l'état d'ozone, si bien qu'on a beaucoup discuté la question de savoir si l'ozone est para ou diamagnétique. C'est la deuxième opinion qui semble la plus probable, mais les mesures ayant été faites seulement sur de l'oxygène ozonisé à l'état gazeux, la correction tenant à l'oxygène lui-même est évidemment fort délicate à faire. M. Lainé pourra, je l'espère, donner à la question une réponse décisive en employant de l'ozone liquide que l'on peut, en s'y prenant convenablement, obtenir incomparablement plus pur. Sous cet état, où il ressemble à de l'encre bleue très foncée, l'ozone liquide est un corps explosif dangereux, mais les dangers s'atténuent beaucoup si l'on en emploie de petites quantités et si on le maintient à de très basses températures. M. Lainé fera l'expérience en plaçant entre les pièces polaires

une large cuve plate pleine d'azote liquide, dans laquelle le tube à ozone trouve sa place. C'est un tube de très petit diamètre replié en forme de rectangle, ayant deux côtés verticaux dont l'un est placé dans le champ ⁽¹⁾.

Sur l'oxygène lui-même, M. Michel cherche actuellement à mettre en évidence expérimentalement le changement de température qui doit se produire, d'après la théorie de Langevin, sur une masse d'oxygène, au moment où on l'introduit dans un champ magnétique. La lenteur avec laquelle le courant s'établit dans un gros électro-aimant constitue, il est vrai, dans ce cas, une difficulté.

INFLUENCE DU CHAMP MAGNÉTIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS DES DIÉLECTRIQUES ET DES MÉTAUX.

Dans une lettre à *Nature* (12 juillet 1930, p. 59), Burns indique qu'il a trouvé une décroissance du facteur de puissance d'un diélectrique quand, au champ électrique alternatif, on superpose un champ magnétique normal. Les détails sur ce phénomène manquent encore, mais peut-être y aura-t-il lieu de faire des expériences sur ce sujet.

En ce qui concerne les corps semi-conducteurs, je dirai un mot d'une expérience que j'ai faite, en collaboration avec M. Mathieu [30] sur le rôle possible des électrons dans les actions photographiques. Weigert a trouvé, comme on sait, qu'un faisceau de lumière polarisé rectilignement, agissant sur certaines substances sensibles à la lumière, les rend biréfringentes et dichroïques, de sorte que les vibrations lumineuses marquent en quelque sorte leur direction sur la plaque sensible qu'elles impressionnent. Parmi les explications auxquelles on peut penser pour interpréter ce résultat remarquable, on peut envisager la suivante : les actions photographiques dans une couche sensible seraient liées à un départ d'électrons libérés par une action photo-électrique. Ces électrons pourraient aller ensuite réduire des granules de sels

⁽¹⁾ M. LAINÉ a fait les premiers essais, contrariés pendant longtemps par des explosions : l'ozone pur paraît *diamagnétique*. (Note ajoutée lors de la correction des épreuves.)

d'argent. Or, l'effet photo-électrique — au moins l'effet sélectif — dépend de la direction des vibrations de la lumière incidente quand celle-ci est polarisée. Les électrons sont donc lancés dans certaines directions plus abondamment que dans d'autres. Si ces électrons rencontrent successivement plusieurs granules de sel d'argent, les granules d'argent libérés qui leur correspondent seraient plus serrés dans cette direction que dans les autres. L'anisotropie de la couche modifiée par la lumière s'expliquerait aussitôt puisque les particules conductrices auraient une distribution anisotrope. On voit sans peine alors, en tenant compte de ce que les vitesses initiales des électrons détachés par l'effet photo-électrique sont de l'ordre de 10^7 , que l'effet Weigert devrait être modifié si l'on fait l'expérience dans un champ magnétique. Or, l'expérience que nous avons faite en employant un champ magnétique de 50 000 gauss a donné un résultat négatif. Il faut donc rejeter l'hypothèse faite précédemment ou admettre du moins que ce sont des projectiles électrisés beaucoup plus gros que les électrons qui interviennent.

En ce qui concerne l'action du champ magnétique sur les propriétés des métaux, je me bornerai, pour être complet, à la mentionner et à insister sur son importance. D'une part, en effet, M. Kapitza a étudié lui-même l'influence du champ magnétique sur la conductibilité métallique. D'autre part, M. Dorfman m'a dit qu'il projetait des expériences sur le rôle des électrons libres dans cette conductibilité. Il voudra bien sans doute en dire quelques mots lui-même.

On pourrait multiplier de tels exemples d'applications. Ceux qui précèdent suffisent, je pense, à montrer qu'on peut espérer encore beaucoup des champs magnétiques constants obtenus par les méthodes classiques. Sans doute, des instruments de grandes dimensions, comme celui de Bellevue, ne donneraient qu'avec des dépenses considérables des champs supérieurs à 100 000 gauss. Mais ils procurent des champs très étendus, et cela permet, comme on l'a vu, de poursuivre des travaux variés, portant aussi bien sur des questions de physique moléculaire que sur l'évolution des noyaux atomiques.

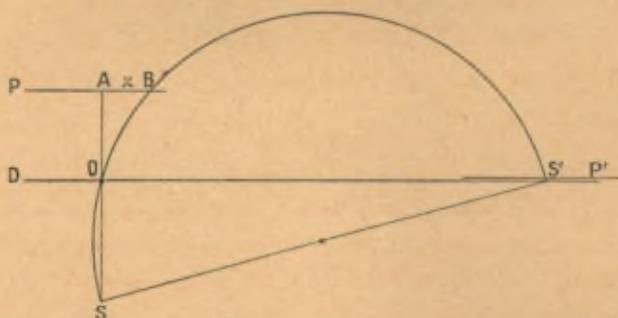
Bibliographie.

1. A. COTTON, *C. R. Acad. Sc.*, t. 187, 1928, p. 77; *Recherches et inventions*, t. 9, 1928, p. 421.
2. A. COTTON et G. DUPOUY, *C. R. Acad. Sc.*, t. 190, 1930, p. 544.
3. P. WEISS et R. FORRER, *Ann. de Phys.*, t. 12, 1929, p. 257.
4. P. WEISS, *Rapport à la Commission de l'électro-aimant de l'Académie des Sciences*, lu le 16 mars 1914, publié dans les *Travaux* de cette Commission, p. 21.
5. DESLANDRES et PEROT, *C. R. Acad. Sc.*, t. 159, 1914, p. 445.
6. R. FORTRAT et P. DEJEAN, *C. R. Acad. Sc.*, t. 177, 1923, p. 627.
- 6 bis. E. ROGOVSKY, *C. R. Acad. Sc.*, t. 138, 1903, p. 1193; t. 140, 1905, p. 1179; t. 141, 1905, p. 622.
7. A. COTTON, *Rapport à la Commission de l'électro-aimant de l'Académie des Sciences*, lu le 23 février 1914, publié dans les *Travaux* de cette Commission, p. 5.
8. S. ROSENBLUM, *C. R. Acad. Sc.*, t. 188, 1929, p. 1401; t. 190, 1930, p. 1124.
9. N. FEATHER, *Phys. Rev.*, t. 34, 1929, p. 1558.
10. G. GAMOW, *Nature*, t. 126, 1930, p. 397.
11. E. RUTHERFORD, F. A. B. WOOD et C. E. WYNS-WILLIAMS, *Proceedings*, (A), t. 129, 1930, p. 211.
12. A. COTTON et H. MOUTON, Conférences faites en 1913 devant la Société française de Physique, publiées dans le volume : *Les progrès de la Physique moléculaire* (Gauthier-Villars, à Paris), 1917, p. 164 et 127.
13. A. COTTON et G. DUPOUY, *C. R. Acad. Sc.*, t. 190, 1930, p. 630.
14. M. RAMANATHAN, *Indian J. of Phys.*, t. 4, Part. I, 1929, p. 15; et t. 4, Part. II, 1929, p. 109.
15. MOHAMED A. HAQUE, *C. R. Acad. Sc.*, t. 190, 1930, p. 789.
16. C. V. RAMAN et K. S. KRISHNAM, *Proceedings*, janvier 1927, et *C. R. Acad. Sc.*, 21 février 1927.
17. A. COTTON et M. SCHÉREB, *C. R. Acad. Sc.*, t. 190, 1930, p. 700.
18. C. SALCRANU, *C. R. Acad. Sc.*, t. 190, 1930, p. 737; t. 191, 1930, p. 486.
19. M^{lle} J. ZADOC-KAHN, *C. R. Acad. Sc.*, t. 190, 1930, p. 672.
20. A. COTTON et H. MOUTON, *Soc. franc. de Phys.*, 17 novembre 1905; *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. 11, 1907, p. 324 et 331.
21. P. LANGEVIN, *Le Radium*, t. 7, 1910, p. 249.
22. A. COTTON, *C. R. Acad. Sc.*, t. 155, 1912, p. 1232; t. 157, 1913, p. 1063.
23. DE MALLEMANN, *C. R. Acad. Sc.*, t. 189, 1929, p. 281.
24. H. OLLIVIER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 191, 1930, p. 130.
25. A. COTTON, *L'Éclairage électrique*, t. 14, 1898, p. 405 et 540.
26. R. W. ROBERTS, *Phil. Mag.*, t. 49, 1925, p. 397.
27. NY TSI ZÉ, *C. R. Acad. Sc.*, t. 191, 1930, p. 324.
28. R. W. WOOD, *Res. in Phys. Optics*, t. II.
29. BRAGG, *Conf. à la Roy. Inst. Nature*, t. 119, 1927, p. 61.
30. A. COTTON, *C. R. Acad. Sc.*, t. 189, 1929, p. 599.

COMPLÉMENT AU RAPPORT DE M. COTTON

PAR M^{me} CURIE.

Les expériences de déviation magnétique de rayons corpusculaires peuvent être faites par la méthode *directe* ou par celle de *focalisation*. Soient S la source de rayons supposée de dimensions négligeables, D une fente diaphragme de centre O. Un rayon incurvé dans un champ magnétique uniforme, perpendiculaire au plan du tableau, décrit dans ce plan une trajectoire circulaire. Celui de ces rayons qui passe par O rencontre en B une plaque photographique placée dans la position P. En l'absence du champ, le rayon non dévié passant par O rencontre cette plaque en A. La déviation magnétique $z = AB$ est « directe », on la réalise



communément à l'aide d'un électro-aimant à pièces polaires planes de 10 à 15^{cm} de diamètre, séparées par un intervalle de 1^{cm} ou même moins, suffisant pour contenir la boîte plate dans laquelle se trouve le dispositif expérimental et où l'on fait un bon vide. Entre la masse m de la particule mobile, sa vitesse v , sa charge e , le champ H et le rayon R de la trajectoire, existe la relation $\frac{mv}{e} = RH$. Pour les rayons α le produit RH est très grand (environ 400 000 pour les rayons α de RaC', soit $R = 25^{\text{cm}}$ pour $H = 16\,000$ gauss). En ce cas, la déviation z est petite et approximativement propor-

tionnelle à $\frac{e}{mv}$. Sa dérivée $\frac{dz}{dv}$ est proportionnelle à $\frac{e}{mv^2}$, et l'on a aussi $\frac{dz}{dv} = -\frac{z}{v}$. Pour chaque faisceau issu de S et délimité par le diaphragme, se composant de rayons de même vitesse, les trajectoires sont des circonférences de même rayon qui partent de S et qui, après s'être séparées plus ou moins, selon la largeur du diaphragme, convergent à nouveau vers le point S', extrémité du diamètre passant par S, pour y former un foyer. Une plaque photographique placée en P reçoit une impression de largeur supérieure à celle de la fente diaphragme.

Tout autres sont les conditions si le diamètre $2R$ de la trajectoire est inférieur à celui des pièces polaires, résultat obtenu couramment pour les rayons β avec des électro-aimants usuels et des valeurs de H modérées. En ce cas, on peut disposer l'expérience de telle manière que la trajectoire demi-circulaire soit entièrement contenue dans le champ et que l'impression se fasse au foyer S', sur une plaque placée dans la position P'. La déviation $z' = OS'$, beaucoup plus grande que z , est ici donnée par la relation $z'^2 = 4R^2 - l^2$, où $SO = l$. Quand l est petit par rapport à $2R$, la déviation est approximativement proportionnelle à R . Dans le cas de rayons α pour lesquels le rapport $\frac{e}{m}$ est à peu près constant, on a alors $\frac{dz'}{dv} = \text{const.} = \frac{z'}{v}$.

L'intervalle qui sépare sur la plaque deux raies correspondant à une différence de vitesse Δv est donc proportionnel à Δv , et le spectre magnétique obtenu peut être considéré comme « normal » par rapport à la vitesse. On voit, de plus, qu'à vitesse égale, la valeur absolue du rapport $\frac{\Delta z'}{\Delta z}$ est $\frac{z'}{z}$, c'est-à-dire que la dispersion est proportionnelle à la déviation. Le dispositif à foyer donne donc un pouvoir séparateur considérablement plus grand que celui qu'on peut attendre de la méthode directe, et cet avantage est encore accru si l'on tient compte de la largeur des raies qui sont plus fines quand on bénéficie de la focalisation.

La mise en service du grand électro-aimant de Bellevue a permis, pour la première fois, d'étudier le spectre des rayons α par la méthode de focalisation, entre des pièces polaires ayant jusqu'à 75^{cm} de diamètre. S. Rosenblum, qui, travaillant dans

mon laboratoire par la méthode directe, avait observé sur la raie des rayons α de Th C un élargissement anormal, a pu, grâce à la bienveillante autorisation de M. Cotton, contrôler ce point à Bellevue. Il a découvert ainsi le phénomène nouveau important de la « structure fine » de cette raie, tandis que les raies de Th C', de Ra A, de Ra C' et de Po se sont montrées simples, de sorte que la structure fine pourrait être liée à la bifurcation qui se produit dans la transformation radioactive de Th C. A l'aide d'une méthode d'ionisation différentielle, Rutherford et ses collaborateurs ont ensuite mis en évidence la structure fine des raies de Ra C et de Ac C, mais la précision de cette méthode n'est pas suffisante jusqu'ici pour l'étude de la raie de Th C.

L'évaluation par S. Rosenblum des différences énergétiques existant entre les raies de structure fine de Th C a été l'objet de réflexions théoriques (Feather, Gamow, etc.), basées sur le rapprochement fait entre ces différences et les énergies de groupes monochromatiques de rayons γ émis par Th C accompagné de ses dérivés Th C' et Th C". Il semble que l'émission de ces groupes puisse se rattacher à un processus nucléaire consistant dans un passage d'une particule α d'un niveau d'énergie nucléaire à un autre, la vitesse d'émission d'un rayon α étant déterminée par le niveau de départ. Ces conceptions, encore du domaine des hypothèses, montrent l'intérêt de l'étude de la structure fine des spectres magnétiques de rayons α , en ce qui concerne les progrès des notions sur la structure nucléaire.

Un vaste champ s'ouvre pour de telles études, grâce au grand électro-aimant de Bellevue : structure fine pour divers groupes de rayons α , plus particulièrement pour celui de Ac C dont il importe d'obtenir des préparations très intenses, travail actuellement engagé à l'Institut du Radium de Paris ⁽¹⁾, mesure de la largeur des raies, en vue d'une vérification du degré d'homogénéité; élargissement des raies à la traversée de la matière par les rayons;

(1) Des expériences faites en juin 1931 à l'aide de préparations d'actinium résultant de mes travaux sur ce sujet ont permis d'obtenir des clichés très satisfaisants, sur lesquels on voit deux raies intenses appartenant au spectre magnétique des rayons α de Ac C et une raie faible caractérisant le groupe des rayons α de Ac C' (M^{me} P. CURIE et S. ROSENBLUM, *Comptes Rendus*, t. 193, 1931, p. 33; *Journal de Phys. et Rad.*, t. 2, 1931, p. 309).

étude précise des rayons α à charge simple, déjà observés par S. Rosenblum par la méthode directe; étude précise des rayons de « longs parcours » pour lesquels on prévoit également une relation avec l'émission de rayons γ par des noyaux « excités », etc. Il est donc juste que j'exprime à M. Cotton ma reconnaissance pour le nouveau moyen de travail dû à ses efforts, dont la valeur, démontrée par un brillant succès dans le domaine qui m'intéresse plus particulièrement, ne peut que devenir de plus en plus évidente par la suite.

Pour préparer les expériences sur les rayons α , qui doivent être exécutées à Bellevue, on peut se servir d'un électro-aimant usuel avec l'adaptation suivante : sur des noyaux de 20^{cm} de diamètre, on applique des pièces polaires spéciales en forme de demi-couronnes de 40^{cm} de diamètre, très rapprochées et plus faciles à alimenter en flux que des pièces complètes de même diamètre. Pour qu'un rayon α puisse décrire une trajectoire circulaire, il suffit que le champ soit uniforme sur une largeur de un centimètre de part et d'autre de la trajectoire ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Cet appareil a été établi et mis en service en 1930 (S. ROSENBLUM, *C. R. Acad. Sc.*, t. 191, 1930, p. 1004).

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. COTTON.

M. KAPITZA demande quelques renseignements d'ordre technique. Comment peut-on introduire les corps dans les bobines supplémentaires ? Comment pénètre-t-on dans le champ ?

M. COTTON répond que les conducteurs d'aménée des courants très intenses dans les bobines peuvent être eux-mêmes refroidis, ce qui diminue leur encombrement et rend les bobines elles-mêmes plus accessibles. Il y a autant de bobines supplémentaires que de paires de pôles dont on veut renforcer le champ et la façon de les utiliser dépend des cas. Par exemple, dans le premier cas envisagé (bobine à éléments rectilignes), s'il s'agit d'étudier une biréfringence magnétique, on glissera le tube renfermant le liquide dans la cavité allongée que présente normalement au champ la bobine elle-même. (S'il s'agit d'une mesure d'aimantation, on emploiera la méthode du cylindre de Gouy engagé dans cette même cavité, disposée alors verticalement.) Dans le deuxième cas envisagé (bobine pour la rotation magnétique à spires circulaires), la bobine coiffant un des pôles et mise en place, on écarte l'autre pôle de l'électro-aimant pour introduire la cuve à liquide par une des extrémités axiales de la bobine et l'on rapproche l'autre pôle.

M. KAPITZA. — Comment peut-on faire des observations sur l'aimantation, en employant, par exemple, une balance de Curie ?

M. COTTON. — Je n'ai pas du tout pensé à employer la méthode de la balance de Curie pour les mesures d'aimantation avec les bobines supplémentaires.

M. DE HAAS. — Quelles intensités de champ comptez-vous atteindre ?

M. COTTON. — J'espère arriver pour certaines bobines supplémentaires à 40 000 gauss; c'est surtout la pression de l'eau qui me limitera à Bellevue. L'électro-aimant lui-même employé seul a donné aux essais 70 000 gauss dans les plus petits entrefers essayés. Les champs totaux pourront donc être dans ce cas de l'ordre de 100 000 gauss.

M. DE HAAS. — Avez-vous l'intention de faire bouillir de l'eau ?

M. COTTON. — Oui, j'ai l'intention d'essayer (*cf.* Rapport) mais il faudra disposer les bobines tout autrement en évitant que l'eau et la vapeur suivent le même trajet, sinon on pourrait craindre des explosions.

M. DE HAAS. — On peut aller très loin; c'est une question d'argent.

M. COTTON. — La formule donnée dans le Rapport pour la bobine à éléments rectilignes :

$$H = \text{const.} \times ad,$$

montre que le champ peut être augmenté autant qu'on le veut en prenant une bobine de plus en plus grande : il suffirait d'augmenter a , le creux de la bobine, sans changer la densité moyenne de courant d . Mais la formule exprimant la puissance électrique nécessaire montre que cette puissance croît *très vite* avec les dimensions et que l'entretien de la bobine devient vite extrêmement onéreux.

M. ZEEMAN. — Le champ peut-il être maintenu constant au millième près pendant plus d'une heure ?

M. COTTON. — Oui, au millième près, pendant plus d'une heure. Les résultats obtenus avec ce réglage du courant par l'excitation de la dynamo alimentant l'électro-aimant ont été meilleurs que ceux que j'espérais moi-même.

M. PICCARD rappelle un essai fait par Weiss à Zurich. Il se présentait des difficultés quand l'eau atteignait 100°.

M. COTTON. — Lorsque l'eau bouillait dans la petite bobine essayée, elle sortait très irrégulièrement, la vapeur chassant l'eau avec des soubresauts.

M. PICCARD. — Pour quelle raison le tube n'est-il pas rond ?

M. COTTON. — On trouve dans le commerce à Paris, des tubes en laiton de section carrée avec trous carrés et l'on en fait faire facilement en cuivre rouge. Les nombres cités montrent qu'ils ont donné des résultats satisfaisants. Il faut d'ailleurs faire remarquer que de deux orifices de même section, l'un carré, l'autre rond, c'est le premier qui a le périmètre le plus grand et qui pour le même débit assure le refroidissement le plus efficace.

M. DEBYE demande à M. Cotton s'il a fait des expériences sur des mélanges. Il serait, en effet, intéressant de savoir s'il existe un effet dû à l'association des molécules dissoutes, comparable en importance à l'effet du même genre observé pour la polarisation électrique.

M. COTTON. — J'avais fait en effet avec M. H. Mouton (*Annales de Chimie et de Physique*, 8^e série, t. 30, 1913, p. 321) des recherches sur la biréfringence magnétique des mélanges. Dans certains cas (par exemple nitrobenzène et tétrachlorure de carbone), la biréfringence magnétique observée s'écarte très nettement de celle qu'on calcule en partant de la loi d'additivité. Mais ces grands écarts ne s'observent pas avec tous les mélanges. Les mesures entreprises à Bellevue par M. Rabinovitch sur des solutions montrent que souvent leur biréfringence magnétique est proportionnelle à la concentration.

M. BAUER fait une remarque à propos de la théorie des corps mésomorphes. Je ne crois pas qu'on puisse tirer des conclusions précises de la théorie d'Ornstein. Ornstein admet que les molécules des corps mésomorphes possèdent un moment magnétique permanent; or, cela est impossible, car ces corps sont diamagnétiques. A mon avis la théorie électrostatique est préférable. J'ai

moi-même essayé d'avoir une idée de l'orientation des dipôles dans ces molécules (*Comptes rendus*, 1926).

M. KRAMERS. — Ornstein ne croit pas lui-même qu'il y a des moments magnétiques élémentaires. M. Fredericks a traité les molécules des corps nématiques comme diamagnétiques; il a trouvé des résultats du même genre.

M. DORFMAN. — M. Fredericks a montré que des propriétés diamagnétiques différentes suivant les axes suffisent à expliquer les phénomènes.

M. DEBYE. — Ce qu'on voit dans le paraoxyanisol n'est qu'un cas spécial d'un phénomène général qu'on observe dans tous les liquides. On a constaté par l'analyse aux rayons X que même dans un liquide à molécules monoatomiques, comme le mercure, il existe une régularité de distribution des atomes comparable à celle que l'on trouve dans les cristaux solides. D'ailleurs, les domaines quasi cristallins sont toujours de petites dimensions, de peu de distances moléculaires.

M. COTTON. — Et pour les gaz ?

M. DEBYE. — Avec les gaz ordinaires, à faible densité, on ne trouve rien. Il faut remarquer, néanmoins, que l'association caractéristique se traduit déjà dans l'opalescence au voisinage du point critique.

M^{me} CURIE. — Les lois d'association seraient-elles autres dans le cas de solutions de métaux dans le mercure, de l'or, par exemple ? Les solutions de Po dans Hg semblent contenir des agglomérations de nombreux atomes de Po; mais il est difficile d'évaluer leur proportion. Les amalgames des éléments radioactifs auraient-ils une structure ?

M. DEBYE. — Je l'ignore; on pourrait faire l'expérience aux rayons X avec des amalgames.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

DANS LES

CHAMPS MAGNÉTIQUES INTENSES

PAR M. P. KAPITZA.

Introduction. — On sait que l'intensité du champ magnétique dans l'entrefer d'un électro-aimant est limitée par la saturation du noyau. La valeur la plus élevée pour cette saturation a été obtenue par Pierre Weiss en utilisant les ferrocobalts, mais même avec ces alliages, la plus grande intensité du champ qu'on puisse obtenir dans un volume suffisant pour les besoins de la recherche est notablement inférieure à 100 kilogauss. Sous réserve de la découverte d'alliages ayant une saturation magnétique plus élevée, le seul moyen d'augmenter l'intensité du champ magnétique produit par un électro-aimant est d'augmenter les dimensions de celui-ci. Malheureusement l'intensité du champ n'augmente que lentement comme le logarithme des dimensions de l'aimant et il est douteux qu'on puisse aller dans ce sens au delà du grand électro-aimant construit en France par M. Cotton.

On sait également que des champs intenses peuvent être obtenus au moyen de bobines sans fer si elles sont assez activement refroidies, par une circulation forcée d'eau, par exemple : des champs de 60 à 70 kilogauss peuvent être atteints par ce procédé, mais c'est probablement la limite supérieure, puisqu'on ne peut guère augmenter la quantité de liquide réfrigérant qui vient en contact avec le métal par unité de section de la bobine. Cette méthode ne peut pas être considérée comme praticable : elle

est beaucoup plus compliquée que la méthode électromagnétique et ne conduit pas plus loin.

Un accroissement considérable de l'intensité du champ peut cependant être obtenu si l'on réduit la durée du courant à une petite fraction de seconde. Ce sacrifice sur la durée représente certainement une gêne au point de vue expérimental, mais nous devons l'accepter puisqu'il correspond actuellement à la seule possibilité d'atteindre des champs très intenses. Il est bien certain que des phénomènes exigeant du temps pour se produire, comme par exemple la croissance des cristaux en présence du champ, ne pourront être étudiés par ce procédé. Il est cependant un grand nombre de cas auxquels il est applicable et ce sont probablement les plus intéressants. Dans le domaine de la physique moderne, nous avons surtout affaire à des phénomènes intra-atomiques ou intra-moléculaires, et un champ magnétique intense est un des moyens les plus puissants pour agir sur le mouvement des électrons dans les atomes, les molécules ou les cristaux.

Les principales difficultés que nous avons à vaincre dans l'application de cette méthode concernent, d'une part la production du champ lui-même pendant un temps très court et d'autre part la réalisation de méthodes de mesure pour les divers phénomènes à étudier dans ces conditions. Dans ce rapport, j'envisagerai surtout ce second aspect du problème, le premier ayant déjà été traité complètement ailleurs ⁽¹⁾.

Description de la méthode de production des champs magnétiques de courte durée. — Il est évident que le point le plus important est d'éviter que l'échauffement de la bobine soit exagéré, et de faire en sorte que toute la chaleur de Joule soit représentée par cet échauffement. Si le champ magnétique est produit par une bobine de rayon intérieur a constituée par un conducteur de résistivité ρ (calculée en tenant compte de l'espace perdu pour l'isolement), et si une puissance W est dépensée, le champ obtenu est donné par

$$H = k \sqrt{\frac{W}{a\rho}}.$$

⁽¹⁾ *Proc. Roy. Soc., (A.)*, t. 105, 1924, p. 691, et t. 113, 1927, p. 658.

Dans cette formule, qui a été donnée sous cette forme commode par Fabry ⁽¹⁾, k est un coefficient dépendant de la forme de la bobine et qui, dans le cas le plus favorable, ne peut être supérieure à 0,179. Elle permet de montrer, par exemple, que pour obtenir un million de gauss avec une bobine de 1^{cm} de rayon intérieur, une puissance d'au moins 40 000 kilowatts est nécessaire, et, pratiquement, beaucoup plus. Avec cette puissance, une bobine de dimensions extérieures raisonnables s'échaufferait à raison de 10 000° par seconde. En réduisant la durée à 1/100^e de seconde, on limitera l'échauffement à 100°, ce qui est tout à fait acceptable. On peut voir, d'après ces données, tout l'avantage que représente l'emploi de ces champs de courte durée.

L'application de ces principes a posé des problèmes variés. Il faut tout d'abord disposer d'une puissance considérable. On ne peut songer à réaliser une installation de beaucoup de milliers de kilowatts que pour ne l'utiliser que pendant des temps de l'ordre du centième de seconde séparés par de longs intervalles. Il faut créer une source appropriée à ce genre de besoins. La solution est assez immédiate; il suffit de recourir à un dispositif électrique capable d'emmagasiner de l'énergie et de la restituer en une fraction de seconde. Quatre types principaux d'appareils peuvent être envisagés suivant la forme sous laquelle l'énergie est emmagasinée : électrostatiquement, magnétiquement, chimiquement et enfin mécaniquement. La première solution consiste à charger lentement un condensateur de grande capacité et à le décharger à travers la bobine. Elle est très réalisable, mais présente de grands inconvénients d'ordre pratique. Il faut non seulement disposer d'une grande puissance, mais encore accumuler une énergie assez importante pour produire le champ et le maintenir pendant un temps qui permette la mesure. En pratique une durée de 1/50^e à 1/100^e de seconde a été reconnue suffisante. Le calcul montre qu'une batterie de condensateurs capable de contenir l'énergie nécessaire serait extrêmement volumineuse et devrait être chargée sous tension très élevée rendant l'isolement extrêmement difficile. Quelques essais dans ce sens ont été entrepris par M. Wall ⁽²⁾

⁽¹⁾ *Journal de Physique*, 4^e série, t. 9, 1910, p. 129.

⁽²⁾ *Journal of the Institution of electrical Engineers*, t. 44, 1926, p. 745.

avec des résultats qui semblent bien confirmer les conclusions précédentes.

Le second procédé consiste à accumuler de l'énergie magnétique comme on le fait dans le noyau d'une bobine d'induction. Nous avons effectivement fait, au début, quelques essais avec une bobine d'induction spécialement construite, dans laquelle le circuit secondaire ne comportait qu'un petit nombre de tours et était connecté à la bobine productrice du champ. Théoriquement, la méthode se présente comme beaucoup plus satisfaisante que celle du condensateur, mais son application s'est heurtée à des difficultés d'ordre pratique. La principale est que, le secondaire n'ayant pas de capacité et étant relié à une bobine de grande self-induction, une surtension considérable se produit dans le primaire à la rupture et il arrive, en gros, que l'énergie emmagasinée, au lieu d'être utilisée dans la bobine reliée au secondaire, se dissipe dans l'appareil de rupture. Le calcul montre que la réalisation de l'interrupteur pose un problème technique très difficile et pratiquement insoluble, de sorte que cette méthode a dû être abandonnée.

Le premier procédé qui s'est montré efficace est celui de l'accumulation électrochimique ⁽¹⁾. Nous avons réalisé une batterie d'accumulateurs ayant une très faible capacité, c'est-à-dire une couche active très mince. Les plaques étaient très rigides et très rapprochées les unes des autres, à la manière d'une pile de Volta. On pouvait les charger en quelques minutes et les décharger en une fraction de seconde. Ces batteries ont permis d'obtenir une puissance de mille à deux mille kilowatts et de commencer les recherches sur les champs magnétiques de courte durée. Des mesures d'effet Zeeman ont ainsi pu être faites dans des champs de 125000 gauss ⁽²⁾, ainsi que des expériences d'incurvation des trajectoires de particules α observées par la méthode de condensation de Wilson ⁽³⁾. Il a été possible, dans ces dernières expériences, de mettre en évidence le changement de vitesse d'une

⁽¹⁾ On peut trouver une description complète dans *Proc. Roy. Soc., (A.)*, t. 103, 1924, p. 691.

⁽²⁾ KAPITZA et SKINNER, *Roy. Soc. Proc., (A.)*, t. 109, 1925, p. 224.

⁽³⁾ KAPITZA, *Roy. Soc. Proc., (A.)*, t. 106, 1924, p. 602.

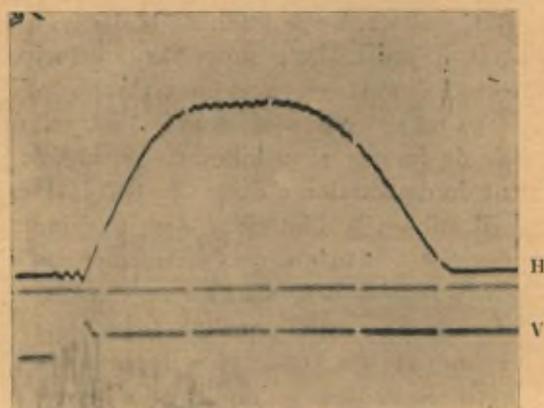
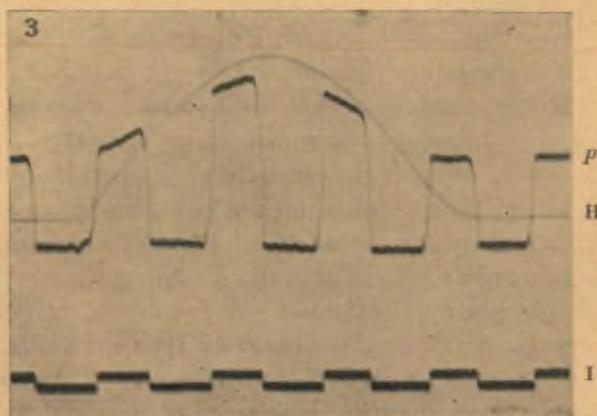
particule α au cours de son passage à travers un gaz comme l'air ou l'hydrogène.

Diverses difficultés se sont présentées quand on a voulu augmenter l'importance de la batterie d'accumulateurs pour obtenir des champs magnétiques plus intenses. Après une année ou deux, les accumulateurs ont augmenté de capacité, avec diminution de la puissance fournie, et commencé à se désagréger. La difficulté principale, cependant, consistait à couper le courant de plusieurs milliers d'ampères en un temps suffisamment court par rapport à un centième de seconde. Ces diverses raisons ont conduit à réaliser la dernière possibilité, celle d'emmagasiner mécaniquement l'énergie, par application du principe du volant ⁽¹⁾. On y a réussi en construisant un alternateur du type des turbo-alternateurs, avec un rotor très massif, tournant vite et emmagasinant par conséquent une quantité importante d'énergie cinétique. La pratique a montré qu'un tel générateur peut fournir une puissance électrique considérable au début du régime variable de mise en court circuit. Pour l'usage courant, les alternateurs de ce type sont construits de manière à ne fournir qu'une faible puissance en court circuit, de manière à diminuer le danger en cas d'accident. Il suffisait de construire le nôtre sur le principe contraire : il fournit 200 000 kilowatts en court circuit franc (70 000 ampères sous 3000 volts), tout en ayant seulement les dimensions d'un alternateur capable de fournir 1500 kilowatts en régime permanent. Ce changement de destination a exigé une très intéressante étude des tensions élastiques à l'intérieur des machines électriques. Dans les conditions habituelles de fonctionnement, ces tensions n'ont pas grande importance, tandis que, dans notre cas, elles jouaient un rôle assez essentiel pour que le problème de la déformation correspondante ait été le plus important dans l'établissement de l'appareil, et pour qu'on ait dû s'écarter notablement de la pratique courante dans la résistance mécanique à donner aux pièces.

L'emploi d'un alternateur avait aussi l'avantage de faciliter le problème de la rupture du courant. Comme le court circuit ne devait durer qu'une demi-période du courant, on pouvait

(1) KAPITZA, *Roy. Soc. Proc.*, (A.), t. 113, 1927, p. 658.

combiner un interrupteur synchrone tel que le courant soit coupé à un instant voisin de celui où il s'annule. Le problème se réduit



Courbe H : le courant traversant les bobines a un sommet aplati.

Courbe V : le potentiel à travers la rupture.

ainsi à la construction d'un interrupteur synchrone suffisamment rapide. Je renverrai à mes publications antérieures pour les détails

de la construction de cet interrupteur qui représente un problème mécanique tout à fait intéressant, dont nous avons trouvé la solution dans l'emploi d'un système de cames.

L'emploi d'un courant alternatif semble avoir, au premier abord, l'inconvénient de ne pas donner un champ magnétique constant pendant le centième de seconde que dure le court circuit,

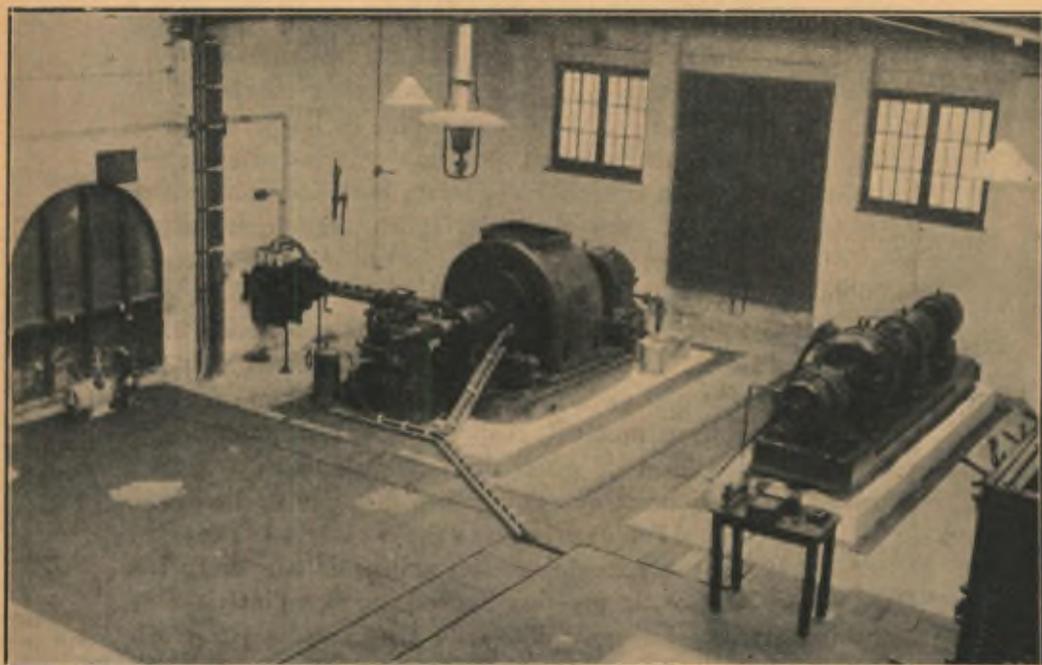


Fig. 3. — Vue générale de l'installation du courant au laboratoire.
A gauche, le turbo-générateur; à droite, l'excitateur.

mais il est possible, par une distribution convenable de l'excitation dans l'alternateur, d'obtenir une courbe de courant ayant son sommet aplati. La figure 1 montre un oscillogramme de l'onde ordinaire et la figure 2 celui de l'onde aplati. La machine elle-même est vue figure 3.

La difficulté principale que présente cette méthode, celle qui limite actuellement l'intensité des champs obtenus, concerne la bobine elle-même. L'énorme densité de courant, qui s'élève à

plusieurs centaines de milliers d'ampères par centimètre carré, donne lieu, en présence du champ magnétique, à des efforts mécaniques considérables sur le métal de la bobine. Ils tendent à aplatir celle-ci dans la direction de son axe et à augmenter son diamètre, avec une force telle qu'une bobine ordinaire de cuivre est complètement détruite avec explosion dès que le champ dans son intérieur atteint 200 000 gauss. La solution de cette difficulté a exigé une étude très précise de la distribution des efforts à l'intérieur de la bobine et c'est seulement après que des méthodes spéciales ont été créées pour ces calculs, principalement par M. Cockcroft ⁽¹⁾, qu'il a été possible de prévoir qu'une bobine de longueur convenable, renforcée extérieurement par une ceinture d'acier, est soumise, sous l'action combinée des forces électromagnétiques et de la réaction de la ceinture, à des efforts très voisins d'une pression hydrostatique uniforme. Le métal utilisé pour construire la bobine a été un alliage spécial de cuivre et de cadmium, plus solide que le cuivre et presque aussi bon conducteur. On a pu construire de cette manière des bobines capables de produire un champ de 320 000 gauss dans une ouverture large de 1^{cm}, et j'espère, en perfectionnant les proportions, obtenir notablement plus d'un demi-million de gauss dans un volume de 1 à 2^{cm³}; mais il est très douteux que l'on puisse dépasser de beaucoup le million de gauss si l'on ne découvre pas des alliages très conducteurs dont la résistance mécanique soit voisine de celle de l'acier. Déjà, dans notre cas, la pression hydrostatique à l'intérieur de la bobine atteint plusieurs milliers de kilogrammes par centimètre carré, et il est surprenant que nous n'ayons eu jusqu'ici aucune rupture d'isolement. La Nature semble, dans ce cas, nous être favorable : une fois le courant établi, il est très difficile à un arc de se produire à travers une région faible de l'isolant sans être immédiatement soufflé par le champ magnétique, le courant continuant à circuler dans les fils de la bobine. Dans plusieurs cas où l'isolement était certainement insuffisant, nous n'avons constaté la production d'aucun arc. En revanche, quand la bobine cède à l'effort mécanique, une très forte explosion se produit et des fragments de la bobine sont projetés à distance;

(1) J. D. COCKCROFT, *Phil. Trans.*, (A), t. 227, 1928, p. 317.

nous eûmes ainsi quatre ou cinq explosions avant d'obtenir une bobine capable de supporter l'effort. Tout accroissement dans l'intensité du champ ne peut ainsi être réalisé que très progressivement et très prudemment.

Les méthodes expérimentales. — L'établissement de méthodes de mesure dans les champs magnétiques intenses est dominé par l'idée suivante : nous devons faire la mesure en $1/100^{\text{e}}$ de seconde, temps très court à la vérité pour une expérience mais très suffisamment long pour la production du phénomène à étudier. D'autre part, comme le champ magnétique est d'intensité beaucoup plus élevée qu'à l'ordinaire, les effets sont augmentés de telle manière qu'on peut très bien les observer malgré leur très courte durée. *On gagne en grandeur ce qu'on perd en durée.*

Dans la plupart des cas, les méthodes qui conviennent pour les champs intenses cessent d'être applicables au-dessous de 30 000 gauss et il est nécessaire d'utiliser un électro-aimant ordinaire pour prolonger les mesures dans la région des champs faibles quand cela présente quelque intérêt.

La première question qui se pose est celle de la mesure du champ lui-même. Il suffit pour cela de mesurer au moyen d'un oscillographe le courant qui passe dans la bobine. L'oscillographe que nous employons a une période très courte et une très faible sensibilité, mais, comme le courant dans la bobine atteint 30 000 ampères, on peut facilement en distraire 1 ou 2 ampères pour l'oscillographe sans échauffer appréciablement celui-ci en raison de la courte durée du courant. Pour déduire l'intensité du champ magnétique de celle du courant, il faut déterminer la constante galvanométrique de la bobine. Ceci se fait par une méthode balistique convenable. Une petite bobine étalonée est placée au centre de la grande et est court-circuitée jusqu'à ce que le courant dans cette dernière atteigne son maximum; à ce moment, par un dispositif automatique, la petite bobine est reliée à un galvanomètre balistique dont la déviation donne l'intensité du champ magnétique à la manière ordinaire. Nous avons trouvé le champ magnétique proportionnel au courant dans la bobine malgré la présence du champ produit par la ceinture d'acier, qui peut s'élever à 4000 gauss.

Les différentes opérations nécessaires pour effectuer la mesure en $1/100^e$ de seconde sont accomplies par une série de dispositifs qui fonctionnent synchroniquement. L'ensemble est déclenché par un bouton de commande et tout se poursuit automatiquement pendant le $1/100^e$ de seconde que dure l'expérience.

Changement de résistance des métaux dans les champs magnétiques intenses. — Chaque phénomène étudié dans un champ magnétique intense de courte durée exige la mise au point d'une méthode spéciale. Il n'y a, *a priori*, aucune difficulté de principe à concevoir de telles méthodes pour toutes les recherches effectuées jusqu'ici dans les champs ordinaires, mais il faut quelque temps pour les mettre en œuvre.

Le premier problème que nous avons abordé dans le champ magnétique produit par l'alternateur est celui du changement de résistance des métaux dans un champ magnétique ⁽¹⁾. Il ne présente aucune difficulté spéciale puisqu'il exige seulement un oscillographe approprié.

Le principe du montage est le suivant : l'échantillon de métal à étudier, de préférence sous la forme d'un fil, est enroulé en double sur une petite bobine et communique à ses extrémités avec des conducteurs d'alimentation et avec des prises de potentiel, les uns et les autres étant reliés bifilairement aux appareils de mesure pour réduire autant que possible les effets d'induction. Les prises de potentiel vont à un oscillographe sensible dont la déviation peut être considérée comme proportionnelle à la résistance si un courant constant est maintenu dans les conducteurs d'alimentation. Nous pouvons nous permettre l'emploi d'un courant plus intense que d'habitude dans le fil à étudier sans qu'il ait cependant le temps de s'échauffer en $1/100^e$ de seconde. La seule difficulté consiste à éliminer la force électromotrice induite par la variation du champ magnétique principal. On peut y réussir en envoyant le courant d'alimentation sous forme d'impulsions successives comme le montre la courbe I de la figure 1. La durée de chaque impulsion est trois ou quatre fois plus faible que celle du courant producteur du champ (courbe H). Le courant

(1) *Proc. Roy. Soc., (A)*, t. 119, 1928, p. 358, et t. 123, 1929, p. 292.

produit, dans l'oscillographe qui mesure la différence de potentiel (courbe p), par la variation du champ magnétique principal est indépendant de la présence ou de l'absence du courant d'alimentation; l'effet dû à ce dernier s'y superpose, de sorte que la variation du courant p à chaque fermeture ou rupture du courant d'alimentation mesure effectivement la résistance du fil.

Trente-cinq métaux différents ont été étudiés de cette manière, principalement à basse température, où la variation de résistance sous l'action du champ est beaucoup plus importante qu'à la température ordinaire. On a trouvé que, à l'exception des métaux ferromagnétiques, le changement de résistance de la plupart des métaux est proportionnel au carré du champ dans les champs faibles, comme l'ont constaté depuis longtemps Patterson ⁽¹⁾ et d'autres auteurs, mais dans les champs intenses on observe une loi linéaire. Un exemple de ce genre de variation est donné dans la figure 3 pour trois échantillons de fil de cuivre.

Le second fait intéressant que nous avons observé est l'influence considérable de l'état physique du conducteur sur la forme de la courbe. Plus le fil est pur et mieux il est recuit, plus la partie quadratique est courte et plus tôt commence la partie rectiligne (voir *fig. 4*). Ceci a été constaté, sans exception, sur un grand nombre d'échantillons, et m'a conduit à penser qu'il existe une étroite analogie entre l'accroissement de résistance dû aux impuretés chimiques ou physiques et celui qui est dû à l'action du champ magnétique. En admettant que la perturbation interne est équivalente à l'action d'un champ magnétique d'intensité H_k et d'orientation désordonnée, et que le changement de résistance est proportionnel à la résultante de ce champ interne et du champ appliqué extérieurement, on obtient facilement une loi de variation de la résistance en fonction de ce dernier champ d'après laquelle l'accroissement relatif $\frac{\Delta R}{R}$ a pour valeur

$$\frac{\Delta R}{R} = \beta \frac{H^2}{H_k^2} \quad \text{pour } H \leq H_k,$$

$$\frac{\Delta R}{R} = \beta \left(H - H_k + \frac{H^2}{3H_k} \right) \quad \text{pour } H \geq H_k,$$

(1) *Phil. Mag.*, t. 3, 1902, p. 642.

où β est une constante pour chaque métal donné. Il résulte aussi de cette hypothèse que le champ interne doit être très faible dans un cristal très parfait et que la loi linéaire doit commencer pour

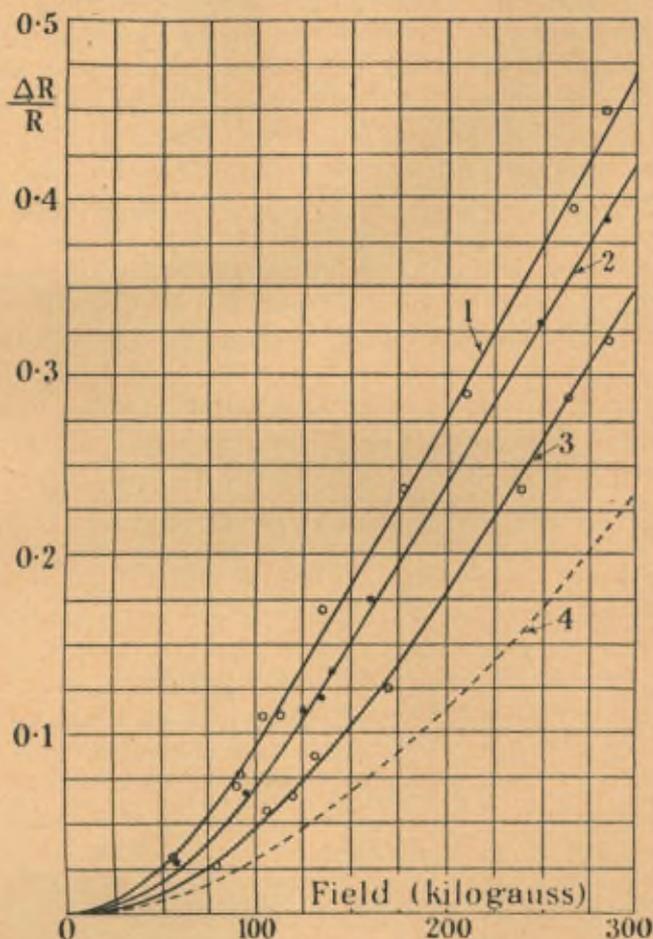


Fig. 4. — Changement relatif de la résistance d'un fil de cuivre dans un champ magnétique transversal. Courbe 3, fil de cuivre étiré écroui; courbe 1, le même fil recuit; courbe 2, fil de cuivre mi-écroui; courbe 4, effet parallèle dans un fil de cuivre.

lui très près de l'origine, de manière à pouvoir être observée dans les champs magnétiques ordinaires. Des cristaux de cadmium, de zinc et d'étain ont été étudiés par M. C. Sinelnikoff et moi-

même, nous avons constaté effectivement que, pour des cristaux suffisamment parfaits, la loi linéaire commence dès 3000 gauss au lieu de 30 000 à 60 000 gauss pour les fils ordinaires. Il est, en fait, très délicat d'obtenir un bon cristal et il faut éviter de le toucher même avec la main, la moindre pression suffisant pour le détériorer. Pour obtenir les cristaux parfaits pour lesquels la loi linéaire commence dans les champs les plus bas, il faut former le cristal sur le support même où sont fixées les prises de potentiel constituées par des fils de même métal que le cristal, et introduire le tout dans le champ magnétique en réduisant les secousses au minimum. La méthode employée pour former les cristaux est analogue à celle que j'ai décrite à propos du bismuth ⁽¹⁾; on les obtient directement sur une lame de quartz, ce qui évite de briser le tube de verre du procédé primitif. Ces cristaux eux-mêmes, maintenus dans l'air liquide, augmentent de résistance en quelques heures et la partie linéaire de la courbe se déplace vers les champs élevés. Leur résistance à la température de l'air liquide est inférieure à celle des cristaux de même nature étudiés antérieurement. Par exemple, dans le cas d'un des meilleurs cristaux de cadmium, le rapport de la résistance R à la température de l'air liquide, à la résistance R_0 pour la température ambiante était 0,175, alors qu'elle s'élevait à 0,25 pour les cristaux étudiés par Meissner ⁽²⁾. Mais après plusieurs refroidissements successifs, le rapport est monté pour ce cristal jusqu'à 0,21. L'examen aux rayons X ne décèle aucune différence entre les cristaux purs et ceux qui ont été ainsi modifiés; cela signifie que les changements produits par les refroidissements et réchauffements successifs sont très faibles, mais cependant suffisants pour modifier considérablement la conductibilité électrique. Cette recherche a conduit à beaucoup de résultats intéressants qui, dans l'ensemble, confirment notre hypothèse et sont actuellement en cours de publication.

Cette hypothèse conduit à évaluer la résistance due aux perturbations internes en traçant l'asymptote à la courbe qui donne le changement de résistance dans les champs élevés. On peut montrer

⁽¹⁾ *Proc. Roy. Soc., (A)*, t. 119, 1928, p. 363.

⁽²⁾ *Phys. Zeits.*, t. 26, 1926, p. 728.

que l'abscisse à l'origine de cette asymptote mesure le champ équivalent à l'effet de ces perturbations. On admet généralement que la résistance correspondante est indépendante de la température et égale à la résistance limite au zéro absolu. Ce résultat permet de contrôler notre hypothèse en mesurant la résistance limite des échantillons utilisés dans nos expériences. Nous n'avons pu le faire que récemment lorsque notre laboratoire a pu disposer d'hydrogène liquide. Le résultat montre qu'à 30 ou 40 pour 100 près, la résistance limite mesurée à la température de l'hydrogène liquide coïncide avec celle qui résulte des mesures magnétiques. Quelques exemples numériques sont donnés dans le tableau suivant :

Métal.	Résistance résiduelle à 14° K. rapportée à la résistance à la température ambiante.	Résistance limite déduite des mesures magnétiques.
<i>Métaux cubiques.</i>		
Cuivre écroui	0,047	0,031
Cuivre écroui.....	0,036	0,027
Cuivre recuit.....	0,023	0,017
Or.....	0,017	0,015
Aluminium.....	0,035	0,025
Molybdène.....	0,048	0,05
Tungstène.....	0,082	0,062
Platine.....	0,007	0,011
<i>Métaux non cubiques.</i>		
Zinc.....	<0,0075	0,0615
Cadmium.....	<0,0034	0,031
Gallium.....	0,056	0,003

On peut constater que, pour tous les métaux cubiques, l'accord existe dans la limite des erreurs expérimentales et autant que le permet la forme simpliste des hypothèses, et cet accord n'est certainement pas fortuit. On en est au contraire très loin pour les métaux non cubiques, cadmium, zinc et gallium. Ceci peut aisément s'expliquer par l'inexactitude de l'hypothèse que la résistance due aux perturbations internes est indépendante de la température. On peut voir qu'il n'en est pas ainsi en s'appuyant sur les résultats obtenus avec le meilleur cristal de cadmium que

M. Sinelnikoff et moi avons pu réaliser. A la température de l'air liquide, la résistance, on l'a vu, représentait la fraction 0,175 de sa valeur à la température ambiante, tandis que pour les cristaux de Meissner ce rapport était 0,254. Nous pouvons donc admettre que, dans ces derniers cristaux, la résistance due aux perturbations internes était au moins égale à $0,254 - 0,175 = 0,079$. Or, les mesures à la température de l'hélium liquide montrent que la résistance des cristaux de Meissner n'est plus que 0,00047 de sa valeur à la température ambiante, c'est-à-dire plus de cent fois inférieure au nombre précédent.

Ceci signifie que la résistance additionnelle due aux perturbations varie beaucoup avec la température. Il est possible que dans le cas d'un assemblage de petits cristaux non cubiques, la dilatation thermique varie avec la direction dans chaque cristal et donne lieu à des tensions par échauffement ou refroidissement. Ces tensions donneraient lieu à la variation de la résistance additionnelle avec la température.

La facilité avec laquelle un cristal pur s'altère rend compte du fait que de grandes précautions sont nécessaires pour obtenir un accord entre les différentes déterminations de la résistance limite, et explique aussi, probablement, le manque de concordance entre les valeurs des résistances additionnelles et résiduelles obtenues par Meissner et Scheffers ⁽¹⁾ pour les cristaux d'or. L'observation du changement de résistance des métaux dans les champs magnétiques intenses semble donner une nouvelle possibilité pour atteindre la résistance d'un métal pur et montrera probablement que la variation de cette résistance avec la température est beaucoup plus rapide qu'on ne le pensait, particulièrement aux basses températures. Beaucoup de travail expérimental est encore nécessaire pour élucider cette question, et de grandes précautions doivent être prises pour assurer la pureté chimique et la perfection cristalline des échantillons mesurés.

Susceptibilité magnétique. — Une autre direction dans laquelle ont été poursuivies les recherches dans les champs intenses est

⁽¹⁾ *Phys. Zeits.*, t. 30, 1929, p. 827, et KAPITZA, *Roy. Soc. Proc.*, t. 126, 1930, p. 683.

celle de la susceptibilité magnétique et de la magnétostriction. Comme dans le cas précédent, l'intensité très augmentée des actions permet de faire les mesures en une petite fraction de seconde. Par exemple, 1^g d'une substance faiblement magnétique dont le coefficient d'aimantation χ est de l'ordre de 10^{-6} , placé dans un champ de 300 000 gauss variant de 10 pour 100 sur 1^{cm} ($\frac{\partial H}{\partial x} = 30\,000$), est soumis à une force

$$F = \chi H \frac{\partial H}{\partial x}$$

qu'on trouve facilement de l'ordre de 10^g.

La difficulté est de réaliser une balance ayant l'amortissement

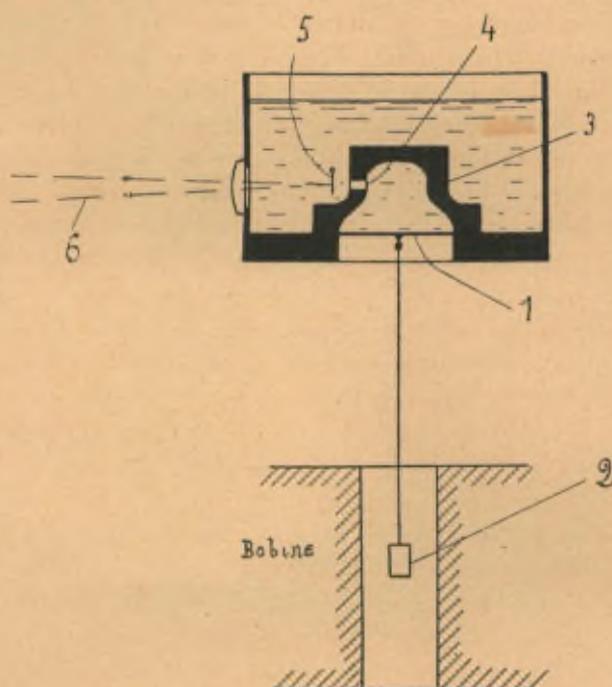


Fig. 5. — Représentation schématique de la balance pour l'étude de la susceptibilité.

critique, avec une fréquence propre notablement supérieure à 100 par seconde et suffisamment sensible pour mesurer une force

de 10^g. On voit facilement qu'un dynamomètre à ressort ayant la fréquence propre 1000 avec une masse mobile de 1 à 2^g ne se déplacera que de 10⁻⁴ à 10⁻⁵ cm sous l'action d'une force de 10^g. Après divers essais, nous avons réussi à construire une balance pourvue d'un dispositif hydraulique d'amplification fonctionnant comme l'indique le schéma de la figure 5. Le spécimen étudié [2] est attaché à un diaphragme flexible [1]. Au-dessus du diaphragme est une petite cavité [3] avec une ouverture [4]. A l'intérieur et au-dessus de cette cavité se trouve de l'huile où des précautions particulières sont prises pour éviter la présence de poches d'air. Quand le diaphragme est déplacé sous l'action de la force à mesurer, l'huile circule à travers l'ouverture [4] avec une vitesse bien supérieure à celle du diaphragme, l'amplification pouvant être de l'ordre de 50. Pour manifester le mouvement au voisinage de l'ouverture, un petit miroir [5] d'environ un demi-millimètre carré est librement suspendu au-dessus de l'ouverture. Le mouvement de l'huile fait varier l'inclinaison du miroir et déplace l'image produite par le faisceau de lumière [6] sur une plaque photographique mobile. Ce levier optique donne une multiplication d'environ 2000, ce qui fait au total une amplification de l'ordre de 100 000. En choisissant convenablement l'épaisseur du diaphragme et la viscosité de l'huile, il est possible de donner à l'appareil la sensibilité nécessaire en même temps qu'un amortissement critique. Pendant la courte durée de l'expérience, le miroir suit exactement le mouvement de l'huile sans aucun retard, tandis que les mouvements plus lents de l'huile, tels que ceux dus à la dilatation thermique de l'appareil, etc., laissent immobile le miroir maintenu au zéro par l'action de la pesanteur.

Avec cet appareil, réalisé il y a peu de temps, nous avons étudié la susceptibilité du bismuth amorphe à la température ordinaire sans constater aucun écart à la loi de proportionnalité jusqu'à un champ de 300 kilogauss. Nous espérons pouvoir l'utiliser pour étudier à basse température l'effet de saturation des paramagnétiques dans le but de déterminer directement la grandeur des moments élémentaires. Il est important de remarquer que notre méthode de mesure des susceptibilités est différente de la méthode ordinaire qui utilise des champs magnétiques constants. Au lieu d'une aimantation isotherme, nous utilisons une aimantation

adiabatique puisque la substance n'a pas le temps de se mettre en équilibre de température pendant la durée très courte de l'expérience; la variation de température par aimantation adiabatique évaluée pour la première fois par Langevin ⁽¹⁾ pour les gaz paramagnétiques, peut être considérable à basse température (plusieurs degrés). Pour certaines substances comme le bismuth, dont le diamagnétisme augmente quand la température s'abaisse, l'aimantation doit s'accompagner d'un refroidissement et permettre d'abaisser encore la température.

Magnétostriction. — Quand un corps est placé dans un champ magnétique, sa forme peut changer pour diverses raisons. Une des plus importantes, correspondant à ce qu'on peut appeler la magnétostriction classique, est liée aux efforts provenant des actions magnétiques sur les pôles du corps aimanté. Cet effet, même sur des substances fortement diamagnétiques comme le bismuth, reste très petit, de l'ordre de 10^{-6} dans un champ de 300 kilogauss; il ne présente pas grand intérêt pour l'étude des propriétés magnétiques du métal, puisqu'on peut aisément le déduire à partir des constantes élastiques et magnétiques du corps considéré. Nous devons, d'autre part, prévoir un autre effet dû à la perturbation produite par le champ magnétique dans la structure électrodynamique des atomes, d'où il doit résulter un changement de la forme du corps. Comme il n'a pas encore été possible d'évaluer théoriquement la grandeur de ce phénomène, nous avons seulement pu étudier une méthode pour mesurer la magnétostriction et voir si elle diffère appréciablement de la prévision classique. L'appareil employé pour l'étude de la magnétostriction ressemble beaucoup à celui que nous avons décrit à propos des mesures de susceptibilité. Le principe est représenté schématiquement sur la figure 6. La balance [1] est fixée sur un cadre très rigide [2]; elle supporte la tige [3] de la substance à étudier, qui est reliée de l'autre côté à un piston [4] de masse considérable qui peut se déplacer avec un très faible jeu à l'intérieur d'un cylindre [5] rigidement lié au cadre [2]. L'intérieur du cylindre, au-dessus et au-dessous du piston [4], est rempli d'huile.

(1) *Ann. de Phys.*, t. 5, 1905, p. 123.

La bobine magnétisante est placée autour de la tige. Il est évident que si la variation de longueur à mesurer sur la tige se produit en $1/100^e$ de seconde, le piston n'aura pas le temps de se déplacer à cause de sa grande inertie et de la viscosité de l'huile, et toute

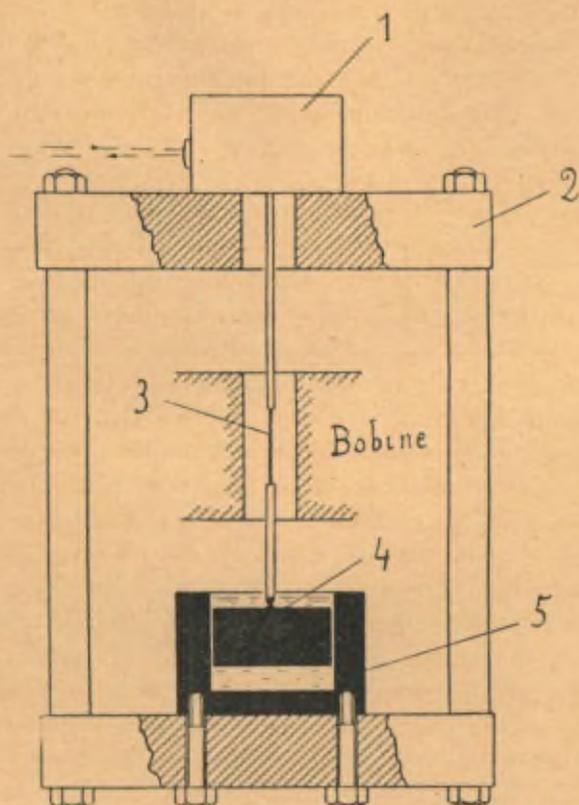


Fig. 6. — Représentation schématique de l'extensiomètre pour la mesure de la magnétostriction.

la variation de longueur se transmettra au diaphragme et la petite balance amplifiera dans le rapport d'environ 100 000 le changement de longueur de la tige. D'autre part, les changements lents de la longueur de la tige ou des pièces de connexion, par variation accidentelle de température par exemple, seront compensés par le déplacement du piston et ne seront pas accusés par la balance. Il est possible, par ce procédé, d'éliminer toutes les perturbations

dues aux variations de température qui constituent les causes d'erreur les plus importantes dans les expériences de longue durée. Comme le pouvoir amplificateur de la balance est d'environ 10^5 , et que la longueur de la tige étudiée est de plusieurs centimètres, on peut déceler une variation relative de longueur $\frac{\Delta l}{l}$ de l'ordre de 10^{-7} .

Le premier échantillon étudié a été une tige de bismuth qui a donné une faible contraction à peine plus grande que celle prévue pour la magnétostriction classique. Quand la tige de bismuth a été transformée en un cristal unique, un effet plus considérable a été facilement observé dont on ne pouvait rendre compte que par une action du champ sur les liaisons entre atomes dans le réseau. Une recherche plus précise a montré que la tige s'allongeait lorsque l'axe ternaire du cristal était orienté parallèlement au champ et se contractait au contraire lorsque l'axe ternaire y était perpendiculaire à la direction du champ, c'est-à-dire à la longueur de la tige. La contraction et la dilatation sont sensiblement égales dans le même champ magnétique, de sorte que dans une tige brute et polycristalline elles doivent se compenser comme l'expérience le confirme.

Le changement de longueur des cristaux de bismuth est proportionnel au carré de l'intensité du champ et augmente beaucoup quand on abaisse la température. A la température de l'azote liquide, cette magnétostriction est plusieurs fois plus grande qu'à la température ordinaire. Ces résultats expliquent pourquoi les tentatives antérieures pour déceler la magnétostriction du bismuth ont échoué ⁽¹⁾. Dans ces expériences, le champ le plus intense utilisé a été seulement de 3 kilogauss, de sorte que, même avec un cristal pur de bismuth, la déformation relative aurait seulement été $5 \cdot 10^{-9}$, et comme des tiges polycristallines ont été employées, elle ne pouvait atteindre que l'ordre 10^{-10} , c'est-à-dire beaucoup trop faible pour être décelée.

Nous avons pu également mettre en évidence cette magnétostriction pour certains cristaux n'appartenant pas au système cubique, comme ceux d'antimoine et de graphite, mais l'effet est

(1) E. VAN AUBEL, *Phys. Rev.*, t. 16, 1903, p. 60.

ici beaucoup plus petit que pour le bismuth; les mesures correspondantes sont actuellement en cours. Dans le cas du bismuth, l'aspect général du phénomène semble être le suivant : la maille du réseau cristallin du bismuth est voisine d'un cube qui serait légèrement allongé suivant une de ses diagonales, qui devient l'axe ternaire du cristal. Dans un champ magnétique il semble que le cube s'allonge davantage dans la même direction.

Nous avons aussi fait quelques mesures sur la magnétostriction du nickel et trouvé que presque aucun changement appréciable de longueur ne se produit au delà d'un champ de quelques milliers de gauss, jusqu'à 100 000 gauss.

L'étude de tous ces phénomènes montre qu'il y a un intérêt essentiel à opérer sur des cristaux purs pour l'étude des propriétés magnétiques et qu'il est très important de pouvoir obtenir des cristaux aussi parfaits que possible. Trois facteurs principaux tendent à détruire la pureté du réseau : les impuretés, les tensions et l'élévation de la température. Les recherches magnétiques devront s'orienter vers l'emploi de cristaux très purs, bien formés et maintenus à basse température. Les champs magnétiques intenses représentent l'un des moyens les plus efficaces d'agir sur ces cristaux de manière régulière et connue, et d'étudier les phénomènes magnétiques dans des conditions particulièrement simples.

Bien d'autres directions se présentent pour la recherche expérimentale dans ces champs intenses : par exemple leur action sur l'absorption, l'émission ou la diffusion de la lumière, l'effet Zeeman, l'effet Faraday et bien d'autres. Nos travaux antérieurs ont montré que pour ces recherches aussi on peut se contenter de champs de courte durée puisque, par exemple, l'effet Zeeman devient assez grand pour permettre l'emploi d'un système optique très lumineux. Avec une source de lumière assez intense on peut certainement réduire la durée de pose à $1/100^{\text{e}}$ de seconde.

D'autres aspects des recherches magnétiques, comme la déviation des rayons α ou des rayons β , présentent aussi un intérêt considérable, et il est remarquable que la méthode des champs intenses et momentanés puisse s'adapter beaucoup plus facilement qu'on ne l'aurait cru tout d'abord à une grande variété de recherches expérimentales.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. KAPITZA.

LE DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

M. COTTON. — On pourrait dans l'application de la méthode très ingénieuse de Kapitza contrôler les valeurs de champ (qui peut être modifié si la bobine subit des déformations) par une méthode optique. On enregistrerait sur un oscillogramme les valeurs instantanées de la rotation magnétique de Faraday produite par le passage d'un faisceau lumineux à travers une petite cuve renfermant un liquide transparent et placée dans la bobine.

M. KAPITZA. — A mon avis, le champ doit être mesuré plutôt par une méthode directe, telle que la méthode d'induction que j'ai utilisée : une bobine connectée à un galvanomètre balistique permet de mesurer le champ, qui est proportionnel au courant à 1 pour 100 près. La méthode proposée par M. Cotton serait intéressante s'il fallait atteindre une précision de 1 pour 1000.

M. COTTON. — Avec un champ de 300 000 gauss et du sulfure de carbone les rotations magnétiques sont de l'ordre de grandeur des rotations naturelles du quartz et il y a des liquides (des solutions d'iodures) pour lesquels la constante de Verdet est plus élevée. On pourrait donc, avec des épaisseurs de l'ordre du millimètre, obtenir des rotations d'un angle droit pour la valeur du champ correspondant au palier de la courbe représentant les valeurs du champ en fonction du courant. Si ce résultat est obtenu le faisceau lumineux passerait alors librement à travers l'ensemble formé par deux nicols à l'extinction et la cuve renfermant le liquide, tandis qu'il serait affaibli pour les champs donnant aux vibrations lumineuses sortant de la cuve un azimut différent. En faisant (à l'aide de réflexions successives) traverser *plusieurs fois* l'ensemble de la cuve et des nicols par le faisceau, cet affaiblissement deviendrait extrêmement marqué (on aurait le même

gain que dans la méthode des *rayons restants* de Rubens) : on peut donc ainsi théoriquement réaliser un « obturateur » qui ne laisserait pratiquement passer le faisceau lumineux que lorsque le champ a exactement la valeur choisie.

Des photographies d'un phénomène où intervient le champ pourraient alors être faites, en toute sécurité, en ajoutant les effets d'une série de *poses successives*.

M. KRAMERS demande des détails sur le dispositif employé par M. Kapitza pour observer l'effet Zeeman.

M. KAPITZA. — J'ai mesuré avec M. Skinner l'effet Zeeman pour un grand nombre de raies en employant notre ancien dispositif, où une batterie d'accumulateurs fournissait le courant et l'intensité maxima du champ était d'environ 120 kilogauss. Nous avons constaté que la décomposition de quelques-unes des raies du mercure et du zinc n'augmente pas linéairement avec le champ; elle est plus grande de 10 pour 100 environ dans les champs intenses.

M^{me} CURIE. — Y a-t-il des expériences récentes sur la déviation des rayons α ?

M. KAPITZA. — Non, mais avec notre appareil l'enroulement des rayons α pourra se faire dans un rayon d'un demi-centimètre.

MESURES MAGNÉTIQUES.

M. GERLACH. — Il serait intéressant, en rapport avec les travaux de Weiss, de faire des mesures sur Ni et Fe aux hautes températures.

M. KAPITZA. — De nouvelles expériences sont projetées; la balance n'est prête que depuis deux mois.

M. VERSCHAFFELT. — N'y a-t-il pas de danger que dans votre balance il se forme un vide derrière la membrane, lorsque celle-ci est brusquement sollicitée à se déplacer ?

M. KAPITZA. — La pression atmosphérique s'y oppose. D'ailleurs, la symétrie des oscillations prouve qu'un pareil vide ne se produit pas.

M. GERLACH. — Y a-t-il des déviations à la loi du carré pour la magnétostriction du bismuth ?

M. KAPITZA. — A basse température il y a, en effet, des écarts à la loi quadratique.

M. BRILLOUIN. — M. Kapitza a-t-il observé les variations de longueur transversalement, dans une direction perpendiculaire au champ magnétique. Cette étude serait très intéressante, car suivant une théorie développée par E. Fromy (*Journ. de Phys.*, t. VII, 1926, p. 13), la différence des deux effets de magnétostriction longitudinale et transversale serait l'origine de la torsion de Wiedemann; il serait important de vérifier cette interprétation, fort satisfaisante *a priori*.

M. KAPITZA. — L'augmentation de longueur dans la direction du champ a été seule mesurée. Pour trouver le changement de dimension dans un sens perpendiculaire au champ, on pourrait mesurer la variation de volume et, connaissant la variation de longueur, en déduire le changement de largeur.

M. COTTON suggère que la méthode de Kapitza permettrait de photographier l'effet Paschen-Back sur les raies D du sodium en utilisant l'« obturateur » qu'il vient d'indiquer. En opérant sur les raies renversées, on aurait l'avantage que la source extérieure fournissant le spectre continu pourrait être choisie de très grand éclat.

M. KAPITZA. — Je me rends parfaitement compte de l'utilité qu'il y aurait à mesurer des spectres d'absorption, d'autant plus que cela peut se faire parfaitement par notre méthode. J'ai eu l'idée de placer dans la bobine un petit récipient où la vapeur métallique ne serait formée que pendant la courte durée de l'expérience au moyen d'une fusée qui partirait au moment voulu.

De cette façon, il serait sans doute possible de mesurer l'effet Zeeman dans les spectres d'absorption, même pour les métaux les plus volatils.

M. COTTON explique que dans l'expérience telle qu'il la proposait les vapeurs absorbantes de sodium s'obtiendraient en chauffant une cuve placée dans la bobine et renfermant un peu de sodium. Lorsque le champ serait établi, on pourrait constater en analysant la lumière blanche transmise par la cuve que les deux raies D renversées seraient remplacées par une raie unique. La cuve auxiliaire à polarisation rotatoire magnétique permettrait, ici encore, d'ajouter les effets de passages successifs de la décharge dans la bobine.

M. PICCARD demande s'il ne serait pas possible de photographier le spectre sur un film tournant synchroniquement avec le courant. On pourrait ainsi augmenter le temps de pose en faisant plusieurs épreuves sur un même cliché.

M. COTTON propose encore, dans cet ordre d'idées, une expérience un peu hardie : ce qui limite, dans la méthode de Kapitza, l'intensité des champs obtenus, ce sont les actions mécaniques d'origine électromagnétique; la bobine fait explosion lorsque le champ devient trop intense. Or, on pourrait imaginer — toujours en faisant des photographies du champ — qu'on utilise, *pendant l'explosion elle-même*, ce champ trop intense qui détruit la bobine. On prendrait évidemment les précautions nécessaires, notamment pour abriter l'opérateur lui-même des fragments de la bobine projetés vers l'extérieur.

LES CHANGEMENTS DE RÉSISTANCE.

M. DE HAAS. — On ne voit pas bien comment, dans les idées de M. Kapitza, la résistance résiduelle, indépendante de la température, est liée à la supraconductibilité.

On sait que d'après les théories de la conduction électrique la résistance décroît de façon continue jusqu'à 0 au zéro absolu.

On sait également que la résistance résiduelle qu'un métal présente à très basse température est intimement liée à la présence d'impuretés chimiques et physiques.

La pureté chimique peut évidemment être obtenue à un haut degré.

Il y a déjà assez longtemps que Kamerlingh Onnes a étudié sur l'or comment la résistance résiduelle dépend de l'état de pureté. Plus récemment, Meissner a poursuivi cette étude au moyen de monocristaux d'or très pur. Toujours on a trouvé une petite résistance résiduelle.

Au sujet de la question de savoir si un cristal idéalement pur tant au point de vue chimique que physique aurait encore une résistance résiduelle, je n'ai pas d'opinion.

Une toute autre question est celle de savoir si cela a quelque rapport avec la supraconductibilité de la façon indiquée par M. Kapitza. Ce qui est caractéristique de la supraconduction, ce n'est pas tant la disparition de cette résistance que la *façon brusque* dont elle disparaît.

Or, la résistance de l'étain et du mercure disparaît brusquement dans le domaine ordinaire de la courbe résistance-température, c'est-à-dire *avant* que la région de la résistance résiduelle indépendante de la température soit atteinte.

Cela n'est pas d'accord avec les considérations de M. Kapitza.

M. KAPITZA. — Si pour le mercure et l'étain la valeur seuil de la résistance de supraconduction n'est pas égale à la résistance résiduelle, cela tient, selon moi, au fait que la loi de Nernst-Kamerlingh Onnes sur l'indépendance de la résistance additionnelle de la température n'est vraie que pour des cristaux cubiques et ne s'applique pas au mercure ni à l'étain, qui n'ont pas un réseau cubique.

Une bonne illustration de la relation entre la résistance additionnelle et la température peut être tirée des expériences sur le cadmium que M. Sinelnikoff et moi nous avons faites. A la température de l'air liquide la différence entre les résistances d'un cristal troublé et d'un cristal non troublé correspond à 0,075 de la résistance à température ordinaire, alors que la résistance résiduelle du cristal troublé est à peu près 100 fois plus faible (0,001);

je suppose que pour le mercure il y a une variation semblable de la résistance additionnelle avec la température.

L'explication de ce phénomène est probablement celle-ci, que dans des cristaux non cubiques le coefficient de dilatation diffère suivant la direction par rapport à l'axe; cela produit des tensions dans les polycristaux ou les cristaux imparfaits et ces tensions varient avec la température. Cela rendrait compte de la variabilité de la résistance additionnelle.

M. DE HAAS. — Dans le cas du plomb aussi la résistance disparaît brusquement dans le domaine normal de la courbe température-résistance. Cependant le plomb appartient au système cubique, même à ces basses températures.

M. KAPITZA. — Un des caractères les plus importants du phénomène de la supraconductivité, c'est que jusqu'à présent on n'a constaté aucun autre changement de propriété physique se produisant dans la substance au moment de son passage de l'état non supraconducteur à l'état supraconducteur.

Je pense que l'on trouvera que le phénomène est localisé dans de petits domaines où les impuretés et les imperfections du cristal font sentir leur influence, car c'est là que la supraconductivité se produit. Si mon idée est exacte, nous pouvons nous attendre à ce que dans un cristal parfait et pur il n'y a pas de transition brusque à la supraconductivité.

Dans des expériences récentes Mc Lennan a observé qu'un alliage de plomb contenant 3 pour 100 d'arsenic passe graduellement à l'état supraconducteur. A première vue cela semble contredire ma manière de voir, puisque l'addition d'arsenic peut être considérée comme l'introduction d'une impureté; mais nous savons que parfois l'addition d'une substance peut avoir un effet de « purification ». Ainsi, par exemple, l'addition de 4 pour 100 de silicium au fer a un pareil effet, dont le mécanisme est celui-ci, que les atomes de silicium ne s'engagent pas dans le réseau de fer, mais absorbent toutes les traces d'impuretés, qui ne sauraient être éliminées par des méthodes chimiques. Le résultat en est que le fer donne de bien meilleurs cristaux et présente par conséquent beaucoup moins d'hystérèse. D'après moi, l'addition

d'arsenic au plomb agit de la même manière en améliorant la perfection du cristal; cela rendrait compte de l'absence de saut de supraconductibilité observé par Mc Lennan.

M. DE HAAS. — Les prévisions de M. Kapitza ne sont pas confirmées par l'expérience. J'ai toujours constaté, jusqu'ici, qu'en contaminant un métal pur en y introduisant un autre on peut rendre très continu le passage de l'état ordinaire à l'état supraconducteur. Par contre, la transition devient de plus en plus brusque à mesure que l'on purifie le métal davantage.

D'après moi l'état supraconducteur est une nouvelle phase de la matière. Il se forme au point de transition un réseau d'électrons qui est magnétiquement couplé, à ce que je pense, par le spin de l'électron de conduction. Le mouvement de ce réseau est indépendant du mouvement des noyaux des atomes.

La perturbation de l'état supraconducteur par un champ extérieur signifie une rupture des liaisons de la couche extérieure des atomes.

M. SOMMERFELD. — Dans mon travail de 1927 sur la conductibilité métallique, basé sur la statistique de Fermi, j'ai établi une formule pour la variation de la résistance sous l'influence du champ magnétique. Cette formule provenait d'un développement qui, sans nécessité aucune, avait été arrêté au premier terme : $\frac{\Delta R}{R} = BH^2$ (R, résistance spécifique). N. H. Frank (*Zeitschr. f. Phys.*, t. 64, 1930, p. 650) a repris ces mêmes calculs sans approximer, pour des champs quelconques. Il a montré qu'on obtient sans difficulté la formule complète

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{BH^2}{1 + CH^2} \quad \text{avec } C = \left(\frac{e l \lambda}{h}\right)^2$$

(l , libre parcours; λ , longueur d'onde de de Broglie pour la vitesse limite de Fermi). Cette théorie est très primitive, car elle néglige les conséquences du principe de Pauli dans les chocs, tout en introduisant ce principe dans la loi de répartition thermique (statistique de Fermi). Si l'on calcule à partir des chiffres de Kapitza les constantes B et C figurant dans cette formule, on

trouve un accord général avec la courbe expérimentale. On est conduit à penser que la loi linéaire de Kapitza n'est autre chose que la portion de notre courbe voisine de la tangente au point d'inflexion et que pour de plus grandes valeurs du champ la saturation doit se produire. Ceci revient à dire, en tenant compte de la valeur de C , que le rayon de courbure r de la trajectoire électronique est petit par rapport au libre parcours l (voir aussi PEIERLS, *Leipziger Vorträge*, 1930).

La constante C se déduit des courbes de Kapitza. Le B reste arbitraire, car la théorie élémentaire le donne bien trop faible; mais une théorie plus complète peut être développée (PEIERLS *Ann. d. Phys.*, 1931).

La valeur que l'on obtient ainsi pour B conduit aux difficultés que l'on sait; celle de C , par contre, se laisse contrôler par d'autres considérations théoriques. On doit avoir, en effet, $C = (\sigma R)^2$ (R , constante de Hall; σ , conductibilité spécifique). Cette relation est vérifiée par les résultats de Kapitza à un facteur de l'ordre 2 près pour les métaux du système cubique : Cu, Ag, Au, Al. Ce n'est que pour les métaux cristallisant hexagonalement (Zn, Cd, Bi) que le facteur est plus grand.

M. KAPITZA. — Les expériences faites avec la plupart des autres métaux cubiques importants, comme l'or, l'argent, etc., ne sont pas encore suffisamment précises pour établir qu'elles sont incontestablement en contradiction avec les calculs de Frank; j'espère obtenir bientôt des résultats meilleurs.

Pour les métaux non cubiques, comme le cadmium et le zinc, une tendance à la saturation est absolument exclue dans les limites de nos expériences actuelles.

M. HEISENBERG demande à M. Sommerfeld de quelle façon les constantes B et C de sa loi de résistance sont liées à la résistance dans les champs faibles et jusqu'à quel point elles sont confirmées par l'expérience,

M. SOMMERFELD. — On commence par déduire B des données

de Kapitza, notamment de β et H_A au moyen de la formule $B = \frac{\beta}{3 H_A}$.
La valeur de C découle ensuite des données de Kapitza relatives à 300 kilogauss, en employant l'expression théorique pour $\frac{\Delta R}{R}$.

Les données de Kapitza qui ont servi au calcul de B se rapportent à des champs faibles.

TROIS COMMUNICATIONS

PAR M. TH. DE DONDER.

I. — Interprétation de la constante h de Planck et du magnéton μ de Bohr au moyen de la Gravifique einsteinienne.

On sait que dans les seconds membres des équations générales de la relativité figurent les composantes du tenseur (1)

$$(1) \quad \mathfrak{T}_\alpha^\beta = \mathfrak{N} u_\alpha u^\beta + \mathfrak{X}_\alpha^\beta + \frac{\sqrt{-g}}{4} \varepsilon_\alpha^\beta H_{ij} H^{ij} + \sqrt{-g} H'_\alpha H_i^\beta,$$

où \mathfrak{N} est un facteur de densité massique, où u^α et u_α sont les composantes contravariantes et covariantes de la vitesse quadridimensionnelle, où $\mathfrak{X}_\alpha^\beta$ généralisent les tensions classiques de l'élasticité et où enfin H_{ij} sont les composantes des forces électrique et magnétique, satisfaisant aux équations maxwelliennes (2)

$$(2) \quad \frac{\partial \mathfrak{C}^{\alpha i}}{\partial x_i} = \sigma u^\alpha,$$

où σ est un facteur de densité électrique.

On sait, de plus, que pour trouver l'équation de continuité relative à la répartition massique et électromagnétique définie par le tenseur (1), il suffit d'écrire que $\mathfrak{T}_{\alpha,\beta}^\beta u^\alpha = 0$, ce qui donne (3)

$$(3) \quad \frac{\partial(\mathfrak{N} u^\alpha)}{\partial x_\alpha} + \mathfrak{X}_\alpha u^\alpha = 0,$$

(1) Th. DE DONDER, *Théorie des champs gravifiques (Mémoires des Sciences mathématiques*, fasc. XIV, Paris, Gauthier-Villars, 1926). (Voir éq. 142.)

(2) *Ibid.*, éq. (176).

(3) *Ibid.*, éq. (339).

où l'on a posé $\mathfrak{X}_\alpha = \mathfrak{X}_\alpha^{\beta}$. Cette équation généralise l'équation classique de continuité massique.

On tire également de (2) l'équation de continuité électrique généralisée; à savoir (1) :

$$(4) \quad \frac{d(\sigma u^\alpha)}{dx_\alpha} = 0.$$

En admettant que $\mathfrak{X}_\alpha u^\alpha = 0$, les équations (3) et (4) donnent immédiatement les invariants intégraux

$$(5) \quad \tau^{(m)} = \iiint \iiint \delta\tau^{(m)} = \iiint \iiint \mathfrak{X}_\alpha \delta x \delta y \delta z \delta t,$$

$$(6) \quad \tau^{(e)} = \iiint \iiint \delta\tau^{(e)} = \iiint \iiint \sigma \delta x \delta y \delta z \delta t,$$

satisfaisant aux conditions

$$(7) \quad \frac{d\tau^{(m)}}{ds} = 0, \quad \frac{d\tau^{(e)}}{ds} = 0.$$

Nous montrons dans cette Note qu'il est possible, grâce à ces deux invariants, de donner l'interprétation physique de la constante universelle h de Planck et du magnéton μ de Bohr. De plus, la constante gravitationnelle f de Newton peut être interprétée au moyen de la courbure totale de l'électron.

1. *La constante h de Planck et le magnéton μ de Bohr.* — Je dis que la constante h de Planck peut être définie par

$$(8) \quad h = \frac{1}{c} \int_{\text{électron-période}} \mathfrak{X}_\alpha \delta x \delta y \delta z \delta t$$

et le magnéton μ de Bohr, par

$$(9) \quad \mu = \frac{1}{4\pi} \int_{\text{électron-période}} \sigma \delta x \delta y \delta z \delta t.$$

Pour effectuer les intégrations indiquées en (8) et (9) nous divisons l'électron-période en un nombre N infiniment grand

(1) *Ibid.*, éq. (183).

de parties désignées respectivement par

$$(10) \quad (\delta\tau^{(m)})_i, \quad (\delta\tau^{(e)})_i \quad (i = 1, \dots, N),$$

suivant qu'il s'agit de l'intégration (8) ou de l'intégration (9). A chacun de ces éléments (10), nous *fixons* un spectateur S_i mesurant une période T_i^* . Les mesures de celui-ci donneront respectivement pour les éléments (10)

$$(11) \quad \frac{1}{c} (\delta\tau^{(m)})_i \equiv T_i^* c^2 \delta m^*, \quad \frac{1}{c} (\delta\tau^{(e)})_i \equiv T_i^* \delta e^*,$$

où les astérisques servent à rappeler que le spectateur S_i est *fixe* par rapport aux grandeurs physiques mesurées par lui.

En effectuant les intégrations qui figurent dans (8) et (9), on aura enfin

$$(12) \quad \boxed{h \equiv m^* c^2 \cdot T^*} \quad \text{et} \quad \boxed{\mu = \frac{c}{4\pi} e^* \cdot T^*}$$

où T^* , moyenne de T_i^* , sera appelé *la période* (moyenne) de l'onde de de Broglie attachée à l'électron au repos, ou, plus simplement, *la période de l'électron* (au repos). On sait que m^* et e^* sont respectivement la masse et la charge de l'électron (au repos).

Utilisons la variance de la masse m en mouvement; à savoir :

$$(13) \quad V m = c m^*;$$

on aura de même

$$(14) \quad h = m c^2 \cdot T$$

en posant

$$(15) \quad \boxed{cT = VT^*}.$$

Cette formule est identique à celle de de Broglie donnant la période de l'onde associée à un électron en mouvement.

Ayant situé h et μ dans la Gravifique einsteinienne, nous en déduisons immédiatement leur *invariance* par rapport à *tout changement de variables* x, y, z et t . D'autre part, h et μ sont des *invariants quel que soit le mouvement de l'électron*. Cette dernière invariance résulte de (7).

Remarquons aussi que le rapport

$$(16) \quad \frac{h}{\mu} = \frac{4\pi}{c} \frac{m^* c^2}{e^*}$$

jouit des mêmes propriétés d'invariance.

2. *La constante gravitationnelle de Newton et de Gauss.* — On a ⁽¹⁾

$$(17) \quad \mathcal{H} = \mathcal{G} - \mathcal{E} \quad \text{et} \quad \mathcal{G} = -bC.$$

Substituons dans (8), et supposons, pour plus de simplicité, que \mathcal{E} soit nul; alors on aura

$$(18) \quad h = -\frac{b}{c} \int_{\text{électron-période}} C \delta x \delta y \delta z \delta t.$$

En intégrant comme dans le paragraphe précédent, on trouvera

$$(19) \quad \boxed{fh = c^2 \Sigma^* T^*}$$

où l'on a introduit la *constante gravitationnelle f de Newton et de Gauss*, grâce à ⁽²⁾

$$(20) \quad f = -\frac{c^4}{8\pi b} = 6,75 \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2 \text{-gr}}.$$

D'autre part, on a posé

$$(21) \quad \Sigma^* = \frac{c}{8\pi} \int_{\text{électron}} C \delta x \delta y \delta z.$$

Rapprochons (19) de (12); d'où

$$(22) \quad \boxed{f = \frac{\Sigma^*}{m^*}}.$$

On en déduit que

$$(23) \quad \Sigma^* = 6 \cdot 10^{-32} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}.$$

⁽¹⁾ Th. DE DONDER, *Théorie des champs gravifiques* (loc. cit.), éq. (17) et (335).

⁽²⁾ Voir nos *Applications de la Gravifique einsteinienne* (Mémorial des Sciences mathématiques, fasc. XLIII, Paris, Gauthier-Villars, 1930).

Rappelons que

$$(24) \quad h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg-sec}; \quad T^* = \frac{1}{1,23} \cdot 10^{-20} \text{ sec.}$$

II. — Électromagnétostriktion.

1. *Champ gravifique massique et électromagnétique.* — Les équations fondamentales du champ gravifique massique et électromagnétique sont données par

$$(1) \quad \frac{\delta(\mathcal{M}\varepsilon + \mathcal{M})}{\delta g^{\alpha\beta}} = 0,$$

où l'on a posé

$$(2) \quad \mathcal{M}\varepsilon = (a + bC)\sqrt{-g},$$

ainsi que

$$(3) \quad \mathcal{M} = -\mathcal{C} u^\alpha u_\alpha + \mathcal{M}_*^{(m)} + \mathcal{M}_*^{(m,e)} + \mathcal{M}_*^{(e)}.$$

\mathcal{M} est un facteur tensoriel massique, $\mathcal{M}_*^{(m)}$, $\mathcal{M}_*^{(m,e)}$, $\mathcal{M}_*^{(e)}$ représentent respectivement les fonctions caractéristiques des phénomènes massiques, massiques-électromagnétiques et purement électromagnétiques. Posons

$$(4) \quad \mathfrak{V}_{\alpha\beta}^\varepsilon = \frac{\delta \mathcal{M}\varepsilon}{\delta g^{\alpha\beta}},$$

$$(5) \quad \mathfrak{V}_{\alpha\beta} = -\frac{\delta \mathcal{M}}{\delta g^{\alpha\beta}},$$

ainsi que

$$(6) \quad \mathfrak{V}_{\alpha\beta}^{(m)} = -\frac{\delta \mathcal{M}_*^{(m)}}{\delta g^{\alpha\beta}},$$

$$(7) \quad \mathfrak{V}_{\alpha\beta}^{(m,e)} = -\frac{\delta \mathcal{M}_*^{(m,e)}}{\delta g^{\alpha\beta}},$$

$$(8) \quad \mathfrak{V}_{\alpha\beta}^{(e)} = -\frac{\delta \mathcal{M}_*^{(e)}}{\delta g^{\alpha\beta}}.$$

En vertu de (3), (5), (6), (7) et (8), nous avons

$$(9) \quad \mathfrak{V}_{\alpha\beta} = \mathcal{C} u_\alpha u_\beta + \mathfrak{V}_{\alpha\beta}^{(m)} + \mathfrak{V}_{\alpha\beta}^{(m,e)} + \mathfrak{V}_{\alpha\beta}^{(e)}.$$

2. *Hystérèse électromagnétique.* — Par définition, l'*hystérèse électromagnétique* est le quadrivecteur

$$(10) \quad \mathcal{H}_\alpha^{(e)} \equiv -\mathcal{F}_\alpha^{(e)} + \mathcal{L}_\alpha,$$

où

$$(11) \quad \mathcal{F}_\alpha^{(e)} \equiv \mathfrak{F}_{\alpha,\beta}^{\beta(e)},$$

$$(12) \quad \mathcal{L}_\alpha \equiv [\mathcal{H}\bar{\mathcal{C}}_\alpha^\beta C\beta - \mathcal{H}\bar{\mathcal{C}}^{\alpha\beta} C_\alpha^\beta].$$

3. *Équation de continuité.* — Cette équation s'écrit

$$(13) \quad \frac{\partial(\mathcal{H}u^\alpha)}{\partial x^\alpha} + (\mathfrak{F}_{\alpha,\beta}^{\beta(m)} + \mathfrak{F}_{\alpha,\beta}^{\beta(m,e)} + \mathcal{F}_\alpha^{(e)})u^\alpha = 0.$$

Définissons $\mathcal{H}^{(m)}$, $\mathcal{H}^{(m,e)}$, et $\mathcal{H}^{(e)}$ grâce à

$$(14) \quad \mathfrak{F}_{\alpha,\beta}^{\beta(m)} u^\alpha \equiv \frac{\partial(\mathfrak{F}_\alpha^{\beta(m)} u^\alpha)}{\partial x^\beta} + \mathcal{H}^{(m)},$$

$$(15) \quad \mathfrak{F}_{\alpha,\beta}^{\beta(m,e)} u^\alpha \equiv \frac{\partial(\mathfrak{F}_\alpha^{\beta(m,e)} u^\alpha)}{\partial x^\beta} + \mathcal{H}^{(m,e)},$$

$$(16) \quad \mathfrak{F}_{\alpha,\beta}^{\beta(e)} u^\alpha \equiv \frac{\partial(\mathfrak{F}_\alpha^{\beta(e)} u^\alpha)}{\partial x^\beta} + \mathcal{H}^{(e)}.$$

Nous dirons que $\mathcal{H}^{(m,e)}$ défini par (15) est la *puissance de la striction*.

4. *Principe fondamental de l'électromagnétostriction.* — Ce principe consiste à égaliser la *puissance de striction* à la *puissance d'hystérèse*; d'où

$$(17) \quad \boxed{\mathcal{H}^{(m,e)} = \mathcal{H}^{(e)} u^\alpha.}$$

Calcul de $\mathcal{H}^{(m,e)}$ en fonction des déformations :

$$(18) \quad \mathcal{H}^{(m,e)} = \mathfrak{F}_{\alpha,\beta}^{\beta(m,e)} u^\alpha - \frac{\partial(\mathfrak{F}_\alpha^{\beta(m,e)} u^\alpha)}{\partial x^\beta}$$

ou, tous calculs faits,

$$(19) \quad \mathcal{H}^{(m,e)} = -\frac{1}{2} \mathfrak{F}_{\alpha\beta}^{\beta(m,e)} \left(\frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial x_\gamma} u^\gamma + g_{\alpha\gamma} \frac{\partial u^\gamma}{\partial x_\beta} + g_{\beta\gamma} \frac{\partial u^\gamma}{\partial x_\alpha} \right).$$

Les quantités entre parenthèses ne sont autres que les compo-

santes $e_{\alpha\beta}$ de la déformation; nous avons donc

$$(20) \quad \mathcal{J}C^{(m,e)} = -\frac{1}{2} \mathfrak{E}_{(m,e)}^{\alpha\beta} e_{\alpha\beta}$$

où

$$(21) \quad e_{\alpha\beta} = u_{\alpha,\beta} + u_{\beta,\alpha}.$$

5. *Thermodynamique relativiste.* — Nous écrivons le *premier principe* sous la forme

$$(22) \quad \frac{d}{ds} (\mathfrak{U} \delta(x_1, \dots, x_4)) = \mathfrak{Q} \delta(x_1, \dots, x_4) - \mathcal{J}C \delta(x_1, \dots, x_4)$$

ou sous la forme équivalente

$$(23) \quad \sum_{\alpha} \frac{\partial (\mathfrak{U} u^{\alpha})}{\partial x^{\alpha}} = \mathfrak{Q} - \mathcal{J}C.$$

Le *second principe* s'écrit

$$(24) \quad \frac{d}{ds} [\mathfrak{S} \delta(x^1, \dots, x^4)] = \frac{\mathfrak{Q} + \mathfrak{Q}^*}{T^*} \delta(x^1, \dots, x^4)$$

ou

$$(25) \quad \frac{\partial (\mathfrak{S} u^{\alpha})}{\partial x^{\alpha}} = \frac{\mathfrak{Q} + \mathfrak{Q}^*}{T^*}.$$

Posons

$$(26) \quad \mathfrak{U} \equiv \mathfrak{U}^{(m)} + \mathfrak{U}^{(m,e)} + \mathfrak{U}^{(e)}$$

et admettons que

$$(27) \quad \mathfrak{U}^{(e)} \equiv \mathfrak{E}_{\alpha\beta}^{(e)} u^{\alpha} u^{\beta}.$$

En combinant les deux principes (22) et (24), nous obtenons, grâce à (17),

$$(28) \quad \frac{d}{ds} [\mathfrak{U} \delta(x^1, \dots, x^4)] - T^* \frac{d}{ds} [\mathfrak{S} \delta(x^1, \dots, x^4)] \\ = -(\mathcal{J}C^{(m)} + \mathcal{J}C_{\alpha}^{(e)} u^{\alpha} + \mathcal{J}C^{(e)}) \delta(x^1, \dots, x^4) - \mathfrak{Q}^* \delta(x^1, \dots, x^4).$$

III. — Généralisation de l'équation de Dirac.

Cette généralisation consiste à étendre l'équation de Dirac au cas de *deux électrons*. Pour cela, nous introduisons des formes invariantes à huit unités complexes, dépendant de huit variables réelles $x^1, \dots, x^4, x^5, \dots, x^8$. Dans le système minkowskien considéré ici, les quatre premières variables x^1, \dots, x^4 se rapportent au premier électron, les quatre dernières x^5, \dots, x^8 au second électron.

1. Considérons ⁽¹⁾ les huit unités hypercomplexes e^α ($\alpha = 1, 2, \dots, 8$) et considérons-les comme contravariantes par rapport à un changement quelconque des variables réelles x^1, \dots, x^8 ; écrivons ce changement de variables comme suit :

$$(1) \quad x^\alpha = x^\alpha(\tilde{x}^1, \dots, \tilde{x}^8);$$

on aura donc

$$(2) \quad e^\alpha = \sum \frac{\partial x^\alpha}{\partial \tilde{x}^\beta} \tilde{e}^\beta.$$

Pour fixer les idées, nous supposons que les \tilde{e}^β ($\beta = 1, \dots, 8$) sont des constantes : nous dirons que les \tilde{x}^β sont les variables initiales et que les \tilde{e}^β sont les unités complexes initiales. Il en résulte que les e^α sont des fonctions linéaires des constantes $\tilde{e}^1, \dots, \tilde{e}^8$ et dépendent des x^1, \dots, x^8 par l'intermédiaire des dérivées partielles des fonctions (1) exprimant le changement de variables.

Considérons en outre, les huit fonctions covariantes réelles H_α des huit variables x^1, \dots, x^8 .

Écrivons l'équation hypercomplexe invariante ⁽²⁾

$$(3) \quad \boxed{\sum_\alpha \sum_\beta \frac{\partial}{\partial x^\alpha} (H_\beta \mathcal{D} \tilde{e}^\beta e^\alpha) = k \sum_\alpha H_\alpha e^\alpha + k' \sum_\alpha H_\alpha e^\alpha \sum_\beta \Lambda_\beta e^\beta}$$

($\alpha, \beta = 1, \dots, 8$),

⁽¹⁾ Voir à ce sujet Th. DE DONDER, *Bull. Ac. Roy. Belg., Cl. des Sc.*, 5^e série, t. XVI, n^o 10, 11 octobre 1930.

⁽²⁾ Th. DE DONDER, *Bull. Ac. Roy. Belg., Cl. des Sc.*, 5^e série, t. XVI, 8 novembre 1930.

où \mathcal{M} est un multiplicateur dont la valeur initiale vaut 1; où ε^α sont les *dualistiques* des e^α ; de même \mathbf{H}_α sont les *dualistiques* des H_α . Les A_β sont les potentiels électromagnétiques attachés aux deux électrons.

On obtiendra une *généralisation des équations de Dirac* en identifiant les deux membres de (3), c'est-à-dire en égalant respectivement les coefficients des huit unités complexes.

Remarquons encore que les valeurs initiales des ε^α sont liées aux valeurs initiales des e^α par les relations

$$(4) \quad \begin{cases} \varepsilon^1 = e^6, & \varepsilon^5 = -e^2, \\ \varepsilon^2 = -e^5, & \varepsilon^6 = e^1, \\ \varepsilon^3 = -e^4, & \varepsilon^7 = -e^8, \\ \varepsilon^4 = -e^3, & \varepsilon^8 = -e^7. \end{cases}$$

De même, les valeurs initiales des \mathbf{H}^α sont liées aux valeurs initiales des H^α par les relations

$$(5) \quad \begin{cases} \mathbf{H}_1 = H_1, & \mathbf{H}_5 = -H_5, \\ \mathbf{H}_2 = H_2, & \mathbf{H}_6 = -H_6, \\ \mathbf{H}_3 = H_3, & \mathbf{H}_7 = -H_7, \\ \mathbf{H}_4 = -H_4, & \mathbf{H}_8 = H_8. \end{cases}$$

Enfin, on posera

$$(6) \quad k = \frac{2\pi mc}{h}, \quad k' = \frac{2\pi e}{hc}.$$

2. *Équations de Dirac.* — Pour déduire de (3) les équations de Dirac classiques ⁽¹⁾, il suffit : 1° de supposer que les H_α ($\alpha = 1, 2, \dots, 8$) ne dépendent que de x^1, \dots, x^4 ; 2° de poser $A_1 = A_2 = A_3 = A_4 = 0$.

Pour écrire les équations de Dirac sous leur forme ordinaire, il suffira d'exprimer les H_α en fonction des potentiels photoniques de la façon suivante :

$$(7) \quad \begin{cases} H_1 = P_x, & H_5 = Q_x, \\ H_2 = P_y, & H_6 = Q_y, \\ H_3 = P_z, & H_7 = Q_z, \\ H_4 = P_t, & H_8 = Q_t. \end{cases}$$

⁽¹⁾ On pourra, par exemple, lire ces équations de Dirac dans mes conférences données à l'Institut Henri Poincaré (*Annales de l'Institut Henri-Poincaré*, t. I, fasc. 2, 1930).

et il suffira, enfin, de poser pour les fonctions ou *potentiels de Dirac*,

$$(8) \quad \begin{cases} \psi_1 = P_z + iQ_t = H_3 + iH_5, \\ \psi_2 = P_x + iP_y = H_1 + iH_2, \\ \psi_3 = -P_t - iQ_z = -H_4 - iH_7, \\ \psi_4 = Q_y - iQ_x = H_6 - iH_8. \end{cases}$$

3. Équations de Dirac étendues au cas de deux électrons. —

Proposons-nous d'écrire les huit équations résultant de (3), sous forme explicite (1). Pour cela, considérons les identités où, pour simplifier l'écriture, nous avons omis d'écrire les suffixes *zéro*,

$$(9) \quad \begin{aligned} -e^8 e^1 = -e^3 e^2 = e^2 e^3 = -e^5 e^4 = -e^4 e^5 = e^7 e^6 = -e^6 e^7 = -e^1 e^8 \\ = \varepsilon^7 e^1 = \varepsilon^4 e^2 = -\varepsilon^5 e^3 = \varepsilon^2 e^4 = \varepsilon^3 e^5 = -\varepsilon^8 e^6 = -\varepsilon^1 e^7 = -\varepsilon^6 e^8, \end{aligned}$$

qui résultent des valeurs suivantes de e^x :

$$(10) \quad \begin{cases} e^1 = j_1, & e^5 = j_1 i = ij_1, \\ e^2 = j_2, & e^6 = j_2 i = ij_2, \\ e^3 = j_3, & e^7 = j_3 i = ij_3, \\ e^4 = j_4 = i, & e^8 = j_4 i = ij_4. \end{cases}$$

Posons

$$(11) \quad \begin{cases} x_1 = x_1, & x_5 = x_2, \\ x_2 = y_1, & x_6 = y_2, \\ x_3 = \bar{x}_1, & x_7 = \bar{x}_2, \\ x_4 = ct_1, & x_8 = ct_2 \end{cases}$$

et

$$(11') \quad \begin{cases} \Lambda_1 = -\Lambda_{x_1}, & \Lambda_5 = \Lambda_{x_1}, \\ \Lambda_2 = -\Lambda_{y_1}, & \Lambda_6 = \Lambda_{y_1}, \\ \Lambda_3 = -\Lambda_{\bar{x}_1}, & \Lambda_7 = \Lambda_{\bar{x}_1}, \\ \Lambda_4 = V_1, & \Lambda_8 = -V_1 \end{cases}$$

Introduisons les opérateurs :

$$(12) \quad \begin{cases} p_1 = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{e}{c} \Lambda_{x_1}, & p_5 = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_2} + \frac{e}{c} \Lambda_{x_2}, \\ p_2 = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y_1} + \frac{e}{c} \Lambda_{y_1}, & p_6 = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y_2} + \frac{e}{c} \Lambda_{y_2}, \\ p_3 = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \bar{x}_1} + \frac{e}{c} \Lambda_{\bar{x}_1}, & p_7 = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \bar{x}_2} + \frac{e}{c} \Lambda_{\bar{x}_2}, \\ p_4 = -\frac{h}{2\pi i} \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t_1} + \frac{e}{c} V_1, & p_8 = -\frac{h}{2\pi i} \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t_2} + \frac{e}{c} V_2. \end{cases}$$

(1) Ces calculs ont été effectués par Jules Géhéniau (voir *Bull. Ac. Roy. Belg., Cl. des Sc.*, 5^e série, t. XVI, n^o 12, 6 décembre 1930, p. 1442-1445).

Les huit équations résultant de (3) s'écriront donc, grâce à (8), sous la forme des quatre équations imaginaires suivantes :

$$(13) \begin{cases} p_4 \psi_1 + (p_1 - ip_2) \psi_4 + p_3 \psi_3 - i[p_8 \psi_3 + (p_2 - ip_6) \psi_2 + p_7 \psi_1] = -mc \psi_1, \\ p_4 \psi_2 + (p_1 + ip_2) \psi_3 - p_3 \psi_4 - i[p_8 \psi_4 + (p_5 + ip_6) \psi_1 - p_7 \psi_2] = -mc \psi_2, \\ p_4 \psi_3 + (p_1 - ip_2) \psi_2 + p_3 \psi_1 - i[p_8 \psi_1 + (p_5 - ip_6) \psi_4 + p_7 \psi_3] = mc \psi_3, \\ p_4 \psi_4 + (p_1 + ip_2) \psi_1 - p_3 \psi_2 - i[p_8 \psi_2 + (p_5 + ip_6) \psi_3 - p_7 \psi_4] = mc \psi_4. \end{cases}$$

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
Sixième Conseil de Physique	v
Allocution de M. le professeur LANGEVIN , Président	vii
A. SOMMERFELD . — Magnétisme et spectroscopie	1
Discussion	40
J.-H. VAN VLECK . — Sur les susceptibilités des ions samarium et europium ..	55
E. FERMI . — Sur les moments magnétiques des noyaux	65
Discussion	74
B. CABREBA . — L'étude expérimentale du magnétisme : le magnéton	81
Discussion	161
W. PAULI . — Les théories quantiques du magnétisme : l'électron magnétique ..	175
Discussion	239
Pierre WEISS . — Le problème de l'équation d'état des ferromagnétiques ...	281
Pierre WEISS . — Sur l'anomalie de volume des ferromagnétiques	325
Pierre WEISS . — Les phénomènes gyromagnétiques	347
Discussion	359
J. DORFMAN . — Sur les substances supradielectriques	381
Discussion	386
A. COTTON . — Champs magnétiques constants	389
M^{me} CURIE . — Complément au Rapport de M. Cotton	436
Discussion	440
P. KAPITZA . — Recherches expérimentales dans les champs magnétiques intenses	445
Discussion	466
Th. DE DONDER . — Trois communications	475



GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

Imprimeurs-Éditeurs

55, Quai des Grands-Augustins, PARIS (6^e)

Tél. : DANTON 05-11 et 05-12.

R.C. Seine 22520

Envoi dans toute la France et l'Union postale contre mandat-poste ou valeur sur Paris
Frais de port en sus (Chèques postaux : Paris 29.328).

INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

La Structure de la Matière

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

DU CONSEIL DE PHYSIQUE

tenu à Bruxelles, du 27 au 31 octobre 1913

SOUS LES AUSPICES DE L'INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

publiés par la Commission administrative et un des Secrétaires du Conseil



Un volume in-8 (15-16), de xiv-328 pages, avec figures..... 40 fr.

INSTITUT SOLVAY.



GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

Imprimeurs-Éditeurs

55, Quai des Grands-Augustins, PARIS (6^e)

Tél. : DANTON 05-11 et 05-12.

R.C. Seine 33330

Envoi dans toute la France et l'Union postale contre mandat-poste ou valeur sur Paris
Frais de port en sus (Chèques postaux : Paris 29.323).

INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

Atomes et Électrons

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

DU CONSEIL DE PHYSIQUE

tenu à Bruxelles du 1^{er} au 6 avril 1921, sous les auspices de l'Institut International de
Physique Solvay

publiés par la Commission administrative de l'Institut, et MM. les Secrétaires du Conseil.

Un volume in-8 (25-16) de 274 pages, avec figures..... (Épuisé)



Conductibilité électrique des métaux et Problèmes connexes

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

DU QUATRIÈME CONSEIL DE PHYSIQUE

tenu à Bruxelles du 24 au 29 avril 1924, sous les auspices de l'Institut International
de Physique Solvay, publiés par la Commission administrative de l'Institut.

Un volume in-8 (25-16) de viii-361 pages, avec figures..... 50 fr.



GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

Imprimeurs-Éditeurs

55, Quai des Grands-Augustins, PARIS (6^e)

Tél. : DANTON 05-11 et 05-12.

R.C. Seine 32520

Envoi dans toute la France et l'Union postale contre mandat-poste ou valeur sur Paris
Frais de port en sus (Chèques postaux : Paris 20.323).

INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

Électrons et Photons

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

DU CINQUIÈME CONSEIL DE PHYSIQUE

tenu à Bruxelles, du 24 au 29 octobre 1927

SOUS LES AUSPICES DE L'INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY

publiés par la Commission administrative de l'Institut.



Un volume in-8 (25-16), de VIII-292 pages, avec figures..... 60 fr.

Tous les Travaux de Typographie
scientifique et commerciale

CATALOGUES INDUSTRIELS
✻ ÉDITIONS D'ART ✻

Gauthier-Villars et C^{ie}

55, Quai des Grands-Augustins — PARIS (6^e)

R. C. Seine 22520

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
DU BUREAU DES LONGITUDES
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
DE L'OBSERVATOIRE DE PARIS

Tous les Travaux de Photogravure
trait, simili, couleur

REPRODUCTION D'OUVRAGES ANCIENS
PAR PROCÉDÉ SPÉCIAL

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS et C^{ie}

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, PARIS (6^e)

Envoi dans toute l'Union postale contre mandat-poste ou valeur sur Paris.
Frais de port en sus (Chèques postaux : Paris 39323) R. C. Seine 99506.

- BROGLIE (Louis de)**, Docteur ès sciences. — Ondes et mouvements (*Collection de Physique mathématique*, Directeurs : MM. BOREL et BRILLOUIN, Membres de l'Institut, fasc. 1). Un volume in-8° (25 × 16) de 133 pages..... 35 fr.
- Mécanique ondulatoire. In-8° (25 × 16) de 56 pages (*Mémorial des Sciences physiques*, fascicule 1)..... 15 fr.
- BROGLIE (Maurice et Louis de)**. — Introduction à la Physique des rayons X et des rayons gamma. Un volume in-8° raisin (25 × 16) de 201 pages, avec 27 figures dans le texte et 11 planches hors texte..... 50 fr.
- COURTINES (Marcel)**. — Où en est la Physique. Préface de M. LANGEVIN, Professeur au Collège de France (*Collection des Mises au Point*). Un volume in-8° de 312 pages, avec figures; 2^e édition..... 25 fr.
- HAAS (Arthur)**, Professeur de Physique à l'Université de Vienne. — La Mécanique ondulatoire et les nouvelles théories quantiques, traduit de l'allemand, par A. BOGROS, Professeur de Physique au Lycée d'Orléans, et F. ESCLANGON, Agrégé préparateur à l'École Normale supérieure. Un vol. in-8° (18,5 × 13,5) de 198 p. 30 fr.
- HAAS (Arthur)**, Professeur de Physique à l'Université de Vienne. — Quanta et Chimie. (Traduit de l'allemand par Jeanne PERENOT, Ancienne élève de l'École Normale supérieure de Sèvres, et E. ESCLANGON, Agrégé préparateur à l'École Normale supérieure. Un volume in-8° (19 × 13) de 70 pages..... 15 fr.
- HEISENBERG (W.)**, Professeur de Physique théorique à l'Université de Leipzig. — Les Principes physiques de la Théorie des Quanta. Traduit de l'allemand par MM. B. CHAMPION et E. HOCHARD, Agrégés Préparateurs à l'École Normale supérieure. Préface de M. Louis de BROGLIE (*Prix Nobel*). Un volume in-8° raisin (25 × 16) de 126 pages..... 40 fr.
- LANGEVIN (P.) et BROGLIE (M. de)**. — La Théorie du Rayonnement et les Quanta. *Rapports et discussions de la réunion tenue à Bruxelles du 30 octobre au 3 novembre 1911*, sous les auspices de E. SOLVAY. In-8° (25 × 16) de vi-461 pages, avec 21 fig. 40 fr.

23607-32. Paris. — Imp. Gauthier-Villars et C^{ie}, 55, quai des Grands-Augustins.