

Sur la dégénérescence du paramagnétisme aux températures élevées

Autor(en): **Schidlof, A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **1 (1928)**

Heft IX

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-109189>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Sur la dégénérescence du paramagnétisme aux températures élevées

par A. Schidlof, Genève.

(15. X. 28.)

Sommaire: En partant d'une hypothèse simple sur le mouvement des électrons paramagnétiques, et en y appliquant le principe de la dégénérescence quantique, on obtient une théorie interprétant d'une façon satisfaisante les lois expérimentales du paramagnétisme aux températures élevées jusqu'au voisinage de la température d'apparition des phénomènes ferromagnétiques (point de Curie).

On arrive ainsi à l'interprétation du théorème des états magnétiques correspondants (chapitre VII) et de la loi de Curie-Weiss (chapitre VIII), ainsi qu'à la définition quantique du point de Curie (chapitre IX). Au point de Curie la susceptibilité paramagnétique est nulle. Le ferromagnétisme qui se manifeste à des températures inférieures au point de Curie reste en dehors des limites de validité des présentes considérations (chapitre X).

En calculant, selon cette théorie, les rayons des trajectoires électroniques, on trouve des valeurs admissibles.

I. Introduction.

Cette étude est une première tentative, ayant pour but de comprendre le phénomène du paramagnétisme du point de vue de la théorie des quanta. Pour y arriver, nous avons entrepris des recherches sur la dégénérescence de certains degrés de liberté intérieurs des atomes, aux températures élevées.

A quelques égards, nos considérations se rapprochent des recherches, déjà anciennes, de OOSTERHUIS¹⁾, de KEESOM²⁾, et d'autres qui ne pouvaient pas aboutir au résultat visé, parce que le paramagnétisme n'est certainement pas en relation avec la rotation des atomes dans leur ensemble. Les éclaircissements récents des idées théoriques sur la constitution des atomes suggèrent actuellement l'idée d'examiner ce qui se passe dans les couches d'électrons périphériques de l'atome paramagnétique.

¹⁾ E. OOSTERHUIS, Comm. phys. Labor. Leiden, Suppl. No. 31; Versl. Amst. Akad., Juni 1913, p. 217.

²⁾ W. H. KEESOM, Comm. phys. Labor. Leiden, Suppl. No. 32a et 32b; Versl. Amst. Akad., 1913, p. 476 et 490. Voir aussi MARX, Handbuch der Radiologie. Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften, Artikel P. DEBYE 1925, p. 597 à 790.

En ce qui concerne l'étude de la dégénérescence, nous nous servons des méthodes utilisées dans beaucoup de travaux récents. Deux théories de la dégénérescence, permettant de suivre le passage graduel des lois statistiques classiques aux lois quantiques, ont pendant ces dernières années retenu l'attention des physiciens: la théorie de BOSE-EINSTEIN, et la théorie de FERMI-PAULI.

La théorie de BOSE¹⁾ a eu pour principal succès la déduction complète, par un procédé purement statistique, de la loi du rayonnement de PLANCK, et il est probable que cette même théorie, comme le suppose EINSTEIN²⁾, s'applique aussi à la dégénérescence des gaz, quoique les prévisions qu'on en tire ne soient pas encore susceptibles d'une vérification expérimentale.

La méthode de FERMI³⁾, a permis à W. PAULI jr.⁴⁾ l'interprétation du paramagnétisme des métaux alcalins et, plus récemment encore, A. SOMMERFELD⁵⁾ s'est servi de cette méthode pour perfectionner la théorie électronique de la propagation du courant électrique dans les métaux.

On verra que le point de départ de nos recherches s'écarte beaucoup de celui des travaux mentionnés.

II. La théorie statistique de Bose-Einstein.

Quoique les principes sur lesquels repose la théorie de BOSE-EINSTEIN⁶⁾ puissent être considérés comme bien connus, il me semble utile de donner, en premier lieu, une courte déduction des théorèmes jouant un rôle important dans la suite de ces considérations.

La mécanique statistique classique était basée sur l'idée que l'état d'un système de l degrés de liberté peut être représenté par un «point de phase» quelconque pris au hasard à l'intérieur du «volume de phase»

$$V = \iint \dots \int dp_1 \dots dp_e dq_1 \dots dq_e \quad (1)$$

délimité en vertu des conditions extérieures imposées au système en question.

¹⁾ S. N. BOSE, *Zeitschr. f. Phys.* **26** (1924) p. 178.

²⁾ A. EINSTEIN, *Berl. Ber.* 1924, p. 261, 1925, p. 3.

³⁾ E. FERMI, *Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases.* *Zeitschr. f. Phys.* **36** (1926), p. 902 à 912.

⁴⁾ W. PAULI jr. *Über Gasentartung und Paramagnetismus.* *Zeitschr. f. Phys.* **41** (1927) p. 81 à 102.

⁵⁾ A. SOMMERFELD, *Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermi'schen Statistik.* *Zeitschr. f. Phys.* **47** (1928) p. 1 à 32.

⁶⁾ S. N. BOSE, l. c., A. EINSTEIN l. c.

Selon la théorie des quanta, le même système ne peut prendre que certains états bien définis situés dans le même volume de phase et caractérisés par des nombres entiers ou demi-entiers qu'on appelle les nombres des quanta. D'après le principe de correspondance, les deux théories conduisent aux mêmes résultats observables, si le nombre des états quantifiés compatibles avec les conditions extérieures est énorme. Dans ce cas, pour passer de la théorie classique à la théorie des quanta, on n'a qu'à diviser le volume de phase classique V en cellules de phase de grandeur h^l , où

$$h = 6,525 \cdot 10^{-27} c \cdot g \cdot s$$

est la constante de PLANCK. Le nombre des cellules

$$A = \frac{V}{h^l}$$

indique alors le nombre d'états quantifiés qu'il s'agit de répartir sur un très grand nombre N de systèmes tous pareils. On trouve ainsi l'équivalent de la densité ou de la probabilité d'une répartition en phase classique.

Le nombre des cellules de phase n'est d'ailleurs pas nécessairement égal au nombre des états quantifiés. Dans certains cas une même cellule peut contenir deux ou plusieurs états quantifiés. Il convient donc de multiplier le rapport

$$\frac{V}{h^l}$$

par un nombre G qu'on appelle le poids statistique. L'expression générale du nombre des états quantifiés est donc

$$A = \frac{GV}{h^l} . \tag{2}$$

Les A états quantifiés étant répartis d'une façon quelconque sur les N systèmes considérés, il y aura, parmi les états quantifiés, un certain nombre, A^s , auxquels correspond une énergie comprise entre les limites

$$\varepsilon^s \text{ et } \varepsilon^s + d \varepsilon^s .$$

La probabilité d'une répartition donnée de tous les états quantifiés sur les N systèmes, définie par le nombre des complexions de cette répartition, est

$$W = \prod \frac{A^s!}{f_0^s! f_1^s! f_2^s! \dots}$$

f_0^s étant le nombre des cellules vides, respectivement des états quantisés non employés, f_1^s le nombre de cellules ou d'états auxquels correspond un seul système, f_2^s le nombre d'états auxquels correspondent deux systèmes, et ainsi de suite.

La condition de probabilité maximum caractérisant l'état stationnaire, c'est-à-dire l'état d'équilibre thermodynamique d'un système physique comprenant N systèmes moléculaires tous pareils peut donc être mise sous la forme suivante:

$$\sum_s \sum_n \delta f_n^s (1 + \ln f_n^s) = 0 . \quad (3)$$

Les variations δf_n^s doivent, de plus, satisfaire aux conditions suivantes

$$\sum_s \sum_n n \varepsilon^s f_n^s = E , \quad (4)$$

E signifiant l'énergie totale.

$$\sum_s \sum_n n f_n^s = N , \quad (5)$$

où N est le nombre total des systèmes considérés.

$$\sum_n f_n^s = A^s \quad (6)$$

A^s étant le nombre des cellules de phase ou des états quantisés dont l'énergie est comprise entre les limites

$$\varepsilon^s \text{ et } \varepsilon^s + d \varepsilon^s .$$

En supposant les grandeurs E , N et A^s données d'avance et, par suite, invariables, on a les trois conditions accessoires

$$\sum_s \sum_n \delta f_n^s n \varepsilon^s = 0 , \quad \sum_s \sum_n \delta f_n^s n = 0 , \quad \sum_n \delta f_n^s = 0 .$$

Introduisons des multiplicateurs de LAGRANGE β , ϱ et λ^s où β et ϱ sont des constantes et λ^s une fonction de s . On obtient l'équation

$$\sum_s \sum_n \delta f_n^s (1 + \ln f_n^s + n (\beta \varepsilon^s + \varrho) + \lambda^s) = 0 \quad (7)$$

dans laquelle les δf_n^s peuvent être considérées comme arbitraires. On en déduit

$$\ln f_n^s = \ln B^s - n (\beta \varepsilon^s + \varrho)$$

où:

$$\ln B^s = 1 + \lambda^s$$

et, par suite

$$f_n^s = B^s e^{-n(\beta \varepsilon^s + \varrho)}. \quad (8)$$

L'équation (6) permet d'exprimer le coefficient B^s en fonction de la donnée A^s . On obtient

$$B^s = A^s(1 - e^{-(\beta \varepsilon^s + \varrho)})$$

d'où

$$f_n^s = A^s(1 - e^{-(\beta \varepsilon^s + \varrho)})e^{-n(\beta \varepsilon^s + \varrho)}. \quad (9)$$

Le nombre des molécules N^s dont l'énergie est comprise entre les limites ε^s et $\varepsilon^s + d\varepsilon^s$ se déduit alors de l'équation

$$N^s = A^s(1 - e^{-(\beta \varepsilon^s + \varrho)}) \sum_n n e^{-n(\beta \varepsilon^s + \varrho)}.$$

On trouve ainsi

$$N^s = \frac{A^s e^{-(\beta \varepsilon^s + \varrho)}}{1 - e^{-(\beta \varepsilon^s + \varrho)}}. \quad (10)$$

Des considérations thermodynamiques et mécanostatistiques permettent d'interpréter physiquement les « multiplicateurs de Lagrange » β et ϱ . On trouve¹⁾

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (11)$$

où k est la constante de BOLTZMANN

$$k = \frac{R}{L}$$

R = constante des gaz parfaits, L = nombre d'AVOGADRO.

ϱ a la signification d'une certaine fonction caractéristique qu'on obtient en divisant par RT le potentiel thermodynamique de Gibbs.

III. La théorie statistique de Fermi.

Voyons maintenant de quelle façon s'exprime le même nombre N^s suivant la théorie de FERMI. Cette théorie repose sur un principe énoncé par W. PAULI jr.²⁾, et appelé par cet auteur le « principe d'équivalence ». Selon ce principe, aucun état quantisé bien défini ne peut se trouver réalisé par plus d'un seul système moléculaire.

¹⁾ Voir M. PLANCK, *Theorie der Wärmestrahlung*. — A. SCHIDLOF, *Arch. des sc. phys. et nat.* (5) vol. 6, p. 381—392, 1924.

²⁾ W. PAULI jr. l. c.

Avec les symboles utilisés précédemment, le principe de PAULI s'exprime par l'équation

$$f_0^s + f_1^s = A^s .$$

En effet, les seules valeurs admissibles du nombre n sont, en vertu du principe d'équivalence,

$$n = 0 \text{ et } n = 1 .$$

Grâce à cette supposition, le calcul se simplifie. On a, en effet, maintenant

$$\sum \delta f_0^s (1 + \ln f_0^s) + \delta f_1^s (1 + \ln f_1^s) = 0 . \quad (12)$$

$$A^s = f_0^s + f_1^s \quad \text{d'où} \quad \delta f_0^s + \delta f_1^s = 0 . \quad (13)$$

$$E = \sum_s \varepsilon^s f_1^s \quad \text{d'où} \quad \sum_s \varepsilon^s \delta f_1^s = 0 . \quad (14)$$

$$N = \sum_s f_1^s \quad \text{d'où} \quad \sum_s \delta f_1^s = 0 . \quad (15)$$

En éliminant les δf_0^s et en introduisant les multiplicateurs de LAGRANGE β et ϱ on obtient l'équation

$$\sum_s \delta f_1^s (\ln f_1^s - \ln f_0^s + \beta \varepsilon^s + \varrho) = 0 .$$

D'où on tire

$$f_1^s = f_0^s e^{-(\beta \varepsilon^s + \varrho)} .$$

On en déduit

$$f_0^s = \frac{A^s}{1 + e^{-(\beta \varepsilon^s + \varrho)}} \quad (16)$$

et, par suite

$$f_1^s = N^s = \frac{A^s e^{-(\beta \varepsilon^s + \varrho)}}{1 + e^{-(\beta \varepsilon^s + \varrho)}} . \quad (17)$$

La valeur de N^s ainsi obtenue diffère de celle qui découle de la statistique de BOSE-EINSTEIN uniquement par le signe de la fonction exponentielle au dénominateur. Aussi, les conséquences auxquelles conduisent les deux théories présentent-elles une grande analogie. Elles diffèrent cependant par les signes des termes caractérisant la dégénérescence.

A la place de la grandeur ϱ nous introduirons une quantité

$$\xi = e^{-\varrho} \quad (18)$$

que nous appellerons la «variable de dégénérescence».

Elle mesure en quelque sorte le degré de dégénérescence du système. Cette quantité est négative selon EINSTEIN, et positive selon FERMI. Dans la suite de ces considérations, il nous sera loisible de ne prendre aucune décision en faveur de l'une ou de l'autre de ces deux théories, pour pouvoir discuter les conséquences qui découlent de chacune d'elles.

Nous mettrons donc désormais l'expression de N^s sous la forme

$$N^s = \frac{A^s \xi e^{-\frac{\varepsilon^s}{RT}}}{1 \pm \xi e^{-\frac{\varepsilon^s}{RT}}} \quad (19)$$

En passant à la limite $\xi = 0$, on obtient la théorie classique. Les quanta se manifestent donc, suivant la théorie adoptée, par une valeur de N^s supérieure ou inférieure à la valeur classique. Il en est de même pour l'énergie E^s .

IV. Application des théories de la dégénérescence au phénomène du paramagnétisme.

Le principe de correspondance suggère l'idée qu'à une température extrêmement élevée, les électrons de la couche extérieure, magnétiquement non équilibrée, d'un atome paramagnétique, pourraient satisfaire au principe d'équipartition de l'énergie.

Cette idée est confirmée par les chaleurs atomiques relativement grandes des corps paramagnétiques. Ainsi, par exemple, à 1000 degrés déjà, le fer a une chaleur atomique qui est le double de celle qu'il devrait avoir selon la loi de DULONG et PETIT.

Nous supposons donc qu'à une température de plusieurs milliers de degrés, les électrons extérieurs d'un atome paramagnétique, ont une énergie cinétique dépendant de la température absolue du corps, selon le principe de la théorie cinétique classique, tout en restant attachés au noyau par la force d'attraction de COULOMB. Il est évident que, en réalité, les phénomènes doivent être beaucoup plus compliqués.

L'hypothèse admise a pour but de permettre l'étude théorique du paramagnétisme, envisagé comme influencé par la dégénérescence, à toutes les températures accessibles à l'étude expérimentale.

Considérons en premier lieu le cas le plus simple, où le paramagnétisme de l'atome est dû à un seul électron tournant autour du noyau.

L'électron en question étant considéré comme un point matériel de masse m_0 décrivant une trajectoire circulaire de rayon a_0 , nous utiliserons, pour la représentation du mouvement de l'électron, des coordonnées sphériques ϑ et ψ , ψ étant la longitude comptée à partir de la ligne des noeuds et ϑ le complément de la latitude.

Si on introduit des coordonnées rectangulaires, en prenant l'axe polaire comme axe des z , et la ligne des noeuds comme axe des x , les trois composantes de l'impulsion de l'électron sont exprimées par

$$\left. \begin{aligned} p_z &= p \cos \varphi \\ p_x &= p \sin \varphi \cos \psi \\ p_y &= p \sin \varphi \sin \psi \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

où

$$p = m_0 \omega a_0^2 \quad (20')$$

est le moment de l'impulsion totale de l'électron, ω signifiant sa vitesse angulaire. φ est l'angle entre la direction de l'axe du moment d'impulsion p et celle de l'axe des z .

L'énergie cinétique de l'électron étant

$$\varepsilon = \frac{m_0 a_0^2}{2} (\dot{\vartheta}^2 + \sin^2 \vartheta \dot{\psi}^2) = \frac{m_0 a_0^2 \omega^2}{2} \quad (20'')$$

où

$$\dot{\vartheta} = -\sin \varphi \cos \psi \cdot \omega$$

et

$$\dot{\psi} = \frac{\sin \varphi \sin \psi}{\sin \vartheta \cos \vartheta} \cdot \omega$$

on trouve pour les composantes p_ϑ et p_ψ du moment d'impulsion les expressions

$$p_\vartheta = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{\vartheta}} = m_0 a_0^2 \dot{\vartheta} = -p \sin \varphi \cos \psi \quad (21)$$

$$p_\psi = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{\psi}} = m_0 a_0^2 \dot{\psi} = p \cos \varphi \quad (22)$$

Désignons par

$$\Delta \omega = \iiint \iiint dp_\vartheta dp_\psi d\vartheta d\psi$$

la portion du volume de phase qui contient la trajectoire de l'électron, on a évidemment

$$\Delta \omega = \oint p_{\vartheta} d\vartheta \oint p_{\psi} d\psi .$$

Or, selon l'équation (22) on a

$$\oint p_{\psi} d\psi = 2\pi p_{\psi} = 2\pi p \cos \varphi .$$

Puisque d'autre part, dans un champ coulombien quelconque, on a la relation

$$2 \int_0^{\tau} \varepsilon dt = \sum \oint p_i dq_i$$

où τ signifie la période du mouvement, il vient

$$\oint p_{\vartheta} d\vartheta = 2\pi (p - p_{\psi}) = 2\pi p (1 - \cos \varphi) .$$

D'où

$$\Delta \omega = 4\pi^2 p^2 \cos \varphi (1 - \cos \varphi) . \quad (23)$$

Envisageons un très grand nombre N de rotateurs tous pareils dont les axes d'impulsion ont des orientations uniformément réparties dans l'espace, il y aura

$$\frac{N}{2} \sin \varphi d\varphi = -\frac{N}{2} d(\cos \varphi)$$

rotateurs dont les axes d'impulsion forment avec l'axe des z un angle compris entre les limites

$$\varphi \text{ et } \varphi + d\varphi .$$

Le volume de phase contenant l'ensemble des états possibles des N rotateurs sera donc

$$V = -\frac{N}{2} \sum \Delta \omega d(\cos \varphi) = \\ -\frac{4\pi^2 N p^2}{2} \left[\int_{-1}^{+1} \cos \varphi d(\cos \varphi) - \int_{-1}^{+1} \cos^2 \varphi d(\cos \varphi) \right] .$$

On obtient ainsi l'expression

$$V = \frac{4\pi^2 N p^2}{3} . \quad (24)$$

Or on a selon (20') et (20'')

$$p^2 = m_0^2 a_0^4 \omega^2 = 2 m_0 a_0^2 \varepsilon .$$

Désignons par dV^s la portion du volume de phase comprenant les points de phase des rotateurs dont l'énergie a une valeur comprise entre les limites ε et $\varepsilon + d\varepsilon$, et dont l'axe d'impulsion forme avec l'axe des z un angle compris entre les limites φ et $\varphi + d\varphi$. Cette portion étant manifestement proportionnelle à $d(\cos \varphi)$ on trouve

$$dV^s = \frac{4\pi^2 m_0 a_0^2}{3} N d\varepsilon d(\cos \varphi) . \quad (25)$$

Le nombre des états quantifiés des rotateurs de l'espèce considérée (espèce s) est donc exprimé par

$$dA^s = \frac{G^s dV^s}{h^2} = \frac{4\pi^2 G^s m_0 a_0^2}{3 h^2} N d\varepsilon d(\cos \varphi) . \quad (26)$$

Nous supposerons, dans la suite, que le poids statistique G^s des cellules de phase est indépendant de s , et nous poserons pour abrégier l'écriture

$$\frac{4\pi^2 G m_0 a_0^2}{3 h^2} = M_0 \quad (27)$$

$$\cos \varphi = x . \quad (27')$$

Il vient donc

$$dA^s = M_0 N d\varepsilon dx . \quad (28)$$

Le nombre de rotateurs ou d'atomes paramagnétiques de l'espèce s est donc selon les formules (10) et (19) des chapitres (II) et (III)

$$dN^s = \frac{N M_0 \xi e^{-\frac{\varepsilon^s}{kT}} d\varepsilon dx}{1 \pm \xi e^{-\frac{\varepsilon^s}{kT}}} . \quad (29)$$

V. Dégénérescence du mouvement de rotation des électrons.

Supposons les atomes paramagnétiques placés dans un champ magnétique uniforme d'intensité H . Comme l'on sait, l'orientation des moments atomiques n'est nullement modifiée par l'effet du champ qui produit seulement la rotation des axes magnétiques autour des lignes de force (précession de LARMOR).

Le moment magnétique μ étant une propriété spécifique de l'atome paramagnétique en question, il ne peut y avoir aucune relation entre la grandeur de μ et celle du moment d'impulsion p . Nous supposons, par contre, que l'axe magnétique de l'atome est toujours orienté parallèlement à l'axe du moment d'impulsion p , en vertu de la loi des quanta. Il en résulte qu'en tournant autour des lignes de force magnétiques le moment magnétique entraîne l'axe du moment d'impulsion.

Étudions d'abord la révolution des électrons en l'absence de tout champ magnétique. Il vient alors, d'après (29)

$$dN^s = \frac{N M_0 \xi e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon dx}{1 \pm \xi e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} .$$

D'où

$$N M_0 \int_{-1}^{+1} dx \int_0^{\infty} \frac{\xi e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon}{1 \pm \xi e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} = N .$$

On en déduit

$$\pm 2 M_0 k T \ln (1 \pm \xi) = 1 . \quad (30)$$

Posons pour abrégé

$$M_0 k T = M . \quad (30')$$

Il vient

$$\ln (1 \pm \xi) = \pm \frac{1}{2 M} . \quad (30'')$$

Selon la théorie de FERMI-PAULI, nous devons adopter le signe +, et nous trouvons alors

$$\xi = \infty, \text{ pour } T = 0 .$$

Selon BOSE-EINSTEIN, par contre, en adoptant le signe - on obtient

$$\xi = 1, \text{ pour } T = 0 .$$

L'énergie moyenne de l'électron est

$$\bar{\varepsilon} = M_0 \int_{-1}^{+1} dx \int_0^{\infty} \frac{\xi e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \varepsilon d\varepsilon}{1 \pm \xi e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} .$$

On trouve, par un développement en série,

$$\bar{\varepsilon} = 2 M_0 k^2 T^2 \left(\xi \mp \frac{\xi^2}{4} + \frac{\xi^3}{9} \mp \dots \right).$$

En posant

$$\xi \mp \frac{\xi^2}{4} + \frac{\xi^3}{9} \mp \dots = F(\xi) = \int_0^\xi \frac{\ln(1 \pm \xi) d\xi}{\xi} \quad (31)$$

on obtient, d'après (30') et (30''),

$$\bar{\varepsilon} = k T \frac{F(\xi)}{\ln(1 \pm \xi)}. \quad (31')$$

Quelle que soit la théorie adoptée, le rapport des deux fonctions de ξ qui interviennent dans l'équation (31'), tend vers 1 lorsqu'on a

$$\xi \ll 1.$$

Aux températures élevées le théorème d'équipartition s'applique à l'énergie cinétique de révolution des électrons, et nous pouvons écrire

$$p^2 = 2 m_0 a_0^2 \bar{\varepsilon} = 2 m_0 a_0^2 k T.$$

Ceci admis, nous pouvons étudier la dégénérescence du paramagnétisme sans tenir compte, en première approximation, de la dégénérescence du mouvement de révolution des électrons.

VI. Action d'un champ magnétique sur le corps paramagnétique.

En vertu du principe de la précession de LARMOR et en admettant le parallélisme de l'axe d'impulsion et de l'axe magnétique de l'électron paramagnétique, on trouve que, dans un champ magnétique d'intensité H , l'électron subit un accroissement d'énergie cinétique exprimé par

$$\Delta \varepsilon = \mu H \cos \varphi = \mu H x.$$

Pour éviter toute confusion, nous désignerons par ξ_1 la variable de dégénérescence de l'orientation paramagnétique. On a alors, selon (29) et (30')

$$dN^s = \frac{NM \xi_1 e^{-\frac{\mu H}{kT} x} dx}{1 \pm \xi_1 e^{-\frac{\mu H}{kT} x}}.$$

Nous poserons désormais pour abrégier l'écriture

$$\frac{\mu H}{k T} = a . \quad (31'')$$

En vertu des équations (5) ou (15) il vient

$$M \int_{-1}^{+1} \frac{\xi_1 dx}{e^{ax} \pm \xi_1} = 1 . \quad (32)$$

De plus, l'aimantation σ que prend le système de N aimants atomiques sous l'influence du champ magnétisant d'intensité H est

$$\sigma = - \int_{-1}^{+1} \mu x dN^s = - N M \mu \int_{-1}^{+1} \frac{\xi_1 x dx}{e^{ax} \pm \xi_1} . \quad (33)$$

Pour $\xi_1 = 0$, on a la théorie classique. Dans ce cas, en éliminant la variable ξ_1 entre les deux dernières équations, on trouve simplement

$$\sigma = - N \mu \frac{\int_{-1}^{+1} e^{-ax} x dx}{\int_{-1}^{+1} e^{-ax} dx} .$$

Or on a

$$\int_{-1}^{+1} e^{-ax} dx = \frac{e^a - e^{-a}}{a} = 2 \frac{sha}{a} ,$$

$$- \int_{-1}^{+1} e^{-ax} x dx = \frac{e^a + e^{-a}}{a} - \frac{e^a - e^{-a}}{a^2} = 2 \left(\frac{cha}{a} - \frac{sha}{a^2} \right) .$$

Il vient donc

$$\sigma = N \mu \left(cth a - \frac{1}{a} \right) . \quad (34)$$

On trouve ainsi la loi bien connue de **LANGEVIN**, loi à laquelle doit aboutir toute théorie générale lorsqu'on passe à la limite

$$\xi_1 = 0 .$$

En effet, par une déduction rigoureuse basée sur les principes de la mécanique ondulatoire, L. BRILLOUIN¹⁾ a établi la formule exacte du moment magnétique atomique, et il a montré qu'elle se ramène nécessairement à la loi classique de LANGEVIN, dans le cas où le nombre des quanta tend vers infini.

Sans vouloir discuter en détail les propriétés bien connues de la fonction de LANGEVIN

$$\Lambda(a) = cth a - \frac{1}{a}, \quad (35)$$

rappelons que cette fonction tend, pour des petites valeurs de la variable a , vers la limite

$$\lim \Lambda(a) = \frac{a}{3}.$$

Pour obtenir l'expression du moment magnétique moléculaire σ_m du corps paramagnétique, il faut poser

$$N = L.$$

Il vient alors si l'on suppose

$$a \ll 1$$

$$\sigma_m = \frac{L \mu^2 H}{3 k T} = \frac{L^2 \mu^2}{3 R} \cdot \frac{H}{T}.$$

La susceptibilité moléculaire du corps paramagnétique s'exprime donc par la formule:

$$\chi_m = \frac{\sigma_m}{H} = \frac{C}{T} \quad (36)$$

si l'on remplace $\frac{L^2 \mu^2}{3 R}$ par C , ce symbole signifiant la « constante de Curie » de la substance en question. En effet, la théorie de LANGEVIN aboutit à cette loi expérimentale du paramagnétisme vérifiée, avec une très grande approximation du moins, aux températures élevées. De notre point de vue actuel, cela signifie, qu'aux températures élevées le paramagnétisme des corps gazeux, liquides ou solides est très faiblement dégénéré et que l'énergie cinétique des électrons de la couche extérieure de l'atome paramagnétique satisfait avec une certaine approximation au principe de l'équipartition de l'énergie des degrés de liberté extérieurs.

¹⁾ L. BRILLOUIN, Les moments de rotation et la magnétisme dans la mécanique ondulatoire, Journ. de Phys. T. 8 (1927), p. 74—81.

VII. La dégénérescence du paramagnétisme.

L'expérience montre toutefois que la loi de Curie n'est rigoureusement vraie pour aucun corps paramagnétique, aux températures pratiquement atteintes dans les mesures magnétiques.

Pour interpréter ce fait du point de vue de la présente théorie il faut, avant tout, tirer de l'équation (32) l'expression de la variable de dégénérescence ξ_1 en fonction de la température T . Or on a

$$J_1 = \int_{-1}^{+1} \frac{\xi_1 dx}{e^{ax} \pm \xi_1} = \frac{1}{M}. \quad (37)$$

L'évaluation de l'intégrale J_1 fournit

$$J_1 = \int_{-1}^{+1} \frac{\xi_1 e^{-ax} dx}{1 \pm \xi_1 e^{-ax}} = \pm \ln \frac{1 \pm \xi_1 e^a}{1 \pm \xi_1 e^{-a}}.$$

On obtient donc l'équation

$$\ln \frac{1 \pm \xi_1 e^a}{1 \pm \xi_1 e^{-a}} = \pm \frac{a}{M}. \quad (38)$$

D'où on tire

$$\xi_1 = \pm \frac{e^{\pm \frac{a}{2M}} - e^{\mp \frac{a}{2M}}}{e^{a \mp \frac{a}{2M}} - e^{-\left(a \mp \frac{a}{2M}\right)}} \quad (39)$$

résultat qu'on peut aussi présenter sous la forme suivante

$$\xi_1 = \frac{sh \frac{a}{2M}}{sh \left(a \mp \frac{a}{2M}\right)}. \quad (39')$$

La quantité $\frac{T}{2M}$ ayant les dimensions d'une température dont la valeur numérique dépend uniquement des propriétés spécifiques des atomes paramagnétiques considérés, introduisons une température

$$\Theta = \frac{T}{2M} \quad (40)$$

caractéristique pour le degré de dégénérescence du corps paramagnétique. Il vient en effet

$$\xi_1 = \frac{sh \frac{a \Theta}{T}}{sh \left(a \frac{T \mp \Theta}{T}\right)}. \quad (41)$$

Les valeurs de a pratiquement réalisées dans les plus forts champs magnétiques des électro-aimants les plus puissants sont très petites, à moins qu'on n'opère à des températures absolues extrêmement basses. En excluant ce cas, on peut supposer

$$a \ll 1 .$$

Le rapport des deux sinus hyperboliques peut alors être remplacé, sans erreur sensible, par le rapport des arguments.

Il vient donc

$$\xi_1 = \frac{\Theta}{T \mp \Theta} . \quad (42)$$

La formule (42) exprime une espèce de théorème d'états magnétiques correspondants, selon lequel *la dégénérescence du paramagnétisme atteint le même degré pour n'importe quel corps, si le rapport T/Θ présente la même valeur.*

L'existence de ce fait a frappé l'attention des physiciens qui ont étudié le paramagnétisme, et a été signalée en particulier par P. WEISS¹⁾. La présente théorie conduit immédiatement à ce théorème selon lequel la variable de dégénérescence ξ_1 présente une valeur définie quel que soit le corps paramagnétique considéré, si le rapport T/Θ est défini.

VIII. La loi de Curie-Weiss.

Si la variable de dégénérescence ξ_1 présente une valeur différente de zéro, on observe des écarts de la loi de Curie, écarts d'autant plus sensibles que ξ_1 est plus grand. On peut interpréter ces écarts au moyen de l'équation générale (33) qui dans le cas

$$\xi_1 = 0$$

conduit à la loi de LANGEVIN. L'intégrale qui intervient dans cette équation peut être mise sous la forme suivante

$$J_2 = \int_{-1}^{+1} \frac{\xi_1 x dx}{e^{ax} \pm \xi_1} = \int_{-1}^{+1} \frac{\xi_1 e^{-ax} x dx}{1 \pm \xi_1 e^{-ax}} \quad (43)$$

¹⁾ P. WEISS, Journ. de Phys. (4) T. 6 (1907), p. 661. Voir aussi Handbuch de MARX, Vol. 6, l'art. de P. DEBYE.

et on a

$$\sigma = -M N \mu J_2 . \quad (44)$$

Supposons

$$\xi_1 \ll 1$$

On peut alors négliger ξ devant e^{ax} , et il vient

$$J_2 = \xi_1 \int_{-1}^{+1} e^{-ax} x dx = 2 \xi_1 \left(\frac{sha}{a^2} - \frac{cha}{a} \right) . \quad (45)$$

Introduisons dans l'équation (45) à la place de ξ_1 l'expression (42) affectée du signe $-$ qui correspond à la théorie de FERMI, et calculons σ selon la formule générale (44) dans laquelle il convient de remplacer M par $T/2 \Theta$, on trouve, pour de très petites valeurs de a ,

$$\sigma = \frac{N \mu a}{3} \frac{T}{T - \Theta} \quad (46)$$

et, par suite, pour la susceptibilité moléculaire

$$\chi_m = \frac{C}{T - \Theta} , \quad (47)$$

C étant la constante de Curie.

La formule obtenue n'est autre chose que la loi de CURIE-WEISS, trouvée par P. WEISS¹⁾ dans ses recherches expérimentales sur le para- et le ferromagnétisme, et interprétée par ce savant au moyen de l'hypothèse du champ moléculaire. Comme nous le voyons, la température Θ n'est autre chose que la manifestation de la dégénérescence du paramagnétisme qui a lieu conformément au principe d'équivalence de PAULI.

La température Θ a été appelée par P. WEISS, dans le cas des corps ferromagnétiques, le point de CURIE, et assimilée à la température de disparition du ferromagnétisme. Selon l'équation (47) la susceptibilité χ_m tend vers infini, si l'on pose

$$T = \Theta .$$

En réalité, la présente théorie ne saurait s'appliquer à ce cas, car d'une part la supposition

$$\xi_1 \ll 1$$

¹⁾ P. WEISS, l. c.

est absolument incompatible avec l'égalité

$$T = \Theta,$$

d'autre part on ne peut plus calculer, dans ce cas, la valeur de ξ_1 au moyen de l'équation simplifiée (42).

La température Θ qui intervient dans l'expression de la susceptibilité paramagnétique n'est pas toujours positive. Dans certains cas la loi expérimentale de CURIE-WEISS affecte la forme

$$\chi_m = \frac{C}{T + \Theta}. \quad (48)$$

Θ signifie alors une température additionnelle, en quelque sorte négative, puisque le repère thermométrique correspondant se trouverait *au-dessous* du zéro absolu.

On peut interpréter les températures additionnelles négatives, en supposant que, dans certains cas, la dégénérescence du paramagnétisme a lieu selon la théorie de BOSE-EINSTEIN. Je crois en effet que cette explication s'applique aux très grandes valeurs négatives de la température critique Θ , telles que celle du fer γ . Pour les petites valeurs de Θ , telles que la valeur de la température critique de l'oxygène, il y a une autre interprétation possible qui sera donnée dans une prochaine publication.

Utilisons en effet la formule (42) en attribuant à Θ le signe + correspondant à la théorie de BOSE-EINSTEIN. On trouve d'après (43) et (44)

$$\sigma = 2M \frac{N\mu a}{3} \frac{\Theta}{T + \Theta} = \frac{N\mu a}{3} \frac{T}{T + \Theta}$$

d'où l'on déduit l'expression (48) de la susceptibilité moléculaire.

Nous constatons donc que la dégénérescence du paramagnétisme aux températures élevées ne satisfait pas nécessairement au principe d'équivalence de PAULI. Sous certaines conditions dont la définition précise serait intéressante à rechercher, la théorie de BOSE-EINSTEIN semble y jouer un rôle.

IX. Signification du point de Curie selon la théorie des quanta.

De l'équation (40), définissant la température critique Θ , on peut déduire la signification du point de CURIE des corps paramagnétiques selon la théorie des quanta. En effet, d'après les formules (6), (26) et (27), le nombre total d'états quantifiés que

peut prendre un système composé de N aimants moléculaires est

$$Z = \sum_s A^s = MN \int_{-1}^{+1} dx = 2MN. \quad (49)$$

La densité de la répartition des états quantisés sur les N aimants moléculaires est, par conséquent,

$$\frac{Z}{N} = 2M = \frac{T}{\Theta}. \quad (50)$$

Cette densité devient égale à 1 pour $T = \Theta$.

Le point de CURIE est donc la température à laquelle le nombre total des états quantisés est précisément égal au nombre des aimants moléculaires.

A cette température, selon le principe de PAULI, qui seul peut entrer en ligne de compte dans ce cas, il n'y a plus aucune liberté d'échange des états quantisés, et le nombre des complexions possibles se réduit à 1. L'état magnétique est donc complètement défini par la théorie des quanta.

Dans ces conditions, du point de vue de la statistique de FERMI-PAULI, la dégénérescence est complète, et il faut attribuer à la variable ξ_1 la valeur

$$\xi_1 = \infty$$

qui résulte d'ailleurs directement de la formule (41), si on utilise cette équation avec le signe correspondant à la théorie de FERMI-PAULI.

Le point de CURIE est donc la température à laquelle la dégénérescence du paramagnétisme atteint sa valeur limite, comme nous l'avons remarqué du reste déjà au chapitre précédent.

C'est en même temps, d'après P. WEISS, la température au-dessous de laquelle les phénomènes du ferromagnétisme font leur apparition; mais il est manifeste que ces phénomènes mêmes ne rentrent plus dans le cadre de la présente théorie.

X. Cas d'une très forte dégénérescence du paramagnétisme.

Examinons encore, à la lumière de la formule (43), le cas d'une très forte dégénérescence. La variable de dégénérescence qui intervient au dénominateur de la fonction à intégrer de l'intégrale

J_2 doit être alors affectée du signe +. En effet, la théorie de BOSE-EINSTEIN, selon laquelle on a nécessairement

$$\xi_1 \leq 1,$$

ne permet pas d'attribuer à ξ_1 des valeurs supérieures à 1.

Selon FERMI-PAULI, par contre, nous pouvons examiner ce qui se passe à la limite

$$\xi_1 = \infty$$

Dans ce cas, l'unité est à négliger devant le terme $\xi_1 e^{-ax}$. Nous trouvons donc

$$J_2 = \int_{-1}^{+1} x dx = 0,$$

et il vient

$$\sigma = 0.$$

Comme on le voit, on trouve dans ce cas une aimantation nulle. Ce résultat paradoxal est dû uniquement à la supposition

$$\xi \ll 1.$$

Cette supposition est en effet en contradiction avec

$$\xi_1 = \infty.$$

En réalité, comme nous le montrerons dans un prochain mémoire, on a au point de CURIE

$$\xi = 1,718 = e - 1.$$

Au voisinage, et à plus forte raison au-dessous du point de CURIE, la présente théorie perd toute signification. L'aimantation du corps est alors due à des causes qui n'ont pas été prises en considération jusqu'ici, causes qui seront étudiées dans le mémoire annoncé.

Le fait que l'intégrale J_2 s'annule au point de CURIE peut être interprété, du point de vue de la théorie actuelle et selon les idées de P. WEISS, en admettant que le paramagnétisme cesse d'exister au voisinage du point de CURIE. A sa place, apparaissent d'autres phénomènes magnétiques qu'il faut étudier à part.

XI. Contrôle quantitatif de la théorie.

Si le nombre d'électrons extérieurs de l'atome paramagnétique est z au lieu d'être 1, les considérations des derniers chapitres n'en sont nullement affectées, mais l'expression de M donnée par l'équation (27) est à modifier. En effet, le nombre de rotateurs contenus dans le système de N aimants moléculaires est alors z fois plus grand que dans le cas considéré jusqu'à présent, et, par suite, le nombre d'états quantifiés est augmenté dans la même proportion.

Par conséquent, si la couche extérieure magnétiquement non équilibrée de l'atome paramagnétique comprend z électrons, il faut exprimer la quantité M par la formule

$$M = \frac{4\pi^2 G z m_0 a_0^2 k T}{3 h^2} . \quad (51)$$

Cette expression va nous permettre un contrôle quantitatif de la théorie exposée. Appliquons en effet les considérations précédentes au point de CURIE du fer

$$\Theta = 273^0 + 774^0 = 1047^0 \text{ abs.}$$

Selon l'équation (40) il vient

$$\Theta = \frac{T}{2 M} = \frac{3 h^2}{8 \pi^2 G z m_0 a_0^2 k} .$$

On peut en déduire la valeur numérique du rayon moyen des trajectoires électroniques

$$a_0 = \frac{h \sqrt{3}}{2 \pi \sqrt{2} G z m_0 k \Theta} . \quad (52)$$

D'après W. PAULI jr.¹⁾ on a, pour l'électron, $G = 2$.
Nous poserons de plus, pour le fer,

$$z = 8, m_0 = 9,02 \cdot 10^{-28}, k = 1,37 \cdot 10^{-16}.$$

Le calcul numérique fournit alors

$$a_0 = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Le nombre trouvé est du même ordre de grandeur que la distance des centres des atomes dans le réseau cristallin du fer

¹⁾ W. PAULI jr., l. c.

α ou β . Les trajectoires des électrons extérieurs des atomes du fer devront donc en général s'entrecroiser ce qui justifie d'une part l'hypothèse d'une tendance vers l'équipartition de l'énergie cinétique des électrons extérieurs aux températures élevées, mais indique d'autre part l'existence de conditions bien compliquées que la présente théorie simplifiée et schématique doit nécessairement ignorer.

XII. Conclusions.

Après avoir établi les limites de validité de la présente théorie du paramagnétisme qui sera complétée, dans une prochaine publication, par des considérations relatives aux plus basses températures, il me reste à résumer les résultats provisoirement acquis.

1^o En admettant qu'aux températures élevées, les électrons de la couche extérieure magnétiquement non équilibrée de l'atome paramagnétique, satisfont, en ce qui concerne leur énergie cinétique, au principe d'équipartition de l'énergie, on peut interpréter théoriquement les lois expérimentales du paramagnétisme manifestant la dégénérescence progressive, aux températures plus basses, de l'effet d'orientation des moments magnétiques atomiques.

2^o Cette conception fournit comme loi limite du paramagnétisme applicable aux températures élevées la loi de CURIE-LANGEVIN.

3^o L'étude de la dégénérescence du paramagnétisme conduit à un théorème d'états magnétiques correspondants, selon lequel le degré de dégénérescence du paramagnétisme est fonction du rapport entre la température considérée et une certaine température critique Θ qui est une constante spécifique du corps paramagnétique en question.

4^o De là découle en première approximation, pour de faibles dégénérescences, la loi de CURIE-WEISS, faisant intervenir la température additionnelle Θ , positive, si on applique la théorie de FERMI-PAULI, et négative, si on applique la théorie de BOSE-EINSTEIN. La température critique Θ est donc identique au point de CURIE de la substance considérée, selon la terminologie de P. WEISS.

5^o Le point de CURIE Θ d'un corps paramagnétique est la température à laquelle le nombre d'états quantifiés à répartir

sur les aimants atomiques devient égal au nombre de ces aimants. A cette température, le système d'atomes paramagnétiques est complètement dégénéré au sens de la théorie de FERMI-PAULI, et sa susceptibilité paramagnétique est nulle. Disons cependant, pour éviter tout malentendu, que l'aimantation du corps considéré est différente de zéro à cette température, comme nous le montrerons dans un prochain mémoire.

6^o Le calcul du rayon moyen des trajectoires électroniques de l'atome de fer basé sur ces conceptions conduit à un résultat numérique satisfaisant.

Genève, Laboratoire de physique de l'Université.
