Physics. — *Propriétés paramagnétiques de cristaux de terres rares.* II [1]).
Par H. A. KRAMERS.

(Communicated at the meeting of January 28, 1933).

§ 4. *Le paramagnétisme d'une poudre cristalline, en particulier celui de CeF_3.*

L'équation séculaire de notre problème de la perturbation électrique et magnétique:

$$D = | \triangle \delta_{m'm} - V_{m'm} - W_{m'm} | = | (\triangle - \triangle^0_\mu) \delta_{\mu'\mu} - W_{\mu'\mu} | = 0 \quad . \quad . \quad (33)$$

a $2j+1$ racines, que nous désignons par $\triangle_\lambda$ ($\lambda = \pm |\mu|$, $\mu = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \ldots j$). La „somme d'états" S sera donnée par:

$$S = \sum_\lambda e^{\frac{-\triangle_\lambda}{kT}} = \frac{1}{2\pi i} \int e^{\frac{-x}{kT}} \left(\sum_\lambda \frac{1}{x - \triangle_\lambda} \right) dx = \frac{1}{2\pi i} \int e^{\frac{-x}{kT}} d \log D \quad . \quad (34)$$

où T désigne la température, k la constante de BOLTZMANN.

L'intégrale s'étend le long d'un contour fermé dans le plan complexe des x, qui renferme toutes les racines de D. Pour les petites valeurs de H, on peut développer S selon des polynômes homogènes S_{2n} de degré $2n$ par rapport à H_x, H_y, H_z ($n = 0, 1, 2 \ldots$)

$$S = S_0 + S_2 + \ldots \quad , \quad S_0 = \sum_\mu e^{-\frac{\triangle^0_\mu}{kT}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

La contribution d'un ion magnétogène à l'énergie libre du cristal est égal à $-kT \log S$. La partie de cette énergie, qui est proportionnelle à H^2 sera donnée par $-kT S_2/S_0$. Si l'on prend la moyenne de cette grandeur par rapport à toutes les directions de $\vec{H}$, en tenant H constant, on obtient une expression que nous désignons par $-\frac{1}{2}\chi H^2$. La grandeur χ sera la contribution à la susceptibilité de la poudre cristalline qui est apportée par un seul ion de l'espèce considérée. En désignant la moyenne par une barre en haut, nous avons donc:

$$\chi = \frac{2kT}{H^2} \cdot \frac{S_2}{S_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

[1]) Comparez la première partie de cet article, Proc. Amst. **35**, 1272, 1932.

Si l'on calcule S_2/S_0 à l'aide des $W_{\mu'\mu}$ qui figurent dans la seconde expression pour D que donne (33), on arrive aisément à la formule donnée par VAN VLECK (voir son livre, p. 192). Cependant, en nous servant de la première expression pour D qui correspond à la forme sous laquelle se présente le problème de la perturbation au début, nous pourrons calculer χ sans avoir recours aux coëfficients $a_m^{0\mu}$ qui servent à calculer les $W_{\mu'\mu}$ à l'aide des $W_{m'm}$. En effet, en développant D d'une manière analogue au développement de S, nous aurons:

$$D = D_0 + D_2 + \ldots$$

où

$$D_0 = | \triangle \delta_{m'm} - V_{m'm} | := \prod_{\mu=-j}^{\mu=j} (\triangle - \triangle_\mu^0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

$$\bar{D}_2 = - H^2 P(\triangle) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

Il y a deux espèces de termes en D_2 qui ne s'annulent pas quand on prend la moyenne, à savoir H_z^2 multiplié par une combinaison linéaire de $j\,(2j+1)$ sous-déterminantes de D_0 d'ordre $2j-1$, et $(H_x + i\,H_y)$ $(H_x - i\,H_y)$ multiplié par une combinaison de $4j^2$ sous-déterminantes de cet ordre. Comme $\overline{H_z^2} = \frac{1}{3} H^2$, $\overline{(H_x + i\,H_y)(H_x - i\,H_y)} = \frac{2}{3} H^2$, on trouve que $P(\triangle)$ dans (38) représente un certain polynôme de degré $2j-1$. Un petit calcul montre que le coëfficient de $\triangle^{2j-1}$, est égal à $^1/_6\,(2j+1)$ $j\,(j+1)\,g^2\,\mu_B^2$, tandis que le coëfficient de $\triangle^{2j-2}$ est égal à celui de $\triangle^{2j-1}$ multiplié par $-\dfrac{2j-1}{2j+1}\,s$, où s désigne la somme des éléments diagonaux de la matrice $V_{m'm}$:

$$s = \sum_{\mu=-j}^{+j} V_{mm} = \sum_\mu \triangle_\mu^0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

$$P(\triangle) = \frac{1}{6}(2j+1)\,j\,(j+1)\,g^2\,\mu_B^2 \left(\triangle^{2j-1} - \frac{2j-1}{2j+1}\,s\,\triangle^{2j-2} + \ldots \right). \quad (40)$$

A l'aide de (34) on trouve

$$\bar{S}_2 = \frac{1}{2\pi i} \int e^{\frac{-x}{kT}}\, d\,\frac{\bar{D}_2}{D_0} = \frac{-H^2}{2\pi i k T} \int \frac{P(x)}{D_0(x)}\, e^{\frac{-x}{kT}} d\,x \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

Ce résultat est tout à fait général. Il s'applique à toutes valeurs de j, demi-impaires et entières; il est valable encore quand $D_0(x)$ possède des

racines d'une multiplicité quelconque et quand P a des racines en commun avec D_0. Pour les grandes valeurs de x on aura le développement:

$$\frac{P(x)}{D_0(x)} = \tfrac{1}{6}(2j+1)\,j\,(j+1)\,g^2\,\mu_B^2 \left\{ \frac{1}{x^2} - \left(\frac{2j-1}{2j+1} - 1\right) s \frac{1}{x^3} + \ldots \right\}$$

$$\frac{S_2}{H^2} = \frac{(2j+1)\,j\,(j+1)\,g^2\,\mu_B^2}{6\,(k\,T)^2}\left(1 - \frac{s}{2j+1}\cdot\frac{1}{kT} + \ldots\right),\; S_0 = (2j+1) - \frac{s}{kT}\ldots$$

$$\chi = \frac{g^2\,j\,(j+1)\,\mu_B^2}{3\,k\,T} + \frac{const.}{(k\,T)^3} + \ldots \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (42)$$

Le terme en $\frac{1}{k\,T}$ correspond à la susceptibilité d'un ion libre qui figure dans la théorie de HUND. Le terme en $1/(k\,T)^2$ est nul, ce qui est conforme au résultat signalé récemment par Mr. GORTER [1]) et par Mrs. PENNEY et SCHLAPP [2]).

Si j est demi-impair on trouve, en tenant compte de la duplicité des racines de D_0:

$$\left.\begin{aligned} \chi &= -\frac{2}{S_0}\sum_{\mu=1/2}^{j}\left\{\frac{d}{dx}\left(\frac{P(x)}{\prod\limits_{\mu'\neq|\mu|}(x-\Delta_{\mu'}^0)^2}\,e^{-\frac{x}{kT}}\right)\right\}_{x=\Delta_\mu^0} \\ &= \frac{2}{S_0}\sum_{\mu=1/2}^{j}\left\{\frac{1}{kT}\frac{P(\Delta_\mu^0)}{\prod\limits_{\mu'}(\Delta_\mu^0-\Delta_{\mu'}^0)^2} - \frac{d}{d\Delta_\mu^0}\left(\frac{P(\Delta_\mu^0)}{\prod\limits_{\mu'}(\Delta_\mu^0-\Delta_{\mu'}^0)^2}\right)\right\} e^{\frac{\Delta_\mu^0}{kT}} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \qquad (43)$$

Ce résultat n'est plus valable si quelques-uns parmi les Δ_μ^0 se confondent. Dans l'expression entre accolades on reconnaît les termes qui figurent dans la formule générale de VAN VLECK.

Nous avons appliqué la formule (43) à la susceptibilité du $Ce\,F_3$ qui a été mesurée par DE HAAS et GORTER (loc. cit). L'ion libre du Ce^{+++} correspond à $j = {}^5/_2$, $g = {}^6/_7$. Le cristal appartient au système hexagonal; selon OFTEDAL [3]) la structure du réseau est probablement telle que le champ électrique qui agit sur un ion métallique possède à peu près un axe trigonal. En conséquence de cette symétrie, combinée avec les con-

---

[1]) C. J. GORTER, Dissertation Leiden 1932.

[2]) W. G. PENNEY et R. SCHLAPP, Phys. Rev. **41**, 194, 1932.

[3]) I. OFTEDAL, Zs. für Phys. Chem. B. **5**, 272, 1929; **13**, 190, 1931. Dans le premier de ces articles, la structure du réseau était supposée un peu plus compliquée que dans le second sur lequel nous nous basons. D'après ce que dit MR. OFTEDAL, il est toutefois certain que la symétrie trigonale du champ autour d'un ion métallique n'est pas rigoureusement remplie.

sidérations du § 2, les seuls termes $V_k^{\prime\prime}$ qui peuvent figurer dans (7a) sont V_0^0, V_2^0, V_4^0, V_4^3. Nous pourrons choisir V_0^0 arbitrairement sans que le résultat sera changé. Si l'on choisit pour l'axe des z l'axe trigonal, la déterminante (33) peut donc être mise sous la forme suivante:

$m \backslash m'$	$-5/2$	$-3/2$	$-1/2$	$1/2$	$3/2$	$5/2$
$-5/2$	$a-\frac{5}{2}(z)-\triangle$	$\frac{1}{2}(u)\sqrt{5}$	0	c	0	0
$-3/2$	$\frac{1}{2}(v)\sqrt{5}$	$b-\frac{3}{2}(z)-\triangle$	$\frac{1}{2}(u)\sqrt{8}$	0	0	0
$-1/2$	0	$\frac{1}{2}(v)\sqrt{8}$	$-a-\frac{1}{2}(z)-\triangle$	$\frac{3}{2}(u)$	0	$-c$
$1/2$	c^*	0	$\frac{3}{2}(v)$	$-a+\frac{1}{2}(z)-\triangle$	$\frac{1}{2}(u)\sqrt{8}$	0
$3/2$	0	0	0	$\frac{1}{2}(v)\sqrt{8}$	$b+\frac{3}{2}(z)-\triangle$	$\frac{1}{2}(u)\sqrt{5}$
$5/2$	0	0	$-c^*$	0	$\frac{1}{2}(v)\sqrt{5}$	$a+\frac{5}{2}(z)-\triangle$

.(44)

$$(z)=g\,\mu_B\,H_z=\tfrac{6}{7}\,\mu_B\,H_y\ ;\ (u)=g\,\mu_B(H_x+i\,H_y)\ ;\ (v)=g\,\mu_B(H_x-i\,H_y).$$

La susceptibilité ne dépend que de trois constantes a, b, c, dont a et b sont réelles, tandis que c peut être complexe. La susceptibilité ne dépend que de $|c|$; d'ailleurs, en effectuant une rotation convenable autour de l'axe des z, on peut s'arranger de sorte que c devient réel et positif.

Si l'on introduit f à l'aide de

$$f=+\sqrt{a^2+c\,c^*}$$

on trouve:

$$\left.\begin{aligned}
D_0&=(\triangle^2-f^2)^2(\triangle-b)^2\\
D_2&=-(g\,\mu_B)^2\{H_z^2[\tfrac{9}{4}(\triangle^2-f^2)^2+(\triangle-b)^2(\tfrac{5}{2}(\triangle^2-f^2)+(2\triangle+3a)^2)]\\
&\qquad+(H_x^2+H_y^2)(\triangle-b)[(\triangle^2-f^2)\frac{13\triangle-3a}{2}+\tfrac{9}{4}(\triangle-b)(\triangle-a)^2]\}\\
\frac{P_2}{D_0}&=\tfrac{1}{3}(g\,\mu_B)^2\Big\{\frac{9}{4(\triangle-b)^2}+\frac{5}{2(\triangle^2-f^2)}+\\
&\qquad+\frac{13\triangle-3a}{(\triangle^2-f^2)(\triangle-b)}+\frac{(2\triangle+3a)^2+{}^9/_2(\triangle-a)^2}{(\triangle^2-f^2)^2}\Big\}
\end{aligned}\right\}. \quad (45)$$

$$=\frac{{}^1/_3\,g^2\mu_B^2}{e^{\nu f}+e^{-\nu f}+e^{-\nu b}}\left\{\begin{aligned}
&\left[\left(\frac{13f+3a}{6f(f+b)}+\frac{9(f^2-a^2)}{8f^3}\right)+\nu\left(\frac{3(f+a)^2}{8f^2}+\frac{(2f-3a)^2}{12f^2}\right)\right]e^{\nu f}\\
&+\left[\left(-\frac{13f-3a}{6f(f-b)}-\frac{9(f^2-a^2)}{8f^3}\right)+\nu\left(\frac{3(f-a)^2}{8f^2}+\frac{(2f+3a)^2}{12f^2}\right)\right]e^{-\nu f}\\
&+\left[\frac{13\,b-3\,a}{3(f^2-b^2)}+\tfrac{3}{4}\,\nu\right]e^{-\nu b}
\end{aligned}\right\}. \quad (46)$$

$$\nu=\frac{1}{k\,T}$$

On peut déterminer a, b et f de façon que (46) correspond exactement aux valeurs expérimentales de DE HAAS et GORTER. Nous avons dressé un graphique qui donne χ comme fonction de $1/T$. Pour les trois valeurs les plus petites de T (14°.48, 17°.15, 20°.42) les valeurs mesurées sont situées avec grande précision sur la droite

$$\chi = \frac{\alpha}{T} + \beta \qquad \alpha N = 12,48 \,.\, 10^{-4} \qquad \beta N = 14,6 \,.\, 10^{-6}$$

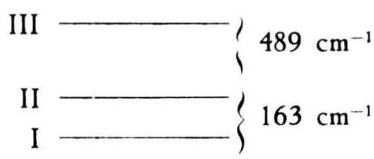
où N est le nombre d'atomes par unité de volume. Or, en admettant que le niveau fondamental correspond à $\triangle = -f$, ces deux termes correspondent aux termes dans le coëfficient de $e^{\nu f}$ dans (46). A l'aide de α on trouvera donc le rapport $\frac{a}{f}$, tandis que β nous permet de trouver une simple relation entre f et b. Si l'on choisit ces grandeurs de sorte que la courbe théorique passe par le point mesuré à $T = 203°.8$, on trouve qu'elle passe par tous les points mesurés. Il est curieux de remarquer que les mesures sont représentées avec assez grande précision si l'on prend pour les rapports a/f et b/f les valeurs simples:

$$\frac{a}{f} = -\tfrac{1}{3} \qquad \frac{b}{f} = 7 \text{ ou } -\tfrac{1}{2} \qquad \frac{f+b}{2f} = 4 \text{ ou } \tfrac{1}{4} \quad . \quad . \quad . \qquad (47)$$

Les valeurs correspondantes de f sont

$$f = 81.5 \ cm^{-1} \quad \text{ou} \quad 4 \times 81.5 \ cm^{-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (48)$$

Dans les deux cas les trois niveaux en lesquels l'état de l'ion libre est décomposé ont exactement la même position relative, que nous avons indiquée dans la figure suivante:



Pour $a/f = -1/3$, la formule (46) reste la même quand on interchange les deux niveaux les plus élevés. En effet, si nous posons:

$$\frac{a}{f} = -\tfrac{1}{3} \qquad \frac{f+b}{2f} = \zeta^2 \qquad \sqrt{2f(f+b)} = K,$$

la formule (46) prend la forme:

$$\left.\begin{aligned} \chi = \frac{g^2 \mu_B^2}{3K} \times \\ \frac{2(\zeta+\zeta^{-1}) + \frac{11}{12}K\nu + \left(2\left(-\zeta + \frac{7/6}{\zeta-\zeta^{-1}}\right) + \frac{3}{4}K\nu\right)e^{-K\nu\zeta^{-1}} + \left(2\left(-\zeta^{-1} + \frac{7/6}{\zeta^{-1}-\zeta} + \frac{3}{4}K\nu\right)e^{-K\nu\zeta}\right.}{1 + e^{-K\nu\zeta^{-1}} + e^{-K\nu\zeta}} \end{aligned}\right\} . \quad (49)$$

Avec $\zeta = 2^{\pm 1}$, ce qui correspond à peu près à la courbe expérimentale, cette formule se réduit à:

$$\chi = \frac{g^2 \mu_B^2}{3K} \frac{(5 + \frac{11}{12} K\nu) + (-\frac{29}{9} + \frac{3}{4} K\nu) e^{-\frac{K\nu}{2}} + (-\frac{23}{9} + \frac{3}{4} K\nu) e^{-2K\nu}}{1 + e^{-\frac{K\nu}{2}} + e^{-2K\nu}} \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

dans laquelle il faudra poser $g = {}^6/_7$, $K = 326$ cm^{-1}. Entre 100° et 300° la courbe qui représente χ^{-1} comme fonction de T est pratiquement une droite, qui est donnée par

$$\chi^{-1} = \frac{3k(T + \theta)}{\frac{5}{2} \cdot \frac{7}{2} \cdot g^2 \mu_B^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50a)$$

avec $\theta = 62°$, bien que la constante de WEISS θ n'admette pas une interprétation simple [1]). A 100° la valeur de $kT = 70$ cm^{-1} est même plus petite que la distance 163 cm^{-1} des deux niveaux les plus bas. Ce résultat est tout à fait analogue à celui de PENNEY et SCHLAPP (loc. cit.) qui ont pu expliquer l'aimantation des sulfates de *Pr* et *Nd* en introduisant comme champ électrique un champ de symétrie cubique convenablement choisi. Aussi dans leurs calculs les courbes qui représentent χ^{-1} comme fonction de T se comportent conformément à la loi de CURIE-WEISS dans la région des températures élevées, bienque kT reste encore plus petit que la distance des niveaux. Ces résultats deviennent plausibles quand on admet que la fonction $\chi^{-1}(T)$ est représentée par une courbe moue; comme cette courbe ne se confondra avec la droite asymptotique $\chi^{-1} = T/C$ qu' à des températures très élevées, elle aura la tendance, aussitôt que la région des anomalies cryogènes sera passée, d'être parallèle à cette asymptote.

Tandis que PENNEY et SCHLAPP ont dû se baser sur un champ hypothétique, qui peut-être diffère assez du champ qui règne dans les réseaux non-réguliers des sulfates mentionnés, notre calcul nous a permis d'évaluer les trois constantes qui interviennent dans le cas du $Ce\,F_3$, toutefois si nous faisons abstraction de la duplicité curieuse de nos résultats, ainsi que de l'écart de la symétrie trigonale signalé par OFTEDAL.

§ 5. *La rotation paramagnétique dans les cristaux, en particulier celle dans la tysonite.*

Pour un cristal où tous les atomes magnétogènes sont les mêmes et

---

[1]) Si l'on considère θ dans (50 *a*) comme fonction de T, on trouve à l'aide de (50) les valeurs suivantes de θ (T),

T =	50°	100°	150°	200°	300°	400°	500°	1000°	2000°
θ =	51°	61°	61,5°	61°	56°	49°	43°	29°	13°

où chacun est influencé par le même champ électrique, le vecteur de rotation dans un champ magnétique sera donné par:

$$\vec{\Omega} = N \frac{\sum_{\lambda} \vec{\omega}_{\lambda} e^{-\frac{\triangle_{\lambda}}{kT}}}{\sum_{\lambda} e^{-\frac{\triangle_{\lambda}}{kT}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

N est le nombre d'atomes magnétogènes par unité de volume; les sommations s'étendent à tous les niveaux λ dans lequel l'état fondamental de l'ion libre est décomposé.

On peut donner à (51) une forme analogue à l'expression (41) qui se rapporte à la susceptibilité,

$$\vec{\Omega} = \frac{N}{2\pi i S_0} \int e^{-\frac{x}{kT}} \left(\sum_{\lambda} \frac{\vec{\omega}_{\lambda}}{x - \triangle_{\lambda}} \right) dx = \frac{N}{2\pi i S_0} \int e^{-\frac{x}{kT}} \, Spur \frac{\vec{\omega}}{x - V - W} dx$$

$$= \frac{N}{2\pi i S_0} \int e^{-\frac{x}{kT}} \frac{\vec{Q}(x)}{D(x)} dx$$

où $\vec{Q}(x)$ est un polynôme en x, dont le degré ne surpasse pas $2j - 1$ et dont les coëfficients sont des vecteurs. Ce polynôme est le coëfficient de δ dans l'élaboration de la déterminante:

$$D'(x) = | x - V_{m'm} - W_{m'm} - \delta \vec{\omega}_{m'm} | = D(x) + \delta \vec{Q}(x) + \ldots$$

Si j est demi-impair et si tous les niveaux dans l'absence de $\vec{H}$ sont doublement dégénérés, on pourra développer les $\vec{\omega}_{\lambda}$ et les $\triangle_{\lambda}$ suivant les puissances de H

$$\left.\begin{aligned} \triangle_{\lambda} &= \triangle_{\pm|\mu|} = \triangle_{\mu}^{0} \pm \triangle_{\mu}^{(1)} + \triangle_{\mu}^{(2)} + \ldots \\ \vec{\omega}_{\lambda} &= \vec{\omega}_{\pm|\mu|} = \pm \vec{\omega}_{\mu}^{(0)} + \vec{\omega}_{\mu}^{(1)} \pm \vec{\omega}_{\mu}^{(2)} \end{aligned}\right\} \mu = \tfrac{1}{2}, \tfrac{3}{2} \ldots j \quad . \quad (52)$$

$$\left.\begin{aligned} 0 &= \sum_{\mu} \triangle_{\mu}^{(2)} = \sum_{\mu} \triangle_{\mu}^{(4)} = \ldots \\ 0 &= \sum_{\mu} \omega_{\mu}^{(1)} = \sum_{\mu} \omega_{\mu}^{(3)} = \ldots \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (53)$$

Si nous désignons les cosinus de direction de $\vec{H}$ par c_1, c_2, c_3:

$$c_1 = \frac{H_x}{H} \qquad c_2 = \frac{H_y}{H} \qquad c_3 = \frac{H_z}{H} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

on aura:

$$\left.\begin{aligned} &\triangle_{\mu}^{(1)} = a_{\mu} H = H \sqrt{\Sigma a_{pq}^{(\mu)} c_p c_q} \;,\; \triangle_{\mu}^{(2)} = b_{\mu} H^2 = H^2 \Sigma b_{pq}^{(\mu)} c_p c_q \text{ etc.} \\ &\vec{\omega}_{\mu}^{(0)} = -\vec{A}_{\mu} = \frac{-\Sigma \vec{A}_p^{(\mu)} c_p}{a_{\mu}} \;,\; \vec{\omega}_{\mu}^{(1)} = \vec{B}_{\mu} H = H \Sigma \vec{B}_p^{(\mu)} c_p \\ &\qquad \;,\; \vec{\omega}_{\mu}^{(2)} = -\vec{C}_{\mu} H^2 \;,\; \text{etc.} \end{aligned}\right\} \quad . \quad (55)$$

où les grandeurs $a_{pq}^{(\mu)}$, $b_{pq}^{(\mu)}$, $\vec{A}_p^{(\mu)}$, $\vec{B}_p^{(\mu)}$ sont des constantes caractéristiques de l'ion perturbé par le champ électrique, et dont le calcul a été indiqué dans § 2 et § 3. Avec ces notations, la formule (51) prend la forme approximative [1])

$$\vec{\Omega} = N \frac{\sum_\mu \left\{ (\vec{A}_\mu + H^2 \vec{C}_\mu) \mathfrak{Sh} \frac{a_\mu H}{kT} + H \vec{B}_\mu \mathfrak{Ch} \frac{a_\mu H}{kT} \right\} e^{\frac{-\Delta_\mu^0 - H^2 b_\mu}{kT}}}{\sum_\mu \mathfrak{Ch} \frac{a_\mu H}{kT} e^{\frac{-\Delta_\mu^0 - H^2 b_\mu}{kT}}} \quad . \quad (56)$$

Pour des températures tellement basses, qu'on n'a besoin que de regarder le niveau le plus bas, cette formule se réduit à la suivante:

$$\vec{\Omega} = N \left\{ (\vec{A} + H^2 \vec{C}) \mathfrak{Sh} \frac{aH}{kT} + H \vec{B} \right\} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (57)$$

où nous avons omis l'indice qui correspond à ce niveau.

Dans la région des valeurs du champ où $\vec{\Omega}$ est linéair en H on trouve

$$\vec{\Omega} = N \frac{\sum (\vec{A}_\mu a_\mu + \vec{B}_\mu kT) e^{\frac{-\Delta_\mu^0}{kT}}}{\sum e^{\frac{-\Delta_\mu^0}{kT}}} \cdot \frac{H}{kT} . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (58)$$

qui pour les basses températures se réduit à

$$\vec{\Omega} = N (\vec{A} a + \vec{B} kT) \frac{H}{kT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (59)$$

Ce sont bien les termes en $\vec{B}_\mu$, qui correspondent aux termes de VAN VLECK dans la théorie de la susceptibilité. Il paraît qu'ils jouent un rôle important dans l'analyse de certaines expériences récentes de BECQUEREL et DE HAAS. Dans cet ordre d'idées il sera bon de se rappeler que les $\vec{\omega}_{m'm}$ et conséquemment les $\vec{A}$, $\vec{B}$ etc. peuvent dépendre encore de la température à cause de l'agitation thermique du réseau. Cette agitation peut aussi influencer un peu le champ électrique, c. à d. les $V_{m'm}$ et les Δ_μ; cependant on prévoit que l'influence de la température sur les $\vec{\omega}_{m'm}$ pourra devenir beaucoup plus importante, parce que ces grandeurs dépendent des niveaux excités de l'ion.

Si nous appliquons les formules de ce paragraphe à la rotation paramagnétique du $Ce\,F_3$, on s'attendra que la prédiction théorique soit

---

[1]) Nous avons omis les $\Delta_\mu^{(3)}$ et les $\vec{\omega}_\mu^{(3)}$ et non pas les $\vec{\omega}_\mu^{(2)}$ quoique les $\Delta^{(3)}$ et les $\vec{\omega}^{(3)}$ donnent lieu à des corrections qui sont du même ordre en H. Dans beaucoup d'applications cette omission paraît être justifiée.

valable aussi pour la rotation dans la tysonite ($La + Ce$, F_3) qui a fait l'objet de tant de recherches de BECQUEREL et DE HAAS. Admettons pour le moment, que la symétrie du champ qui agit sur un ion soit rigoureusement trigonale, de sorte qu'on pourra se baser sur les calculs du § précédent. Tout d'abord on prévoit que dans la région au dessous de 20° c'est seulement le niveau le plus bas (I dans la figure p. 21) qui intervient, de sorte qu'on pourra appliquer les formules (57) et (59). Or on trouve la valeur de a qui correspond à ce niveau à l'aide de (45), en posant

$$D_{0\,(\Delta = -f + aH)} + D_{2\,(\Delta = -f)} = 0$$

ce qui donne:

$$a^2 H^2 = (g\,\mu_B)^2 \left[H_z^2 \left(\frac{2f - 3a}{2f} \right)^2 + \tfrac{9}{4} (H_x^2 + H_y^2) \left(\frac{f + a}{2f} \right)^2 \right]$$

En substituant $a = -\,{}^1/_3\, f$ on trouve:

$$a\,H = \tfrac{6}{7}\,\mu_B \left[\tfrac{9}{4} H_z^2 + \tfrac{1}{4} (H_x^2 + H_y^2) \right]^{1/2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (60)$$

Le moment magnétique parallele à l'axe est donc $\mu_{//} = \frac{9}{7}\,\mu_B \frac{H_{//}}{H}$ et celui perpendiculaire à l'axe est $\mu_\perp = \frac{3}{7}\,\mu_B \frac{H_\perp}{H}$ [1]). Quant à la direction des vecteurs $\vec{A}$ et $\vec{B}$ la symétrie trigonale du champ électrique exige immédiatement, qu'ils soient situés tous les deux dans le plan qui contient la direction de l'axe et la direction du champ, c. à d. que $\vec{A}_3$ et $\vec{B}_3$ dans (55) sont parallèles à l'axe 3 (l'axe du cristal), tandis que $\vec{A}_1$ et $\vec{B}_1$ sont parallèles à l'axe 1, et $\vec{A}_2$ et $\vec{B}_2$ parallèles à l'axe 2, $|A_1|$ étant égal à $|A_2|$ et $|B_1|$ égal à $|B_2|$. Dû à la circonstance que les c_p entrent linéairement dans les expressions (55) pour $\vec{A}$ et $\vec{B}$, la symétrie trigonale du champ, et a fortiori la symétrie hexagonale du cristal, ne peut pas se réfléchir dans la loi selon laquelle $\vec{A}$ et $\vec{B}$ dépendent de la direction de $\vec{H}$.

Les mesures de la rotation dans la tysonite dans un champ parallèle à l'axe [2]) peuvent être représentées par

$$\vec{\Omega} = N \vec{A}' \,\mathfrak{Th} \frac{n\,\mu_B\,H}{k\,T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (61)$$

---

[1]) Pour des deux autres niveaux on trouve par le même procédé

$$\Delta^0 = +f \qquad \mu_{//} = \tfrac{3}{7}\,\mu_B \frac{H_{//}}{H} \qquad \mu_\perp = \tfrac{6}{7}\,\mu_B \frac{H_\perp}{H}$$

$$\Delta^0 = b \qquad \mu_{//} = \tfrac{9}{7}\,\mu_B \frac{H_{//}}{H} \qquad \mu_\perp = 0$$

mais on ne saura pas dire lequel des deux correspond au niveau II et lequel au niveau III.

[2]) J. BECQUEREL et W. J. DE HAAS. Zs. f. Phys. **52**, 678, 1928.

où $\vec{\Omega}$ et $\vec{A}$ sont tous les deux parallèles à l'axe, et où n surpasse légèrement l'unité ($n = 1,0 \rightarrow 1,1$). D'après ce que nous avons dit plus haut, la valeur de a qu'il faudrait substituer dans (57) serait $a = {}^9/_7\, \mu_B = 1,286\, \mu_B$. Peut-être ce désaccord est-il dû au fait que la formule empirique (61) ne tient pas compte des termes en $\vec{B}$ et $\vec{C}$. La valeur de $\vec{A}'$ dans cette formule dépend encore de la température d'une façon qu'il paraît difficile d'expliquer sur la base de (58) si l'on suppose $\vec{A}$ et $\vec{B}$ indépendants de la température.

Les mesures dans un champ perpendiculaire à l'axe ont démontré l'existence d'une rotation aussi dans ce cas. [1]). BECQUEREL et DE HAAS ont trouvé qu'à basses températures cette rotation n'est plus rigoureusement linéaire en H dans les champs les plus forts de l'expérience. Les courbes expérimentales correspondent avec grande précision à une formule du type $\alpha H + \beta H^3$; on peut les décrire à l'aide d'une expression du type (61). Ce qui est remarquable, c'est que pour un champ parallèle à l'axe binaire diagonal et pour un autre parallèle à l'apothème, les rotations sont différentes, aussi bien quant au terme αH que quant au terme βH^3. Cette différence de a pour les deux directions différentes est inexplicable par la théorie que nous avons exquissée, parce que $\vec{A}$ et $\vec{B}$ dans (58), ne peuvent pas réfléchir la symétrie hexagonale du cristal; la différence des β est également inexplicable [2]). Les valeurs de n qu'il faut introduire dans (61) pour représenter les mesures sont 0.69 et 0.57 pour les deux directions. Aucune de ces valeurs ne s'accorde avec la valeur théorique de a dans (57) pour un champ transversal que nous avons déduite plus haut ($a = \frac{3}{7}\, \mu_B = 0.43\, \mu_B$); toutefois l'écart n'est pas énorme; il s'explique peut-être en partie si l'on tient compte des termes en $\vec{B}$ et $\vec{C}$ dans (56).

En somme il faut conclure que la théorie donnée plus haut, quoique plus satisfaisante que celle donnée antérieurement (voir les art. I et II), n'explique pas tous les détails de l'expérience. Comme de nouvelles mesures sur la tysonite viennent d'être faites au laboratoire de Leiden, nous ne voulons pas discuter en ce moment les causes différentes qui pourraient expliquer les écarts.

---

1) J. BECQUEREL et W. J. DE HAAS. Proc. Amsterdam **33**, 937, 1930.

2) Si l'on tient compte de l'écart de la symétrie trigonale, qui selon OFTEDAL doit exister dans le réseau, la différence des a reste toujours inexplicable; la partie de la rotation qui est linéaire en H est toujours représentée par (59) où $\vec{A}\, a\, H$ et $\vec{B}\, H$ sont des fonctions vectorielles linéaires de $\vec{H}$, qui ne peuvent pas montrer une symétrie hexagonale. Toutefois on comprend de cette manière que les deux valeurs de β peuvent être différentes.