



HAL
open science

La constante du champ moléculaire. Equation d'état magnétique et calorimétrie

Pierre Weiss

► **To cite this version:**

Pierre Weiss. La constante du champ moléculaire. Equation d'état magnétique et calorimétrie. Journal de Physique et le Radium, 1930, 1 (5), pp.163-175. 10.1051/jphysrad:0193000105016300 . jpa-00205419

HAL Id: jpa-00205419

<https://hal.science/jpa-00205419>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**LA CONSTANTE DU CHAMP MOLÉCULAIRE.
ÉQUATION D'ÉTAT MAGNÉTIQUE ET CALORIMÉTRIE.**

par PIERRE WEISS.

Sommaire. — Les phénomènes qui ont été interprétés par le champ moléculaire sont de deux espèces. Ils se rattachent soit à l'équation d'état des ferromagnétiques, soit à des propriétés calorimétriques. Les premiers s'expriment au moyen du champ moléculaire terme correctif de l'équation d'état h_m , les seconds au moyen du champ moléculaire énergétique H_m .

Différentes hypothèses possibles et la relation entre les deux champs moléculaires sont examinées et les faits favorables à l'hypothèse simple $h_m = n\sigma$, où n est une constante et σ l'aimantation sont énumérés. L'étude de l'aimantation du nickel donne lieu à une objection à première vue décisive reposant sur la courbure des lignes $\sigma =$ constante.

Cette objection est levée en tenant compte de ce que l'équation d'état expérimentale se rapporte non à une substance formée d'atomes porteurs de moments fixes, mais à un alliage de titre variable des nickels à 3 et à 8 magnétons. La discussion des mesures calorimétriques permet d'établir que le champ moléculaire aux hautes températures pour les aimantations faibles et aux basses températures à la saturation est donné par $n\sigma$, où le coefficient n a la même valeur numérique bien que le moment des atomes ait changé.

1. Equation d'état du paramagnétisme et du ferromagnétisme. — Rappelons que l'on peut édifier une théorie du ferromagnétisme en remplaçant dans l'équation d'état des paramagnétiques :

$$\sigma = \mathcal{L} \frac{H}{T} \quad (1)$$

qui exprime que l'intensité d'aimantation σ n'est fonction que du quotient du champ H par la température T , le champ extérieur H par la somme du champ extérieur et du champ moléculaire h_m . On obtient ainsi l'équation d'état des ferromagnétiques :

$$\sigma = \mathcal{L} \frac{H + h_m}{T}. \quad (2)$$

Avec plus de précision, l'équation (1) est comme Langevin l'a montré, la loi de l'aimantation d'une substance qui partagerait avec les gaz parfaits la propriété d'une énergie fonction de la température seulement et où, par conséquent, les aimants élémentaires n'exerceraient pas d'action mutuelle d'orientation. Une telle substance devrait plus exactement être désignée comme purement paramagnétique, l'expression de paramagnétisme étant conservée conformément à l'usage pour tous les cas d'aimantation faible et proportionnelle au champ.

Nous appelons la quantité h_m au moyen de laquelle on ramène le ferromagnétisme au paramagnétisme pur le *champ moléculaire correctif de l'équation d'état* pour le distinguer du *champ moléculaire énergétique* que nous serons aussi amenés à considérer et que nous définissons par :

$$H_m = - \frac{\partial U}{\partial \sigma} \quad (3)$$

où U est l'énergie de la substance considérée. Tant que l'on laisse à h_m toute la généralité d'une fonction de σ et de T :

$$h_m = \varphi(\sigma, T) \quad (4)$$

une loi d'aimantation quelconque peut être représentée par (2).

L'hypothèse ne commence que quand on restreint le choix de la fonction, lorsque l'on admet, par exemple, que h_m n'est fonction que de σ :

$$h_m = \varphi(\sigma) \quad (5)$$

ou d'une manière plus spéciale :

$$h_m = n\sigma \quad (6)$$

comme cela a été fait jusqu'à présent.

2. Mécanisme du champ moléculaire. — La polarisation électrique, ou moment électrostatique P de l'unité de volume, produit dans un diélectrique un champ électrostatique interne E , donné par la formule de Lorentz :

$$E = \frac{4}{3} \pi P \quad (7)$$

Si le champ moléculaire était produit par le mécanisme magnétique analogue on aurait :

$$h_m = \frac{4}{3} \pi I = \frac{4}{3} \pi d \cdot \sigma \quad (8)$$

où I est l'aimantation rapportée au volume et d la densité.

Mais on se rend compte facilement que les champs ainsi obtenus sont plus de mille fois trop faibles pour expliquer les phénomènes ferromagnétiques. On peut essayer de tourner la difficulté en admettant ⁽¹⁾ que des dipôles électrostatiques de moment ε sont liés aux moments magnétiques élémentaires μ et ont la même direction qu'eux. Avec des dipôles dont les moments sont de l'ordre de grandeur de tous ceux qui sont connus par l'étude des diélectriques, on obtient les actions mutuelles d'orientation nécessaires.

Dans cette hypothèse h_m est un langage magnétique pour exprimer des forces électrostatiques. Le moment exercé par une substance aimantée sur un aimant élémentaire de moment μ placé perpendiculairement à l'aimantation σ s'exprime par :

$$h_m \times \mu$$

et sera effectivement donné par :

$$\frac{4}{3} \pi P \times \varepsilon.$$

On aura donc :

$$h_m = \frac{4}{3} \pi P \frac{\varepsilon}{\mu}.$$

Mais P et I sont produits par l'orientation des mêmes porteurs des moments ε et μ , donc

$$\frac{P}{I} = \frac{\varepsilon}{\mu}$$

et

$$h_m = \frac{4}{3} \pi \frac{\varepsilon^2}{\mu^2} I = \frac{4}{3} \pi \frac{\varepsilon^2}{\mu^2} d \cdot \sigma$$

L'interprétation électrostatique conduit donc à l'hypothèse très spéciale exprimée par :

$$h_m = n\sigma \quad (6)$$

⁽¹⁾ P. WEISS, *C. R.*, t. 178 (1924), p. 739; DEBYE, *Handbuch der Radiologie*, t. 6 (1925), p. 703.

Le champ moléculaire h_m est proportionnel à l'aimantation et dirigé comme elle, avec la valeur du coefficient :

$$n = \frac{4}{3} \pi d \frac{\varepsilon^2}{\mu^2}. \quad (9)$$

Mais cette hypothèse rencontre des difficultés ⁽¹⁾. L'image est tout au moins incomplète ne rendant pas compte des champs moléculaires négatifs dont les paramagnétiques fournissent de nombreux exemples.

Récemment Heisenberg ⁽²⁾ a indiqué un autre mécanisme possible du champ moléculaire. Il est fondé sur les phénomènes d'échanges auxquels la mécanique ondulatoire attribue aussi la liaison chimique homéopolaire. L'expression qu'il donne pour le champ moléculaire est, transcrite dans nos notations :

$$h_m = \frac{N_0 Z J_0}{2 \sigma_0^2} \left(1 - \frac{N_0 Z J_0}{RT} \right) \sigma, \quad (10)$$

où N_0 nombre d'Avogadro.

Z nombre d'atomes voisins de l'atome considéré (12 dans le réseau du cube à faces centrées).

J_0 une constante qui représente l'énergie de cohésion.

σ_0 la saturation absolue de l'atome gramme.

R la constante des gaz.

Cette expression a une parenté évidente avec l'hypothèse usuelle (6). Elle en diffère en un point essentiel : la constante du champ moléculaire décroîtrait quand la température s'abaisse. Le terme thermique deviendrait infini au zéro absolu, mais à la limite la déduction n'est plus valable.

Il importait déjà du point de vue purement expérimental de l'étude de l'équation d'état de préciser nos connaissances sur le champ moléculaire. La théorie de Heisenberg augmente l'intérêt de cet examen.

3. Données expérimentales sur le champ moléculaire. — Les phénomènes auxquels on peut demander des renseignements sur le champ moléculaire sont les suivants :

1° La variation thermique de l'aimantation spontanée.

2° La variation de l'aimantation en fonction du champ au-dessous du Point de Curie.

3° La variation thermique de l'aimantation paramagnétique au-dessus du Point de Curie.

4° L'aimantation anisotrope de la pyrrhotine.

A ces phénomènes magnétiques il y a lieu d'ajouter deux phénomènes thermiques :

5° Les termes magnétiques de la chaleur spécifique.

6° Le phénomène magnétocalorique.

Le nickel est la seule substance sur laquelle on possède une étude expérimentale assez complète.

Voyons dans quelle mesure ces diverses sources d'information sont utilisables pour la détermination effective du champ moléculaire.

La variation thermique de l'aimantation spontanée résulte de la connaissance de la loi du paramagnétisme (1) et de celle du champ moléculaire (4), (5) ou (6). Inversement, ayant observé cette variation, si l'une de ces lois était connue, on pourrait en déduire l'autre. Mais la loi du paramagnétisme, qui est à la base de l'aimantation ferromagnétique est encore inconnue ⁽³⁾.

⁽¹⁾ DEBYE, *Physik. Z.*, t. 27 (1926), p. 67.

⁽²⁾ *Z. für Phys.*, t. 49 (1928), 619.

⁽³⁾ Voir, par exemple, P. WEISS et R. FORRER, *Ann. de Phys.*, 10^e s., t. 12 (1929), p. 291.

Le deuxième phénomène, la variation de l'aimantation en fonction du champ dans la région ferromagnétique, permet en principe la détermination du champ moléculaire⁽¹⁾. Mais elle est compliquée du fait que les variations apparentes provenant du changement de direction de l'aimantation spontanée viennent s'ajouter aux variations vraies de sa grandeur⁽²⁾. L'aimantation parasite⁽³⁾ phénomène étranger superposé au ferromagnétisme achève de la rendre impraticable dans le cas du nickel.

Par contre l'aimantation faible au-dessus du Point de Curie donne un renseignement précieux. Pour le nickel, entre 480° et 880° C on a exactement :

$$h_m = 117\,4006 \text{ (}^4\text{)}. \quad (11)$$

Donc si l'on développe h_m de l'équation (2) suivant les puissances de σ les termes d'ordre supérieur seuls peuvent dépendre de la température.

Les phénomènes compliqués que présente la pyrrhotine dans le plan magnétique ont pu être reproduits en admettant que dans la direction de facile aimantation la saturation est obtenue dans un champ nul et que dans la direction de difficile aimantation, perpendiculaire à la première, l'aimantation I_y est proportionnelle au champ. Dans cette direction le champ extérieur doit surmonter un champ structural interne proportionnel à l'aimantation. Cette interprétation peut se déduire de l'hypothèse du champ moléculaire en admettant que le coefficient de ce champ N_x dans la direction de facile aimantation, est plus grand que le coefficient N_y dans la direction de difficile aimantation⁽⁵⁾. Le champ structural est alors :

$$H_s = (N_x - N_y) I_y \text{ (}^6\text{)}. \quad (12)$$

Or la proportionnalité de H_s et de I_y a été établie avec une bonne approximation à la température ordinaire.

Nous reproduisons dans la figure 1 les aimantations I_y portées en fonction des champs structuraux⁽⁷⁾. Ziegler⁽⁸⁾ a repris ces mesures dans le plan magnétique et n'a pas retrouvé la légère concavité vers le haut que présentent les courbes de la figure 1 et qui était par conséquent accidentelle. Il a étendu les mesures à toutes les températures de l'ambiante au Point de Curie et a obtenu les résultats consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

t °C	H	I_m	$(N_x - N_y) I_m$	$N_x - N_y$ (brut)	$N_x - N_y$ (corrigé)
17°	5 440	63,5	6 940	109,3	118,1
	1 940	62,8	6 940	110,5	118,1
98°	5 440	56,05	6 035	107,7	117,3
	1 940	55	6 035	109,7	117,7
179°	5 440	43,15	4 565	105,8	116,9
	1 940	44,1	4 565	103,4	112,5
276°	5 440	23,16	2 306	99,5	116,7
294°,5	5 440	17,63	1 843	104,5	117,8
315°,5	5 440	11,6	1 224	105,5	115,7

Les nombres de l'avant-dernière colonne ont été calculés à partir des données expérimentales en s'appuyant sur les propriétés schématiques que nous avons résumées ci-dessus

(1) P. WEISS et R. FORRER, *loc. cit.*, p. 318, équation (37).

(2) P. WEISS et R. FORRER, *Ann. de Phys.*, 10^e s., t. 5 (1926), p. 199.

(3) P. WEISS et R. FORRER, *Ann. de Phys.*, 10^e s., t. 12 (1929), p. 316.

(4) Par $n = \Theta C$, avec la constante de Curie $C = 0,005545$ et le point de Curie paramagnétique $\Theta = 681^\circ\text{K}$.

(5) Pierre WEISS, *J. Phys.*, 4^e s., t. 6 (1907), p. 667.

(6) Aimantation et coefficients sont ici rapportés à l'unité de volume.

(7) P. WEISS, *J. Phys.*, 4^e s., t. 4 (1905), p. 490.

(8) *Thèse Zurich*, 1915.

et qui reviennent à admettre que dans la direction de facile aimantation, la saturation est atteinte dans un champ nul et que cette aimantation tourne sans changer de grandeur quand

490

WEISS

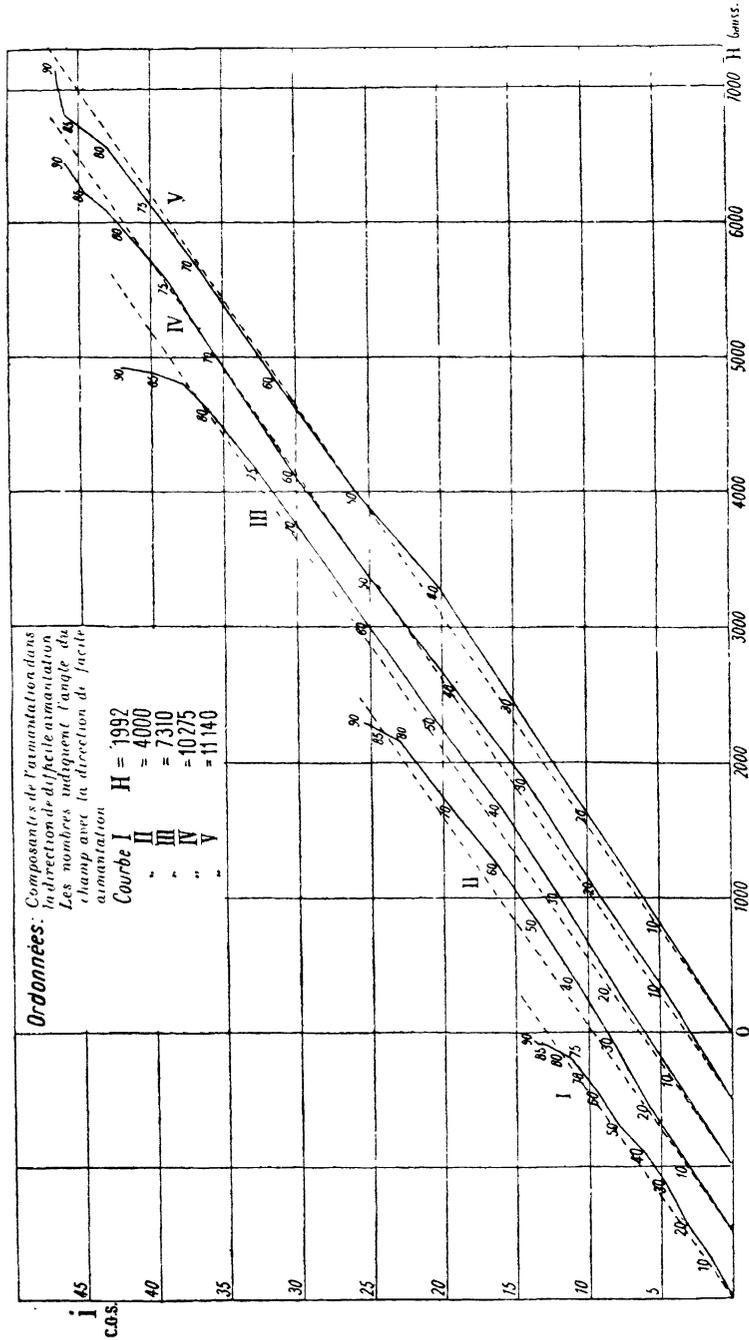


Fig. 1.
 Pyrrhotine. — Abscisses : champ structural; Ordonnées : composante de l'aimantation dans la direction de difficile aimantation.

le champ s'écarte de la direction de facile aimantation. Ziegler a apporté une correction à ces nombres (dernière colonne, nombres corrigés) en tenant compte de ce que, en réalité, il

se produit dans les champs finis une « approche vers la saturation ». La légitimité de la correction de Ziegler est certaine, le doute ne peut porter que sur l'évaluation de sa grandeur. Quoi qu'il en soit, l'avant-dernière colonne non corrigée donne déjà la constance du coefficient du champ structural avec une certaine approximation qui est encore améliorée par la correction.

La constance de $N_x - N_y$ est une présomption en faveur de la constance de chacun des deux termes.

Le phénomène magnétocalorique observé au-dessus du Point de Curie confirme la valeur de la constante du champ moléculaire déduite de l'observation de l'aimantation sans apporter de renseignement nouveau. Au-dessous du Point de Curie l'aimantation parasite du nickel rend illusoire son emploi pour la détermination du champ moléculaire.

Reste l'anomalie de la chaleur spécifique des ferromagnétiques qui a déjà donné une confirmation de la théorie du champ moléculaire par la discontinuité de la chaleur spécifique vraie au Point de Curie et dont nous verrons que l'on peut encore tirer un renseignement important.

4. Champ moléculaire correctif de l'équation d'état et champ moléculaire énergétique. Propriétés thermodynamiques. — Les deux derniers phénomènes s'expriment par le champ moléculaire énergétique H_m , équation (3), dont il est utile de préciser la relation avec le champ moléculaire correctif de l'équation d'état h_m .

La thermodynamique donne immédiatement :

$$H_m = T \frac{\partial H}{\partial T} - H, \quad (13)$$

$$H_m = h_m + T \frac{\partial h_m}{\partial T} \quad (14)$$

et inversement :

$$h_m = \frac{1}{T} \int_0^{\frac{1}{T}} H_m d \frac{1}{T}, \quad (14a)$$

et :

$$\frac{1}{T} \frac{\partial H_m}{\partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial T^2}. \quad (15)$$

Les équations (14) et (14 a) apprennent que quand H_m , ou h_m , dépend de la température, ces deux quantités sont différentes et que quand l'une des deux est indépendante de la température, l'autre lui est égale.

Del'équation (15) résulte que, quand les lignes d'égale aimantation sont des droites, le champ moléculaire énergétique est indépendant de la température :

$$\frac{\partial H_m}{\partial T} = 0 \quad (16)$$

et réciproquement. Ces lignes que l'on peut tracer au moyen des données magnétiques, fournissent donc un critérium commode pour établir si le cas simple : identité des deux champs moléculaires et leur indépendance de la température, est réalisé.

Dans ce cas, l'énergie et l'entropie se partagent l'une et l'autre en une partie thermique indépendante de l'aimantation et une partie magnétique indépendante de la température. On a en effet :

$$dU = c_r dT - H_m d\sigma$$

où c_σ est la chaleur spécifique à aimantation constante. La condition (16) apprend que :

$$\frac{\partial c_\sigma}{\partial \sigma} = 0 \quad (17)$$

et dans :

$$U - U_0 = \int_0^T c_\sigma dT - \int_0^\sigma H_m d\sigma \quad (18)$$

où U_0 est l'énergie au zéro absolu la substance n'étant pas aimantée, le premier terme est indépendant de l'état d'aimantation, le second de la température.

La quantité de chaleur communiquée étant :

$$dQ = c_\sigma dT - (H + H_m) d\sigma,$$

il vient pour l'entropie :

$$dS = \frac{c_\sigma}{T} dT - \frac{H + H_m}{T} d\sigma.$$

Quand la condition $H_m = h_m$ est vérifiée $\frac{H + H_m}{T}$ est la variable de l'équation du paramagnétisme (2), donc une fonction de σ

$$\frac{H + H_m}{T} = \mathcal{E}_{-1}(\sigma), \quad (19)$$

et l'entropie :

$$S = \int_0^T \frac{c}{T} dT - \int_\sigma^{\sigma_0} \mathcal{E}_{-1}(\sigma) d\sigma, \quad (20)$$

se décompose, comme l'énergie, en un terme thermique indépendant de l'aimantation et un terme magnétique indépendant de la température.

L'hypothèse pratiquée jusqu'à présent :

$$h_m = n\sigma \quad (6)$$

rentre dans ce cas simple.

5. Etude spéciale du nickel. Objection provenant de la courbure des lignes $\sigma = \text{constante}$. — Les lignes $\sigma = \text{constante}$ du nickel ont été examinées à propos de l'étude expérimentale de l'équation d'état (1). Elles sont nettement courbées. Nous reproduisons dans la figure 2 celles qui concernent la région voisine du Point de Curie. Comment ce résultat peut-il se concilier avec l'ensemble de données favorables à l'hypothèse $H_m = n\sigma$?

Cherchons par quel mécanisme H_m et h_m peuvent dépendre de la température. On peut distinguer une dépendance vraie et une dépendance apparente.

L'énergie cinétique a une valeur déterminée par le nombre et la nature des degrés de liberté. Elle n'est fonction que de la température et ne contribue pas au champ moléculaire $H_m = -\frac{\partial U}{\partial \sigma}$. Celui-ci provient donc entièrement de l'énergie potentielle. Alors, ou

bien une même aimantation σ est obtenue par les mêmes valeurs des coordonnées de position, quelle que soit la vitesse avec laquelle elles varient, et l'énergie potentielle et H_m sont indépendants de la température. Ou bien, quand les vitesses sont différentes, la même aimantation est produite par d'autres valeurs des coordonnées de position. Ce cas peut se présenter quand les parties élémentaires de la matière sont compressibles. L'énergie potentielle, et avec elle H_m et h_m , sont alors fonction de la température. C'est une dépendance vraie.

(1) P. WEISS et R. FORRER, *Ann. de Phys.*, 10^e s., t. 5 (1926), p. 205.

Il se peut aussi que la variabilité du champ moléculaire avec la température ne soit pas inhérente au mécanisme de l'équation d'état, mais provienne de ce que l'hypothèse implicite de l'invariabilité des moments élémentaires n'est pas vérifiée. Bien n'est plus fréquent, en effet, que les changements de moments. Il résulte par exemple de l'étude des ferrocobalts et des nickel-cobalt, qu'aussi bien le fer que le cobalt existent aux très basses températures dans trois états de moments différents (1).

Les paramagnétiques fournissent, eux aussi, des exemples nombreux de variations de moments (2). Il semble établi que pour ces dernières substances, le moment doit être calculé au moyen de la formule classique de Langevin (3). Mais la question de doctrine — formule classique ou formules quantiques — ne met en cause que la valeur numérique des moments et non la multiplicité de leurs valeurs.

Le moment atomique du nickel aux basses températures est de trois magnétons, et au-dessus de 480°C il est de huit magnétons. Aucun phénomène n'indique une variation brusque dans l'intervalle. La saturation absolue σ_0 varie donc en fonction de la température et, peut-être, en fonction du champ, et l'on est amené à remplacer l'équation du paramagnétisme :

$$\sigma = \mathcal{L} \frac{H}{T} \quad (1)$$

par

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \mathcal{L} \frac{H}{T}, \quad (21)$$

mettant σ_0 en évidence.

Le métal peut être considéré comme un alliage à titre variable des deux nickels. Nous nous servirons de ce langage et indiquerons l'état de la substance par le titre x en nickel à 8 magnétons. La saturation absolue sera :

$$\sigma_0 = x\sigma_{0,8} + (1 - x)\sigma_{0,3} \quad (22)$$

Supposons que le mécanisme de l'aimantation du nickel à *titre fixé*, soit tel que h_m , soit indépendant de la température. Si l'on voulait exprimer complètement les propriétés d'un ferromagnétique de moment *variable* en corrigeant par un h_m convenablement choisi l'équation d'un paramagnétique de moment *fixe*, h_m contiendrait non seulement les actions mutuelles d'orientation, mais encore l'effet de la variabilité de σ_0 et serait lui-même variable avec la température. Ce serait une variation apparente, introduite par un phénomène étranger au mécanisme de l'équation d'état.

S'il en est ainsi, l'objection des lignes $\sigma = \text{constante}$ courbes est levée et rien ne s'oppose plus à ce que l'on fasse pour le champ moléculaire énergétique l'hypothèse :

$$H_m = n\sigma$$

On aurait alors pour toute substance hypothétique à titre fixe, le champ correctif de l'équation d'état :

$$h_m = n\sigma$$

et l'équation d'état réelle s'obtiendrait en introduisant la variation de σ_0 .

6. Renseignements tirés de la chaleur spécifique du nickel. — Les mesures calorimétriques étant faites dans un champ nul, l'aimantation est égale à l'aimantation spontanée et l'accroissement d'énergie provient tout entier de la chaleur communiquée.

Quand on ramène au volume constant la chaleur atomique d'un métal non ferromagnétique et qu'on la corrige en outre de la dégénérescence quantique et d'un terme lente-

(1) P. WEISS et R. FORRER, *Ann. de Phys.*, 10^e s., t. 12 (1929), p. 353.

(2) Voir par exemple G. FOIX, *Comptes Rendus*, t. 180 (1925), 919. *Trans. Americ. Electro-chemical Soc.*, vol. LV (1929), 97.

(3) P. WEISS et R. FORRER, *Comptes Rendus*, t. 186 (1928), p. 884.

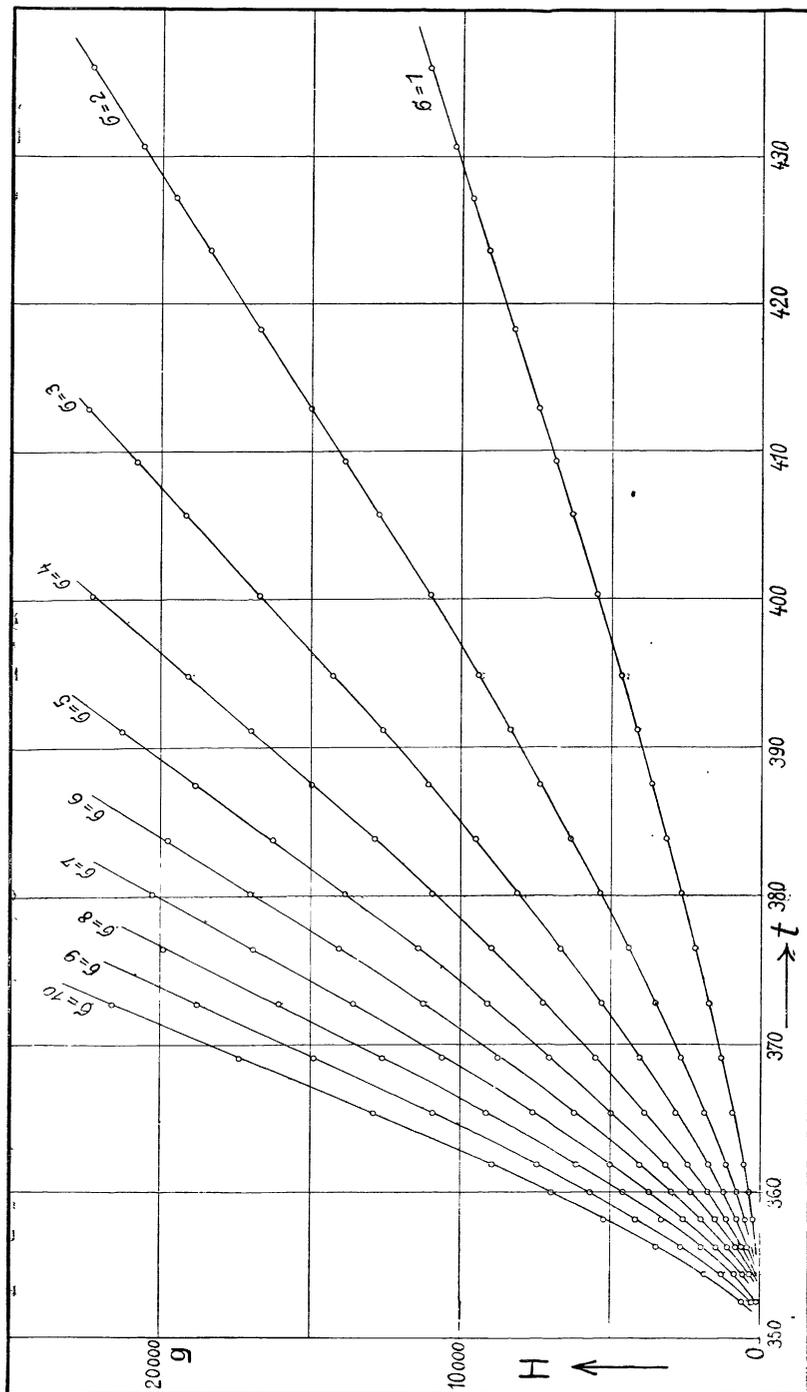


Fig. 2. — Lignes g — constante du nickel.

ment croissant avec la température, propre à tous les métaux, il reste la valeur normale :

$$6 \frac{R}{2J}$$

où R est la constante des gaz et J l'équivalent mécanique de la calorie. C'est six fois la chaleur atomique provenant de l'énergie cinétique attachée à un degré de liberté.

La chaleur atomique des ferromagnétiques présente une anomalie consistant en un excès sur la valeur normale.

La figure 3 donne cet excès dans le cas du nickel ; il est nul au zéro absolu. On

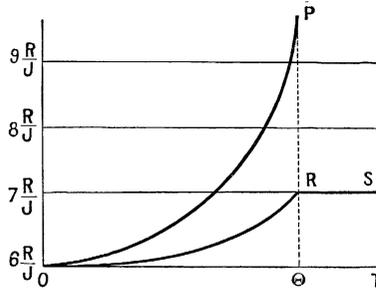


Fig. 3.

s'attendait à retrouver la valeur normale au-dessus du Point de Curie où, l'énergie magnétique étant nulle, le terme thermique existe seul. S'il en avait été ainsi, l'aire totale de l'excès sur la valeur normale eût mesuré la totalité de la chaleur employée à la désaimantation, c'est-à-dire l'énergie magnétique (négative) à la saturation et au zéro absolu.

Au lieu de cela au-dessus du Point de Curie, la partie thermique de la chaleur atomique est égale à :

$$7 \frac{R}{2J} \text{ (}^1\text{),}$$

elle a donc augmenté de $R2J$ suivant une loi inconnue entre 0°K et Θ° .

L'aire totale $OP\Theta$ étant donnée directement par les mesures, nous allons chercher à évaluer l'aire $OR\Theta$ de la partie non magnétique de l'excédent afin de déterminer par différence l'aire de la partie magnétique.

La constante du champ moléculaire, $n = 117\,400$, déduite des mesures paramagnétiques entre $T = 750^\circ\text{K}$ et $1\,450^\circ\text{K}$, une région où le titre $x = 1$ reste fixe, donne exactement par :

$$c_m = - \frac{n}{2J} \left(\frac{d\sigma^2}{dT} \right)_\Theta \quad (23)$$

la discontinuité PR au point de Curie $\Theta = 630^\circ\text{K}$ ⁽²⁾. La ligne de séparation des deux aires passe donc par R .

Si l'accroissement d'énergie magnétique par degré s'exprime exactement par (23) au Point de Curie, cette formule doit encore la donner approximativement quelques degrés au-dessous. Or, les expériences anciennes d'accord avec les nouvelles mesures de M^{me} Lapp (*loc. cit.*), donnent en retranchant ce terme magnétique, calculé avec la même valeur de n , des points notablement plus bas que R . Ils ont été portés dans la figure 4.

(¹) P. WEISS. *C. R.*, t. 187 (1928), p. 12.

(²) Pierre WEISS et P.-N. BECK, *J. de Phys.*, 4^e s., t. 7 (1908), p. 279; Pierre WEISS, A. PICCARD et CARRARD, *Arch. Sc. phys. et nat.*, t. 42 (1917), p. 278, t. 43, pp. 22, 113 et 119. Pour la valeur numérique M^{me} Ch. LAPP, *Ann. de Phys.*, 10^e s., t. 12 (1929), p. 442.

D'autre part, l'accroissement de l'excédent total à partir du zéro absolu est faible. Il en est de même a fortiori de la partie thermique. Pour ces diverses raisons, il est évident que l'aire $OR\Theta$ est notablement inférieure à celle du triangle $OR\Theta$, à $\frac{1}{2} \frac{R}{2J} \Theta$. Elle est certainement plus voisine de celle d'une parabole d'axe horizontal et de sommet R :

$$0,33 \frac{R}{2J} \Theta.$$

On ne commet vraisemblablement pas dans cette évaluation une erreur supérieure à 10 pour 100.

Dans la figure 4, l'excédent total sur la valeur normale $6 \frac{R}{2J}$ est représenté d'après des mesures anciennes où la chaleur spécifique vraie avait été déduite de la chaleur spécifique

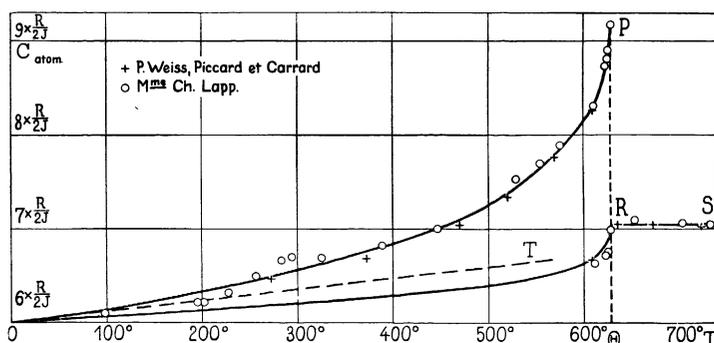


Fig. 4. — Excès de la chaleur atomique du nickel sur la valeur normale.

moyenne entre la température ambiante et T ⁽¹⁾ et d'après les mesures directes de la chaleur spécifique vraie ⁽²⁾.

La mesure de l'aire de $OPR\Theta O$ donne

$$0,74 \frac{R\Theta}{2J} \quad \text{P. Weiss, Piccard et Carrard.}$$

$$0,76 \frac{R\Theta}{2J} \quad \text{M}^{\text{me}} \text{ Ch. Lapp.}$$

La différence provient surtout de ce que la correction de dégénérescence quantique de M^{me} Lapp est plus forte et probablement plus exacte comme reposant sur des mesures à température plus basse. Elle admet pour la température caractéristique de Debye $\theta = 380^\circ\text{K}$, au lieu de 343°K qui avait été pris pour le calcul des premières expériences.

Il s'ensuit pour l'énergie totale de désaimantation :

$$0,74 - 0,33 = 0,41 \frac{R\Theta}{2J}$$

et
$$0,76 - 0,33 = 0,43 \frac{R\Theta}{2J}.$$

Le calcul de l'énergie d'aimantation $-\frac{1}{2} n \sigma_0^2$ au zéro absolu avec la valeur $n = 117\,400$,

⁽¹⁾ P. WEISS, PICCARD et CARRARD, *loc. cit.*

⁽²⁾ M^{me} CH. LAPP, *loc. cit.*

provenant des mesures aux températures élevées, $\tau_0 = 57,55$ (se rapportant l'une et l'autre à l'unité de masse) et $\Theta = 630^\circ\text{K}$ donne pour l'atome ($\text{Ni} = 58,68$),

$$- 0,436 \frac{R\Theta}{2J}$$

qui s'accorde d'une manière frappante avec la valeur déduite de la mesure des chaleurs spécifiques. *Le coefficient du champ moléculaire a donc la même valeur pour les aimantations faibles aux températures élevées et pour la saturation au zéro absolu.*

Cela est d'autant plus remarquable que dans la première région le nickel est dans l'état à 8 magnétons et dans la seconde dans celui à 3 magnétons. Il ne semble pas que ce soit une généralisation trop audacieuse que d'admettre que n est le même dans l'intervalle, pour tous les nickels à titre fixé.

Sans doute la précision avec laquelle cette proposition est établie n'est pas très élevée. Mais on se rend compte de sa portée au moyen de l'image électrostatique (p. 164) dont nous nous sommes déjà servis. Le coefficient du champ moléculaire étant donné par :

$$n = \frac{4}{3} \pi d \left(\frac{\epsilon}{\mu} \right)^2. \quad (9)$$

si, μ variant de 3 à 8 magnétons, le moment électrostatique ϵ , auquel on attribue les actions mutuelles d'orientation était constant, le coefficient n varierait dans le rapport de 64 : 9, soit environ de 7 : 1.

Pour que n conserve la même valeur il faut que le moment magnétique et le moment électrostatique superposés restent dans le même rapport. D'une manière plus générale et indépendamment de toute hypothèse, il faut que moment atomique et porteur du champ moléculaire varient proportionnellement.

De là à conclure que les deux effets sont dus au même mécanisme il n'y a qu'un pas.

7. Hypothèse de M. E. Bauer. — M. E. Bauer a énoncé récemment ⁽¹⁾ une hypothèse séduisante au sujet de la part de la chaleur atomique qui se traduit finalement par l'énergie d'un nouveau degré de liberté.

Ce terme proviendrait de l'énergie cinétique d'un oscillateur dont l'énergie d'aimantation $-\frac{n\sigma^2}{2}$ serait l'énergie potentielle. Le mouvement, oscillatoire aux basses températures, achèverait de se transformer en rotation au Point de Curie.

Dans le voisinage du zéro absolu où le champ moléculaire est fort et la période courte, le mouvement oscillatoire serait fortement dégénéré; le mouvement de rotation serait normal au Point de Curie.

Tant que les oscillations sont de faible amplitude l'énergie potentielle est égale à l'énergie cinétique. M. Bauer a déjà remarqué au moyen de données expérimentales peu certaines et en s'appuyant implicitement sur la constance de n que nous venons d'établir qu'il semble bien que les deux termes de l'excédent sur la chaleur spécifique d'un corps non ferromagnétique soient égaux à la température ordinaire.

Ce contrôle peut se faire de la manière suivante. On connaît bien la variation de l'aimantation spontanée aux basses températures. Elle est donnée par ⁽²⁾

$$\tau = \tau_0 \left(1 - 0,00535 \left(\frac{T}{100} \right)^2 - 0,00013 \left(\frac{T}{100} \right)^4 \right), \quad (24)$$

⁽¹⁾ *J. Phys.*, 6° s., t. 10 (1929), p. 354.

⁽²⁾ d'après P. WEISS et R. FORRER, *Ann. de Phys.*, 10° s., t. 12, p. 322

d'où, en admettant $n = 117\,400$, pour la partie de la chaleur spécifique provenant de l'énergie potentielle, rapportée à l'atome, en ne conservant que le premier terme :

$$c_m = 0,000387 T.$$

Si le terme cinétique est égal au potentiel, c_m est aussi le coefficient angulaire de la tangente à l'origine de la courbe OR de la figure 4. En le doublant on a donc celui de la tangente à la courbe OP représentant l'excédent total. L'ordonnée de cette tangente au Point de Curie est :

$$0,74 \frac{R}{2J}.$$

Cette tangente a été tracée d'après ce calcul en OT. On voit qu'elle s'accorde bien avec l'ensemble des observations, malgré des fluctuations assez importantes des points de part et d'autre du tracé régulier.

L'hypothèse de M. Bauer est donc vérifiée par les mesures des chaleurs spécifiques, appuyées sur la constance de n et sur la variation thermique de l'aimantation spontanée aux basses températures, laquelle est compatible avec le postulat de Nernst ⁽¹⁾. Inversement, si l'interprétation de M. Bauer est admise, la détermination numérique que nous avons faite de la valeur de n pour la saturation aux basses températures gagne en précision.

8. Résumé. — Malgré le changement de moment de l'atome de nickel entre les basses températures et le Point de Curie et la complication qui en résulte pour l'équation d'état, l'invariabilité du coefficient n du champ moléculaire représente bien l'ensemble des faits, tant magnétiques que thermiques.

(1) Pierre WEISS et R. FORRER, *Ann. de Phys.*, 10^e s., t. 12, p. 293.