



**HAL**  
open science

## Propriétés magnétiques du manganèse et du chrome en solution solide étendue

L. Néel

► **To cite this version:**

L. Néel. Propriétés magnétiques du manganèse et du chrome en solution solide étendue. Journal de Physique et le Radium, 1932, 3 (4), pp.160-171. 10.1051/jphysrad:0193200304016000 . jpa-00233092

**HAL Id: jpa-00233092**

**<https://hal.science/jpa-00233092>**

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.

# PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DU MANGANÈSE ET DU CHROME EN SOLUTION SOLIDE ÉTENDUE

Par M. L. NÉEL.

Institut de Physique de Strasbourg.

**Sommaire.** — Dans la première partie du travail, l'auteur montre que le manganèse en solution solide étendue dans le cuivre ou l'argent, le chrome en solution dans l'or possèdent un paramagnétisme qui obéit à la loi de Weiss :  $\chi = C / (T - \Theta)$ . Les constantes de Curie sont proportionnelles à la quantité de chrome ou de manganèse : le moment du chrome est dans ces conditions de 23,47 magnétons de Weiss.

Dans la deuxième partie, l'auteur passe en revue les directions suivant lesquelles on pourrait chercher une interprétation du paramagnétisme indépendant de la température. La théorie de Pauli ne fournit pas la solution pour le manganèse et le chrome. Les anomalies à basse température d'une substance à champ moléculaire négatif, suivant le schéma proposé par l'auteur, permettent d'interpréter d'une façon satisfaisante l'ensemble des résultats expérimentaux. Le chrome et le manganèse possèdent donc un moment magnétique et un champ moléculaire négatif qui, exprimé en degrés, est pour le manganèse :  $\Theta = -4720^\circ$  K. et pour le chrome :  $\Theta = -4150^\circ$  K.

## I. Résultats expérimentaux.

**1. Introduction.** — Un grand nombre de métaux, plus de vingt, possèdent un paramagnétisme indépendant de la température <sup>(1)</sup>. D'ailleurs, il doit y en avoir bien davantage car le diamagnétisme, qui est une propriété atomique générale, peut masquer un paramagnétisme faible. En fait, le cuivre, faiblement diamagnétique dans les conditions ordinaires, devient paramagnétique à la suite d'une déformation mécanique permanente <sup>(2)</sup>.

L'interprétation du paramagnétisme constant est difficile, d'autant plus qu'il est impossible d'avoir des données précises sur sa grandeur : en effet, le diamagnétisme qui s'y superpose est dans la plupart des cas du même ordre de grandeur et n'est pas calculable, a priori, exactement.

Parmi les métaux à paramagnétisme constant, le chrome et surtout le manganèse présentent un intérêt particulier. Ils ont respectivement comme susceptibilité spécifique <sup>(19)</sup>  $4,3 \times 10^{-6}$  et  $9,9 \times 10^{-6}$ , valeurs fortes relativement à leur diamagnétisme probable.

**2. But des expériences.** — Il est important d'étudier l'évolution des propriétés magnétiques du chrome et du manganèse dilués dans un métal ne possédant pas de paramagnétisme constant. A ce point de vue, les solutions solides intéressantes sont malheureusement en nombre restreint.

Trois séries ont été retenues : a) Cu — Mn ; b) Ag — Mn ; c) Au — Cr.

a) Le manganèse et le cuivre donnent des solutions solides <sup>(3)</sup>. De 0 à 30 pour 100 de manganèse, elles sont cristallisées dans le réseau du cube à face centrée <sup>(4)</sup>.

b) Le manganèse et l'argent donnent des solutions solides de 0 à 20 pour 100 de manganèse <sup>(5)</sup>.

c) Le chrome et l'or donnent des solutions solides de 0 à 7 pour 100 de chrome <sup>(6)</sup>.

Les susceptibilités spécifiques du cuivre, de l'argent et de l'or sont respectivement de  $-0,086 \times 10^{-6}$ ,  $-0,20 \times 10^{-6}$  et  $-0,15 \times 10^{-6}$ .

Leur paramagnétisme constant, s'il existe, est donc faible : les conditions sont ainsi favorables pour étudier la dilution du magnétisme du chrome et du manganèse.

**3. Technique expérimentale.** — Les alliages ont été préparés à partir des métaux purs, par fusion dans le vide au moyen du four à induction installé par M. Ribaud à l'Institut de Physique de Strasbourg. J'ai pris les plus grandes précautions pour assurer l'homogénéité des alliages : la concordance des analyses en est d'ailleurs une garantie.

Les cuivre-manganèse ont été analysés par M. Rosenstein à l'Institut de Chimie de Strasbourg. Les argent-manganèse et les or-chrome ont été analysés par Hoepfner à Hambourg. En outre, j'ai refait, moi-même, un grand nombre d'analyses : l'accord était excellent. Les analyses d'argent-manganèse et d'or-chrome ont été les plus précises.

La technique des mesures magnétiques est identique à celle que j'ai décrite dans un mémoire antérieur (?). La précision est du millième sur les mesures de susceptibilité et de quelques dixièmes de degré sur les températures.

À haute température, les mesures de susceptibilité présentent une certaine difficulté car il se produit une lente migration vers l'extérieur des atomes du métal dilué : l'alliage s'appauvrit en chrome ou en manganèse. Cet effet est surtout sensible pour de petits échantillons. J'ai pu, par un recuit prolongé à 700°, dans le vide, diminuer des 2/3 le titre en manganèse d'un manganèse-argent. Dans les mesures de susceptibilité, il faut donc opérer vite et réduire l'intervalle entre les mesures à ce qui est strictement nécessaire à l'égalisation des températures de l'échantillon et du couple thermo-électrique.

**4. Résultats.** — Quatorze alliages dont voici les compositions ont été étudiés :

Cu—Mn 1...	1,4 p. 100 Mn	Ag—Mn 1..	2,5 p. 100 Mn	Au—Cr 1...	1,59 p. 100 Cr
— 2...	2,0 —	— 2..	3,45 —	— 2...	2,93 —
— 3...	3,2 —	— 3..	5,02 —	— 3...	5,71 —
— 4...	5,0 —	— 4..	7,02 —		
— 5...	10,0 —	— 5..	7,03 —		
		— 6..	12,25 —		

Je donne dans les tableaux I et V le résultat des mesures de susceptibilité spécifique sur les argent-manganèse et les or-chrome.

La susceptibilité a été corrigée du diamagnétisme spécifique du diluant, supposé, à ce point de vue, constituer toute la masse de l'alliage. Cette manière de procéder est légitime car la correction est faible et le diluant constitue les 9/10 de la solution solide.

Un simple coup d'œil montre que la susceptibilité de ces alliages, loin d'être indépendante de la température, décroît rapidement avec elle et suggère l'idée d'un paramagnétisme obéissant à la loi de Weiss. La représentation en  $1 : \chi$  confirme cette analogie et les figures 1, 2 et 3 montrent des variations approximativement linéaires de  $1 : \chi$  avec la température ; les droites que l'on trace ainsi s'extrapolent vers des températures différentes de 0° K. Je vais examiner dans quelle mesure ces expériences permettent de déterminer une constante de Curie et un point de Curie.

**5. Argent-manganèse (fig. 1).** — Toutes les courbes tracées sur la figure 1 présentent une légère convexité vers l'axe des températures. Pour des raisons que j'exposerai dans la deuxième partie de ce travail, il est logique de penser que la substance n'obéit à la loi de Weiss qu'aux températures élevées. L'expérience montre que, s'il existe une partie rectiligne dans cette région, elle est courte. Les constantes de Curie spécifiques  $C$  et les points de Curie  $\Theta$  ainsi calculés sont douteux. Je les donne dans le tableau II seulement à titre indicatif, avec l'intervalle de température dans lequel la loi de Weiss est vérifiée.



TABLEAU II. — *Argent-manganèse.*

ALLIAGE	$C \times 10^3$	$\Theta$ (°)		$C_{Mn} \times 10^2$
Ag—Mn 1 . . . . .	1,23	— 180°	480° — 620°	4,92
— 2 . . . . .	1,722	— 178°	420° — 680°	4,99
— 3 . . . . .	2,539	— 222°	150° — 650°	5,06
— 4 . . . . .	3,686	— 223°	160° — 542°	5,25
— 5 . . . . .	3,886	— 236°	370° — 680°	5,53
— 6 . . . . .	7,140	— 325°	470° — 670°	5,83

(\*) En degrés centigrades.

Sur la figure 4, j'ai porté les constantes de Curie spécifiques en fonction de la concentration de manganèse. Dans le tableau II, je donne les valeurs  $C_{Mn}$  de la constante de Curie rapportées au gramme de manganèse.

Elles varient systématiquement avec la concentration ; mais, si l'on songe que, la concentration variant de 2,5 pour 100 à 12,25 pour 100,  $C_{Mn}$  ne varie que de  $4,92 \times 10^{-2}$  à  $5,83 \times 10^{-2}$ , il est légitime de penser que le phénomène fondamental est la proportionnalité de  $C$  à la concentration.

Un phénomène secondaire troublerait légèrement cette loi.

Les points de Curie ne présentent qu'une variation systématique faible avec la concentration. Des facteurs mal définis, traces d'impuretés, trempe ont autant d'influence sur le point de Curie que la proportion de manganèse.

6. **Cuivre-manganèse** (fig. 2). — Sur l'alliage Cu-Mn 1 à 1,4 pour 100 de manganèse, les résultats d'expérience sont bien représentés par la formule :

$$\chi = 4,167 : (T + 312^\circ) \times 10^{-4}$$

comme en témoigne le tableau III.

TABLEAU III. — Cu — Mn 1.

$T$	$\chi \times 10^6$ obs.	$\chi \times 10^6$ calc.
24° 9	1,238	1,237
76,6	1,072	1,072
165,1	0,875	0,873
188,4	0,832	0,833
218,3	0,784	0,786
259,4	0,729	0,729
45,6	1,166	1,166
320,4	0,659	0,659
345,8	0,634	0,633

La loi de Weiss est exactement vérifiée.

Pour les alliages plus concentrés, la concordance entre les valeurs observées et les valeurs calculées est un peu moins bonne. J'ai rassemblé dans le tableau IV les valeurs de  $C$  spécifique et de  $\Theta$  qu'on peut tirer de l'étude de ces alliages.

TABLEAU IV. — *Cuivre-manganèse.*

ALLIAGE	$C \times 10^3$	$\theta$ (°)		$C_{Mn} \times 10^2$
Cu—Mn 1 . . . . .	0,417	— 312°	25° — 346°	2,98
— 2 . . . . .	1,22	— 278°	0° — 215°	6,41
— 3 . . . . .	2,06	— 292°	30° — 430°	6,31
— 4 . . . . .	2,89	— 226°	20° — 260°	5,78
— 5 . . . . .	5,26	— 196°	20° — 200°	5,26
	5,31	— 180°	20° — 250°	5,31

(\*) En degrés centigrades.

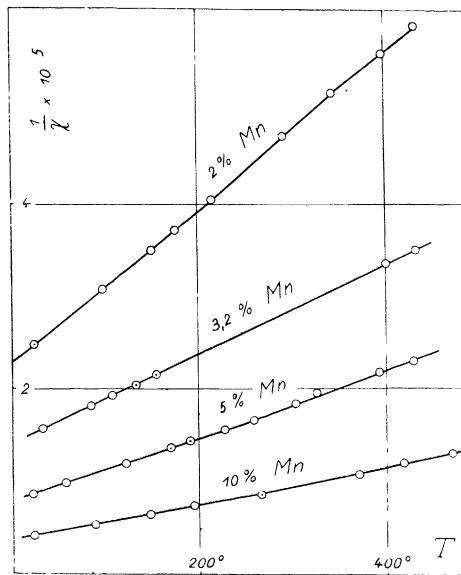


Fig. 2.

J'ai indiqué l'intervalle de température dans lequel la loi de Weiss est vérifiée.

Les points de Curie croissent légèrement avec la concentration.

Dans la colonne  $C_{Mn}$  je donne les valeurs de la constante de Curie rapportée au gramme de manganèse. A l'exception de la valeur correspondant à Mn-Cu1 nettement en discordance avec les autres résultats (\*),  $C_{Mn}$  baisse légèrement avec la concentration. Lorsque celle-ci passe de 2 à 10 pour 100,  $C_{Mn}$  décroît seulement de :  $6,41 \times 10^{-2}$  à  $5,31 \times 10^{-2}$ , de sorte que ma conclusion sera la même que pour les manganèse-argent : en première approximation, la constante de Curie est proportionnelle à la concentration. Mais l'incertitude dans laquelle nous sommes sur l'interprétation des phénomènes parasites, ne nous permet d'attribuer qu'une très médiocre confiance à la valeur moyenne

$$C_{Mn} = 5,28 \times 10^{-2}$$

déduite de l'ensemble des mesures sur les solutions solides de manganèse.

(\*) Cet alliage de très faible concentration (1,4 pour 100) a été recuit longtemps à température élevée. Il s'est probablement produit un départ de manganèse de sorte que l'échantillon étudié n'était pas identique à l'échantillon analysé.

TABLEAU V. — *Or-chrome.*

Au—Cr 1			Au—Cr 2			Au—Cr 3		
<i>T</i>	$\chi \times 10^6$ obs.	$\chi \times 10^6$ calc.	<i>T</i>	$\chi \times 10^6$ obs.	$\chi \times 10^6$ calc.	<i>T</i>	$\chi \times 10^6$ obs.	$\chi \times 10^6$ calc.
10° 2	2,155	2,162	29° 4	3,175		40° 7	3,891	3,889
61,7	1,912	1,916	78,6	2,910		63,0	3,671	3,680
104,8	1,739	1,749	140,2	2,622		113,4	3,495	3,500
151,0	1,586	1,600	187,0	2,450	2,449	173,8	3,309	3,305
210,2	1,436	1,443	252,9	2,223	2,218	236,4	3,132	3,126
261,0	1,331	1,330	320,2	2,020	2,023	301,4	2,917	2,918
323,7	1,215	1,214	386,7	1,860	1,861	367,1	2,706	1,697
375,6	1,133	1,132	453,2	1,716	1,723	433,7	2,508	2,505
40,7	2,163	2,159	520,3	1,605	1,604	496,5	2,353	2,348
374,7	1,131	1,133	581,2	1,511	1,509	40,8	3,801	
427,7	1,059	1,059	647,3	1,416	1,417	494,3	2,351	2,353
499,7	0,974	0,974	718,8	1,332	1,330	565,0	2,195	2,197
566,1	0,904	0,906	25,3	3,165		619,6	2,103	2,104
621,6	0,845		90,2	2,837		687,7	2,010	2,011
688,8	0,788					745,7	1,937	1,938
10,1	2,135							

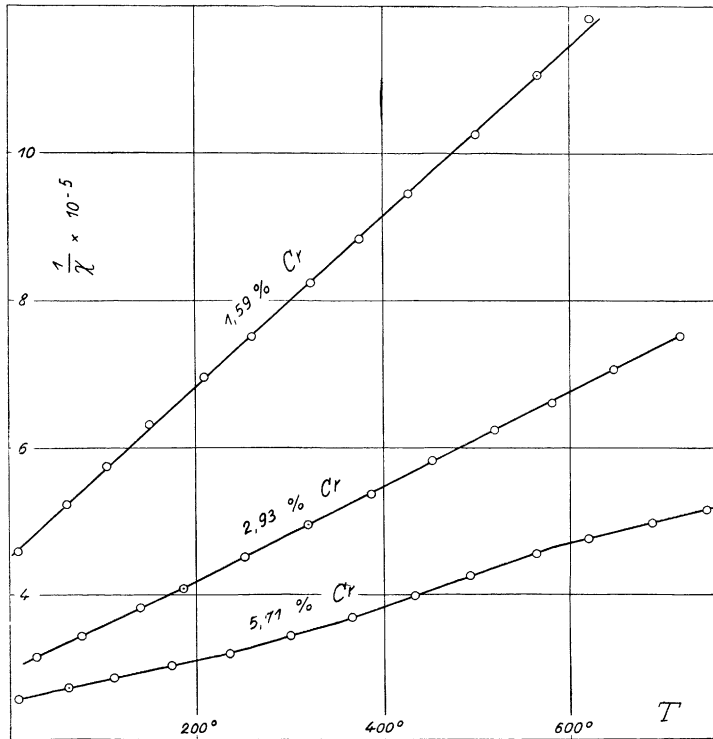


Fig. 3.

7. **Or-chrome** (fig. 3). — Les alliages 1 et 2 suivent la loi de Weiss avec une bonne précision sur un grand intervalle de température, comme en témoigne la comparaison des valeurs de la susceptibilité spécifique observée et de la susceptibilité calculée données dans le tableau V.

Les constantes de Curie spécifiques et les points de Curie qui ont servi au calcul sont donnés dans le tableau VI.

TABLEAU VI. — *Or-chrome.*

ALLIAGE	$C \times 10^3$	$\theta$ (°)		$C_{Cr} \times 10^2$
Au—Cr 1.....	0,8674	— 391°	40° — 630°	5,45
Au—Cr 2.....	1,691	— 503°	30° — 190°	5,77
— .....	1,348	— 445°	190° — 720°	5,28
Au—Cr 3.....	3,396	— 914°	10° — 270°	6,29
— .....	2,344	— 502°	270° — 600°	4,11
— .....	3,100	— 854°	600° — 750°	5,42

(\*) En degrés centigrades.

L'alliage 3 possède une variation thermique curieuse avec trois portions de droite consécutives. Ces droites sont bien caractérisées : leurs constantes de Curie sont nettement différentes.

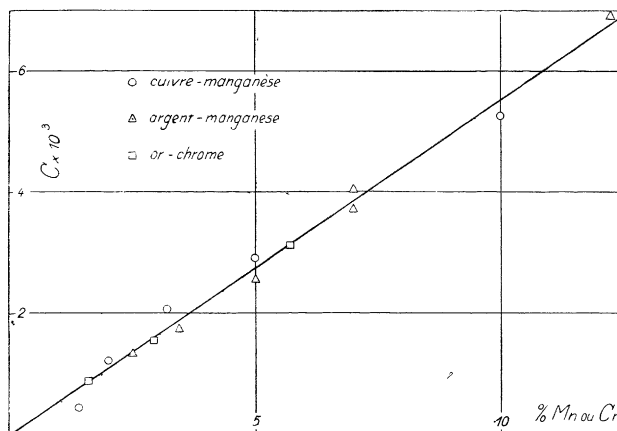


Fig. 4.

Sur la figure 4, j'ai porté la constante de Curie spécifique des alliages 1 et 2, et la constante de Curie de la droite des hautes températures pour l'alliage 3. Ces points sont alignés avec l'origine ce qui confirme l'idée de la plus grande simplicité des phénomènes à haute température. Les constantes de Curie des deux autres droites de l'alliage 3 semblent n'avoir aucune relation avec les précédentes.

Les points de Curie décroissent très rapidement quand la proportion de manganèse augmente. Dans la dernière colonne du tableau VI, j'ai reporté les valeurs des constantes de Curie  $C_{Cr}$ , rapportées au gramme de chrome. Etant données les légères incertitudes de l'analyse, on peut considérer ces valeurs comme identiques et prendre comme constante de Curie spécifique du chrome la moyenne des trois valeurs observées soit  $5,38 \times 10^{-2}$ .



Le nombre de magnétons de Weiss correspondant est de 23,47. Il faut le considérer comme un moment paramagnétique. Je rappelle que le moment ferromagnétique du chrome, déterminé par Sadron (8) est de 19 magnétons. On trouve ainsi une différence de 4,47 magnétons entre les deux moments. Cette différence est à rapprocher de la différence de 5 magnétons trouvée pour le nickel (9) et de 4,79 magnétons trouvée pour le fer (10).

**8. Conclusions du travail expérimental.** — Les faits fondamentaux qui se dégagent de cette étude sont les suivants :

Le chrome et le manganèse, à l'état de solution solide très diluée (0 à 5 pour 100) possèdent un paramagnétisme obéissant à la loi de Weiss ; les constantes de Curie varient proportionnellement à la concentration. Ces propriétés magnétiques se rapportent donc au manganèse et au chrome. Ces métaux ont un moment magnétique et un champ moléculaire.

**II. Interprétations théoriques.**

**9. Paramagnétisme variable.** — Dans un champ extérieur  $H$  petit, lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les porteurs du moment magnétique, les théories classiques ou quantiques conduisent à la formule suivante qui donne la susceptibilité d'un groupe de  $N$  porteurs :

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3KT} \tag{1}$$

Dans la théorie classique de Langevin (11)  $\mu$  représente le moment du porteur, tandis que dans les théories quantiques  $\mu$  est relié au magnéton de Bohr par la formule (12) :

$$\mu = g\sqrt{j(j+1)}\mu_B$$

$j$  étant le nombre de quanta de rotation du porteur et  $g$  le facteur de Landé. La formule 1 est valable pour les hautes températures, pourvu cependant que  $KT$  soit petit à côté de la différence des énergies internes du porteur entre le niveau stable à la température ordinaire et les niveaux supérieurs (\*), un changement de moment suivant un tel mécanisme ne saurait expliquer un paramagnétisme constant aux basses températures.

**10. Dégénérescence quantique du paramagnétisme.** — Pauli a basé sa théorie (14) du paramagnétisme constant sur la dégénérescence à basse température d'un gaz d'électrons.

Supposons que dans un métal il existe  $\lambda$  électrons libres par atome ; par atome-gramme, à très haute température, la susceptibilité due aux électrons sera (\*\*):

$$\chi = \frac{\lambda N\mu^2}{3KT}$$

avec  $\mu^2 = 3\mu_B^2$ .

À basse température il y a dégénérescence, la susceptibilité devient indépendante de la température et prend la valeur  $\chi_0$ . En désignant par  $V$  le volume atomique et  $m$  la masse de l'électron on a :

$$\chi_0 = \frac{\lambda N\mu^2 m}{h^2} \left( \frac{8\pi V}{3N\lambda} \right)^{\frac{2}{3}} = 1,87 \times 10^{-6} \times \lambda^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}} \tag{2}$$

(\*) Dans l'oxyde azotique cette condition n'est pas réalisée. La théorie prévoit ainsi une variation de moment vérifiée exactement par l'expérience (13).

(\*\*) C. f. le très clair exposé de la statistique de Fermi et de la théorie de Pauli, par L. Brillouin dans son ouvrage : *Les Statistiques quantiques* (1), Presses Universitaires de France, Paris.

Quand  $T$  croit de 0 à  $+\infty$ ,  $1/\chi$  est représenté par une courbe analogue à la courbe  $\Gamma$  de la figure 5. Définissons la température  $T_0$  par la relation  $\frac{\lambda N \mu^2}{3k T_0} = \chi_0$ , ce qui donne :

$$T_0 = 2,01 \times 10^5 \lambda^{\frac{2}{3}} V^{-\frac{2}{3}}. \quad (3)$$

$T_0$  se trouve dans une région mixte qui sépare le paramagnétisme constant du paramagnétisme variable.

Pour appliquer la théorie au sodium on prend  $\lambda = 1$ . L'accord avec l'expérience est bon. On trouve en particulier :

$$T_0 = 24\,000^\circ\text{K}.$$

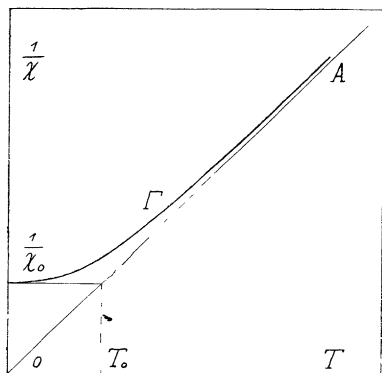


Fig. 5.

Aux températures ordinaires la dégénérescence est complète. Si, au lieu de prendre comme porteurs du moment des électrons, nous avons pris des atomes, il aurait fallu diviser  $T_0$  par le rapport de la masse de l'atome à la masse de l'électron qui est de l'ordre de  $10^5$ . Les températures de dégénérescence obtenues seraient de l'ordre de  $1^\circ\text{K}$ , c'est-à-dire inaccessibles à nos mesures.

Bien que la théorie de Pauli fournisse des résultats satisfaisants pour les alcalins, il ne semble pas cependant qu'on puisse l'invoquer pour expliquer le paramagnétisme du manganèse et de quelques autres métaux à fort paramagnétisme constant.

Pour le manganèse, la susceptibilité atomique est  $545 \times 10^{-6}$ , le volume atomique  $7,64 \text{ cm}^3$ , la formule (2) donne

$$\lambda = 420\,000$$

et la formule (3)

$$T_0 = 290\,000\,000^\circ\text{K}$$

420 000 électrons libres par atome sont inadmissibles. De plus, même pour une solution solide de manganèse étendue à 1/1000, la température  $T_0$  de dégénérescence serait encore de  $2\,900\,000^\circ\text{K}$  alors que l'expérience montre qu'une solution à 1 pour 100 n'est déjà plus dégénérée à la température ordinaire.

Le mécanisme de Pauli ne fournit qu'une faible part du paramagnétisme du manganèse et du chrome.

**11. Anomalies cryomagnétiques.** — Comme l'a montré G. Foëx <sup>(15)</sup>, les actions cristallines peuvent donner naissance, vers les basses températures, à des déviations à la loi de Curie. Cependant il est peu vraisemblable d'attribuer le paramagnétisme constant à de telles actions, car d'une part l'expérience montre que dans les cristaux ces anomalies ne se manifestent qu'à des températures inférieures à  $100^\circ\text{K}$  et d'autre part elles ne conduisent généralement pas à un paramagnétisme indépendant de la température.

**12. Paramagnétisme à champ moléculaire.** — Il ne nous reste plus qu'à examiner les propriétés des paramagnétiques à champ moléculaire. Dans cette hypothèse on obtient à haute température la loi de Weiss <sup>(16)</sup>

$$\chi = \frac{N \mu^2}{3K(T - \Theta)}. \quad (4)$$

$\Theta$  peut être positif ou négatif. Si  $\Theta$  est positif, pour  $T < \Theta$  on a du ferromagnétisme.  $\Theta$  est négatif dans plusieurs métaux comme le platine et le palladium.

Vers les basses températures, les écarts à la loi (4) sont dus ;

a) à la dégénérescence quantique.

b) aux actions cristallines.

c) aux fluctuations du champ moléculaire.

Dans les paragraphes précédents, j'ai montré que les deux premières causes ne pouvaient jouer qu'un rôle secondaire dans l'interprétation du paramagnétisme constant.

Examinons la troisième.

**13. Théorie du paramagnétisme constant.** — Dans un mémoire récent (7) j'ai montré qu'un champ moléculaire négatif donnait, vers les basses températures, un paramagnétisme indépendant de la température.

Prenons le cas schématique simple d'une substance, cristallisée dans le système du cube centré, dans laquelle les actions mutuelles se réduisent aux actions entre voisins immédiats, de telle façon que  $\omega \cos \alpha$  (\*) représente, à une constante près, l'énergie potentielle relative de deux voisins immédiats dont les moments magnétiques font entre eux l'angle  $\alpha$ .

A haute température, la loi est du type de Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad \Theta < 0.$$

Au contraire à basse température  $\chi$  prend la valeur  $\chi_0$  indépendante de  $T$  :

$$\chi_0 = -\frac{C}{3\Theta}. \tag{5}$$

Pour  $T = -\Theta$  la différence  $\chi - \chi_0$  n'est encore que de 0,014  $\chi_0$ .

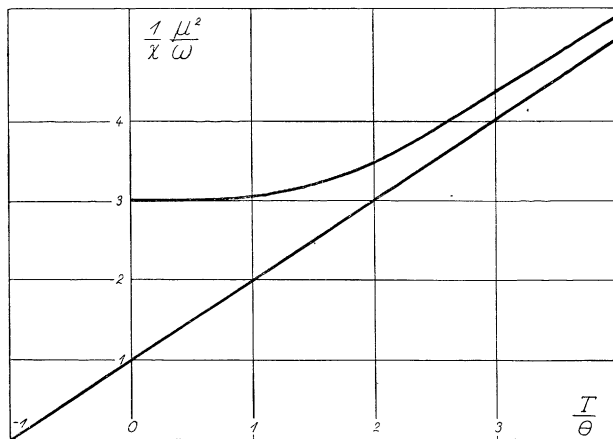


Fig. 6.

La variation de  $\frac{1}{\chi}$  avec la température est représentée sur la figure 6.

Les propriétés magnétiques remarquables des solutions solides étendues de manganèse ou de chrome, établies dans la première partie de ce travail, s'interprètent alors immédiatement : quand on dilue du manganèse ou du chrome le point de Curie de l'alliage se rap-

(\*)  $\omega =$  constante positive.

proche d'autant plus du zéro absolu que la dilution est plus grande et, à la température ordinaire mais à concentration variable, on passe de la région du paramagnétisme constant à celle du paramagnétisme variable. Les expériences sur les solutions solides diluées nous fournissent  $C$ . En appliquant la formule 5 on trouve :

$$\begin{aligned} \text{pour le manganèse : } \Theta &= - 4\ 720^\circ \\ \text{pour le chrome : } \Theta &= - 4\ 150^\circ. \end{aligned}$$

L'ordre de grandeur est satisfaisant.

D'après cette évaluation, pour du manganèse à 1720° K la susceptibilité ne différerait que de 1,4 pour 100 de la susceptibilité au zéro absolu, tandis que dans un alliage à 1 pour 100 de manganèse, le point correspondant serait à 17°2 K de sorte qu'à la température ordinaire on serait franchement dans la région où la susceptibilité obéit à la loi de Weiss.

**14. Variation du point de Curie.** — L'essentiel des résultats expérimentaux s'interprète ainsi d'une façon satisfaisante ; mais quelques points comme la variation du point de Curie avec la concentration restent dans l'ombre. Si les atomes sont répartis au hasard, la théorie prévoit une variation linéaire de 0 à  $\Theta$ , quand le titre atomique du métal paramagnétique varie de 0 à 1.

Dans les or-chrome on observe une descente rapide du point de Curie qui s'accorde assez bien avec la grande valeur négative de  $\Theta$  du chrome pur, mais la variation n'est pas linéaire. Dans les cuivre-manganèse et les argent-manganèse les points de Curie varient en sens inverse mais d'une façon peu prononcée.

On peut attribuer ces divergences à la trop grande simplicité des hypothèses qui sont à la base de la théorie, et au fait que les atomes ne sont pas répartis au hasard dans le cristal.

**15. Imperfection de la théorie.** — Elle ne tient compte que des actions entre atomes immédiatement voisins. Il faut également faire intervenir les atomes plus éloignés qui produisent un champ moléculaire à fluctuations relatives plus faibles. Dans le métal pur, le champ moléculaire à courte distance est la véritable source du paramagnétisme constant, le champ moléculaire à longue distance intervenant ensuite suivant un processus différent. Au contraire, dans les solutions solides diluées, les deux champs moléculaires interviennent suivant le même mécanisme de sorte que les expériences sur de telles substances ne nous fournissent que le champ moléculaire total sans nous permettre de préciser la part du champ moléculaire à courte distance, qui nous serait nécessaire pour calculer, a priori, la susceptibilité du métal pur.

**16. Rôle de la surstructure.** — Les atomes des deux constituants d'une solution solide ne se répartissent pas au hasard aux nœuds du réseau : il y a souvent des arrangements réguliers. On a établi sur des bases expérimentales certaines l'existence de ces structures (17).

Dans les solutions solides d'or et de cuivre, dont l'étude aux rayons X est facilitée par la grande différence entre les nombres atomiques de ces deux métaux, on a constaté l'existence de deux surstructures correspondant à AuCu et AuCu<sup>3</sup> (18). Remarquons que dans cette dernière, tous les voisins d'un atome d'or sont des atomes de cuivre alors qu'une répartition statistique donnerait 3 voisins or et 9 voisins cuivre.

Le point de Curie d'un alliage avec surstructure doit différer considérablement du point de Curie du même alliage sans surstructure, puisque les voisins jouent un rôle prépondérant dans le champ moléculaire. Effectivement dans des solutions solides Cu-Mn, contenant de 10 à 20 pour 100 de manganèse, quelques faits d'expérience se rapportent à ces phénomènes.

A partir du même alliage chauffé quelques heures à 500°, on obtient des substances qui, de 0° à 100°, possèdent les mêmes constantes de Curie mais des points de Curie diffé-

rents, suivant la rapidité du refroidissement. Pour un refroidissement lent, il y a un commencement de surstructure : le point de Curie est plus haut d'une vingtaine de degrés.

Le même phénomène se produit dans des cobalt-platine à 10 pour 100 de cobalt (7).

On s'explique ainsi pourquoi les points de Curie varient assez irrégulièrement : ils sont extrêmement sensibles aux moindres changements de structure.

Pour interpréter complètement les propriétés magnétiques d'un alliage il faut tenir compte des surstructures possibles.

Enfin, il n'est pas assuré que dans les Cu-Mn et les Ag-Mn, les expériences aient été faites à des températures assez élevées pour qu'on soit franchement dans la région du paramagnétisme de Weiss. On s'expliquerait alors la légère variation systématique de la constante  $C_{Mn}$ ; toutes les valeurs observées seraient trop fortes.

**17. Conclusion.** — Le schéma que je propose pour interpréter le paramagnétisme constant des métaux permet d'expliquer aussi les propriétés magnétiques de ces métaux dilués, mises en évidence dans la première partie de ce travail.

Il faudrait maintenant préciser, du point de vue des mécaniques nouvelles, la nature et l'importance de ces forces entre atomes et savoir pourquoi ce sont des forces de désorientation dans le manganèse et le chrome et au contraire des forces d'orientation dans le fer, le nickel et le cobalt.

Manuscrit reçu le 18 février 1932.

#### RÉFÉRENCES

- (1) International Critical Tables, New-York, t. VI, p. 354.  
 (2) F. BITTER, *Phys. Rev.*, **36** (1930), p. 978. — K. HONDA et Y. SHIMIZU, *Sc. Rep. Tōh. Imp. Univ.*, **20** (1931), p. 460.  
 (3) SAMMEN, *Z. f. Anorg. Chemie*, **57** (1908), p. 1.  
 (4) R.-A. PATTERSON, *Phys. Rev.*, **23** (1924), p. 552.  
 (5) SIEBE, *Z. f. Anorg. Chemie*, **408** (1919), p. 161.  
 (6) VOGEL et TRILLING, *Z. f. Anorg. Chemie*, **429** (1923), p. 276.  
 (7) NÉEL, *Thèse*, Strasbourg (1932).  
 (8) SADRON, *C. R.*, **193** (1931), p. 1070.  
 (9) WEISS et FOEX, *Le Magnétisme*, Paris, A. Colin, p. 200.  
 (10) NÉEL, *C. R.*, **193** (1931), p. 1325.  
 (11) LANGEVIN, *Ann. de Phys.*, **5** (1905), p. 70.  
 (12) PAULI, *Physik Z.*, **21** (1920), p. 615. — SOMMERFELD, *Z. f. phys.*, **19** (1923), p. 221.  
 (13) VAN VLECK, *Phys. Rev.*, (1928), p. 585. — AHARONI et SCHERRER, *Z. f. Physik.*, **58** (1929), p. 749. — WIERSMA, DE HAAS et CAPEL, *Comm. of Leiden*, n° 212 b.  
 (14) PAULI, *Z. f. Physik.*, **41** (1927), p. 97.  
 (15) FOEX, *Ann. de phys.*, **46** (1921), p. 174.  
 (16) WEISS, *J. Phys.*, **6** (1907), p. 661.  
 (17) EWALD et HERMANN, *Strukturbericht* (Leipzig) (1931), p. 484.  
 (18) KURNATOV et ZEMCZUSNY, *Z. f. anorg. Chemie*, **54** (1907), p. 449. — C.-H. JOHANSSON, J.-O. LINDE, *Ann. der Phys.*, **78** (1925), p. 439. — C.-H. JOHANSSON, J.-O. LINDE, *Ann. der Physik*, **82** (1927), p. 449. — BORELIUS, JOHANSSON et LINDE, *Ann. der Phys.*, **86** (1928), p. 291. — LE BLANC, RICHTER et SCHIEBOLD, *Ann. der Physik.*, **86** (1928), p. 929.  
 (19) J. SAFRANEK, *Revue de métallurgie*, février 1924.