

Physics. — *La rotation paramagnétique du plan de polarisation dans les cristaux uniaxes de terres rares.* Par M. H. A. KRAMERS.

(Communicated at the meeting of November 30, 1929).

§ 1. *Introduction.*

Les expériences de JEAN BECQUEREL¹⁾ ont montré que les cristaux de terres rares, dont l'axe est orienté parallèlement à la direction du champ magnétique, révèlent aux basses températures une forte rotation du plan de polarisation de rayons lumineux parallèles au champ. Cette rotation est de sens négatif (sens opposé à celui qu'on trouve d'ordinaire), et augmente fortement quand la température diminue; elle est d'origine paramagnétique²⁾. Aux températures assez basses elle n'est plus proportionnelle au champ, mais elle s'approche d'une valeur de saturation.

Pour la tysonite (fluorure de *La* et de *Ce*) l'angle de rotation ϱ peut être représenté très exactement par la formule³⁾:

$$\varrho = \varrho_{\infty}(T) \operatorname{tg} \operatorname{hyp.} \frac{n \mu_B H}{kT} \dots \dots \dots (1)$$

$\varrho_{\infty}(T)$ représente la valeur de saturation qui varie encore avec la température, tandis que μ_B , H , k et T représentent respectivement le magnéton de BOHR, l'intensité du champ, la constante de BOLTZMANN et la température absolue.

La grandeur n est un nombre qui, pour la tysonite, est égal à 1 dans les limites des mesures.

Dans le cas où l'axe du cristal est perpendiculaire au champ, une rotation paramagnétique de sens négatif a pu aussi être observée, même à la température du laboratoire⁴⁾. Aux très basses températures, bien que les mesures aient été moins précises que celles relatives à la direction de l'axe, une déviation de la loi linéaire a été constatée avec certitude⁵⁾ et la formule (1) peut encore représenter les résultats dans les limites des mesures quand on fait $n=1$. De plus, à mesure que la température s'abaisse, la rotation normale à l'axe diminue plus que la

¹⁾ JEAN BECQUEREL, le Radium t. 5 (1908) p. 12.

²⁾ JEAN BECQUEREL, loc. cit. — JEAN BECQUEREL and H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden N^o. 103 (1908), § 12, Proc. Ac. Amst. février 1908. — R. LADENBURG Z.S. f. Phys. t. 34 (1925), p. 898; t. 36 (1927) p. 168. — J. BECQUEREL et W. J. DE HAAS, Comm. Leiden, N^o. 193a (1928); Zs. f. Phys. t. 52, (1929), p. 678.

³⁾ JEAN BECQUEREL et W. J. DE HAAS, loc. cit.

⁴⁾ JEAN BECQUEREL, Comm. Leiden N^o. 191c (1928), Zs. f. Phys. t. 52 (1929), p. 342.

⁵⁾ JEAN BECQUEREL, et W. J. DE HAAS. Ces expériences n'ont pas encore été publiées.

rotation parallèle à l'axe, pour une même valeur de $\frac{H}{T}$ (le rapport $\frac{\rho_{\perp}}{\rho_{\parallel}}$, égal à 0.83 à 293° K, tombe à 0,2 environ à 1° 7 K).

Pour le xénotime (phosphate de Y, Er, Gd) la rotation ¹⁾ est beaucoup moins grande; d'autre part avec les champs qu'on a pu atteindre (ca. 27000 Gauss) elle s'est approchée bien plus vite de la valeur de saturation. À 14° K. les mesures ont pu être bien représentées par la formule (1) avec n égal à 7 environ; à 4° 2 on pourrait encore, tant bien que mal, représenter les résultats par la même formule, mais avec n un peu plus petit. Cependant aux températures au dessous de 4° il fut constaté qu'une formule du type (1) ne convient certainement plus; tandis que la valeur de saturation reste encore sensiblement égale à celle obtenue pour 4° 2 les valeurs de ρ correspondant à une certaine valeur de $\frac{n\mu_B H}{kT}$ sont, pour des champs moins forts, notablement plus petites que celles données par (1).

JEAN BECQUEREL a démontré ²⁾ que plusieurs propriétés magnétiques des lignes d'absorption dans les cristaux uniaxes de terres rares mènent à la conclusion que les ions métalliques se trouvent dans un champ électrique très fort, symétrique par rapport à l'axe du cristal. ³⁾ Dans cet article nous examinerons, à l'aide de la théorie atomique moderne, la rotation magnétique du plan de polarisation dans ces cristaux, en tenant compte de ce champ électrique; dans deux autres articles les résultats obtenus seront comparés avec les mesures. ⁴⁾ ⁵⁾. Ce qui suit se divise en trois §§. Voici un résumé de l'essentiel de ces chapitres.

§ 2. La présence d'un champ électrique de symétrie cylindrique conduit immédiatement à la formule (1) pour la rotation du plan de polarisation quand l'axe du cristal et la direction du champ magnétique sont parallèles.

§ 3. Dans des circonstances spéciales il faut s'attendre à une rotation paramagnétique obéissante à la formule (1), dans le cas où le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe du cristal.

¹⁾ JEAN BECQUEREL et W. J. DE HAAS. Proc. Ac. Amsterdam, Vol. 32, (p. 1199).

²⁾ JEAN BECQUEREL. Proc. Acad. Amsterdam. Vol. 32 N^o. 6, (1929); Comm. Leiden, Suppl. N^o. 68a; Zs. für Phys. t. 58 (1929). p. 205.

³⁾ Après rédaction de cet article, j'ai appris que M. RITA BRUNETTI, dans des articles antérieurs, avait reconnu que diverses propriétés des cristaux de terres rares peuvent s'expliquer en admettant l'influence d'un champ électrique interne. (Rend. Accad. D. Lincei vol. VII Série 6 1^e sem. fasc. 3 p. 238 (1928) — id. vol. IX Série 6 1^e sem. fasc. 9 p. 754 (1929)).

⁴⁾ H. A. KRAMERS et JEAN BECQUEREL, Proc. Ac. Amst. Vol. 32, (p. 1190).

⁵⁾ JEAN BECQUEREL, W. J. DE HAAS et H. A. KRAMERS, Proc. Ac. Amst. Vol. 32, (p. 1206).

§ 4. En supposant l'axe du cristal et le champ magnétique parallèles une petite déviation de la symétrie cylindrique dans le champ¹ électrique donnera lieu à des déviations de la formule (1) dans la région des températures très basses. Cette formule doit être remplacée par :

$$\varrho = \varrho_{\infty}(T) \frac{n\mu_B H}{\sqrt{(n\mu_B H)^2 + K^2}} \operatorname{tg hyp.} \frac{\sqrt{(n\mu_B H)^2 + K^2}}{kT} \quad . \quad . \quad (2)$$

Dans cette formule la constante K est liée à la partie non-cylindrique susdite du champ électrique.

§ 2. *Champ électrique à symétrie cylindrique. Champ magnétique parallèle à l'axe.*

Les atomes des terres rares sont dans le cristal à peu près dans l'état des ions trivalents. Les électrons qui causent le magnétisme sont du type 4_3 (4_4 dans l'ancienne terminologie de BOHR); ils se trouvent dans la région interne de l'atome et leur état, en première approximation, est le même que si l'ion était libre. L'état de la couche 4_3 sera tout de même sujet à l'action du champ électrique créé par les autres ions dans le cristal. L'énergie potentielle U d'un électron de ce champ pourra être développée en une série de polynômes harmoniques homogènes u_k ($k =$ degré du polynôme) des coordonnées cartésiennes x, y, z

$$U = u_1 + u_2 + \dots u_k + \dots \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

La force résultante exercée sur l'ion, qui ne dépendra pratiquement que de u_1 , doit s'annuler, de sorte que nous pourrions égaler u_1 à 0. Reste donc comme terme principal dans (3) le polynôme du deuxième degré u_2 , et nous écrivons :

$$U = ax^2 + by^2 + cz^2 + d y z + e z x + f x y. \quad a + b + c = 0 \quad . \quad (4)$$

Dans un cristal uniaxe le potentiel ne pourra jamais être exactement cylindriquement symétrique par rapport à l'axe, parce qu'il devra réfléchir la symétrie propre au cristal. Le degré de u_2 est toutefois trop petit pour que ce polynôme puisse présenter des déviations d'une symétrie cylindrique qui correspondraient à la symétrie d'un cristal trigonal ou hexagonal. Cela signifie que pour ces cristaux U doit prendre la forme :

$$U = A(x^2 + y^2 - 2z^2) \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

si l'axe du cristal coïncide avec l'axe de z . On pourra affirmer la même chose pour la plupart des cristaux qui appartiennent au système tétragonal¹⁾.

Dans ce qui suit nous parlerons d'un champ électrique positif ou négatif, selon que la constante A dans (5) est positive ou bien négative. Ici nous faisons remarquer déjà que dans le § 3 (p. 1194) de l'article suivant on

¹⁾ Plusieurs questions qui se rattachent à la relation entre la forme générale de U et la symétrie du cristal sont examinées dans un mémoire récent de Mr. BETHE, dont j'ai eu connaissance après la rédaction de cet article. (Annalen der Physik V. 3. (1929) p. 133).

trouve pour A dans le xénotime une valeur telle que l'influence du champ sur l'énergie de la couche 4_3 devient de l'ordre de grandeur de 0.5 Volt. Selon la théorie des spectres il existe un grand nombre de configurations d'une couche incomplète d'électrons 4_3 ; à chaque configuration correspond une certaine valeur du nombre quantique j du moment d'impulsion résultante, et un degré de dégénérescence $2j + 1$. À une telle configuration T_j correspondra ainsi un système de $2j + 1$ „fonctions propres” $\varphi_m (m = -j, -j + 1, \dots, +j)$.

Nous choisissons ces fonctions de telle façon que $\varphi_m^{(j)}$ corresponde à un moment d'impulsion $m \frac{h}{2\pi}$ autour de l'axe des z .

Sous l'action du champ électrique T_j se décompose en un certain nombre de niveaux d'énergie et la grandeur des décompositions est déterminée en première approximation par les valeurs des intégrales:

$$U_{m'm} = \int \varphi_{m'}^* U \varphi_m d\omega \dots \dots \dots (6)$$

où l'intégration porte sur toutes les coordonnées des électrons qui forment la couche.

À cause de la symétrie axiale nous savons que les fonctions $\varphi_m^{(j)}$ sont précisément adaptées à cette décomposition (c.à.d. $U_{m'm} = 0$ quand $m' \neq m$).

À l'aide de considérations empruntées à la théorie de la représentation des groupes par des substitutions linéaires, on prouve assez aisément que le déplacement ΔW_m de l'énergie de l'état correspondant à $\varphi_m^{(j)}$ sera représenté d'une façon générale par la formule: ¹⁾

$$\Delta_E W_m = AC \{ 3 m^2 - j(j + 1) \} \dots \dots \dots (7)$$

du moins si ces déplacements sont petits par rapport à la distance du niveau T_j aux niveaux voisins de l'ion libre. La constante C dépendra de la configuration des électrons dans l'état T_j , et pourra prendre en général des valeurs tant positives que négatives (y compris la valeur nulle). On voit que le plus bas des niveaux correspondra soit à la valeur maximale de $|m|$ ($|m| = j, AC < 0$) soit à la valeur minimale ($|m| = 0$ ou $1/2, AC > 0$).

Si l'énergie de T_j ne diffère pas beaucoup de l'énergie d'une autre configuration T'_j de l'ion libre, on s'attendra en général à une interaction entre les niveaux provenant de T_j et ceux provenant de T'_j . Cette interaction qui augmentera à mesure que A augmente, pourra être appelée un effet PASCHEN-BACK électrique. Toutefois chaque niveau sera encore caractérisé par une certaine valeur de m , qui déterminera le moment d'impulsion autour de l'axe et les niveaux continueront à former des paires coincidentes, qui correspondront toujours à deux valeurs de m

¹⁾ Cette formule a été déjà donnée, sans preuve rigoureuse, par W. PAULI, Handbuch der Physik, t. 23, p. 252, formule (86), (1926).

égales mais de signes contraires. Cependant l'expression (7) ne restera plus valable.

Ces considérations donnent une base suffisante pour déduire l'expression (1) exprimant la rotation magnétique parallèle à l'axe. Nous admettons que le plus bas des niveaux énergétiques qui existent pour la couche 4_3 , dans le champ électrique, se trouve à une distance des autres niveaux grande par rapport à kT , où T représente la température à laquelle les mesures sont effectuées. On pourra affirmer alors que tous les atomes se trouveront dans cet état que nous désignerons par $T_{j,|m|}$. Dans ces conditions, sous l'influence d'un champ magnétique H parallèle à l'axe $T_{j,|m|}$ se décomposera d'une façon symétrique en deux niveaux qui correspondent à $m = \pm |m|$, et par suite le déplacement sera donné par

$$\Delta_H W_m = g m \mu_B H (8)$$

où $\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc}$ représente le magnéton de BOHR, tandis que g est un facteur de LANDÉ généralisé.

Si l'on est encore loin d'un effet PASCHEN—BACK électrique, g ne sera autre chose que le facteur de LANDÉ généralisé qui caractérise le magnétisme de l'ion libre. La formule (8) n'est valable que quand nous sommes encore très éloignés d'un effet PASCHEN—BACK magnétique; avec les valeurs de H qu'on peut atteindre, ce sera le cas ordinaire.

L'atome dans un des états $m = \pm |m|$ donnera lieu à une dispersion des ondes circulaires droites qui en général différera beaucoup de celle des ondes circulaires gauches. Si nous négligeons le déplacement ZEEMAN des lignes d'absorption dans le champ magnétique (effet diamagnétique), la dispersion des ondes droites causée par l'état $T_{j,+|m|}$ sera la même que celle des ondes gauches causée par l'état $T_{j,-|m|}$, et inversement. Cela se déduit immédiatement des propriétés de symétrie d'un champ magnétique homogène. Représentons par $-\varrho_\infty$ la rotation du plan de polarisation, à laquelle les atomes dans le cristal donneraient lieu s'ils se trouvaient tous dans l'état $T_{+|m|}$; si, au contraire, ils se trouvaient tous dans l'état $T_{-|m|}$, la rotation serait donc $+\varrho_\infty$. Or, pour un champ et une température donnés, la loi de BOLTZMANN prévoit que les deux états seront présents dans le rapport

$$e^{-\alpha} : e^\alpha \quad , \quad \alpha = \frac{g|m|\mu_B H}{kT} (9)$$

On trouve donc pour la rotation résultante du plan de polarisation:

$$\varrho = \varrho_\infty \frac{-e^{-\alpha} + e^\alpha}{e^{-\alpha} + e^\alpha} = \varrho_\infty \operatorname{tg} \operatorname{hyp} . \frac{g|m|\mu_B H}{kT} . . . (10)$$

Naturellement cette loi ne sera valable que si les niveaux $\pm |m|$ sont suffisamment éloignés des niveaux plus élevés qui correspondent à d'autres valeurs de $|m|$.

Cette formule se confond avec (1) pour $n = g|m|$. Le facteur ϱ_∞ pourra dépendre encore de la température, parce qu'en général une telle dépendance existe pour le spectre d'absorption dans l'état $T_{|m|}$. Pour déterminer le signe et la valeur de $g|m|$ et de ϱ_∞ il faudrait introduire un modèle plus détaillé que celui sur lequel nous nous sommes appuyés jusqu'ici. Nous signalons que notre théorie présente de certains côtés une grande ressemblance avec la théorie du magnétisme des cristaux proposée par M. LENZ et par Mr. EHRENFEST¹⁾.

Pour ce qui va suivre, nous examinerons maintenant à quelles valeurs de $g|m|$ on sera mené quand on fait des hypothèses spéciales sur la configuration de la couche 4_3 . En premier lieu on pourra introduire les idées admises par Mr. HUND²⁾ dans sa théorie du paramagnétisme des ions des terres rares. Selon ces idées les accouplements entre les électrons sont tels que les configurations différentes d'une couche 4_3 consistent en des "multiplets normaux" qui correspondent à un accouplement d'un vecteur d'impulsion résultante l des orbites et un vecteur résultant s des "spins" et qu'on pourra désigner par le symbole de RUSSEL-SAUNDERS $2s+1l_j$ ($j = |l-s|, \dots, l+s$).

Dans ce cas il semble permis d'admettre que les décompositions dans les multiplets sont petites par rapport aux distances entre les multiplets d'une même multiplicité, et encore que ces distances sont petites par rapport aux distances entre les multiplets de multiplicités différentes. De plus, nous admettrons avec HUND³⁾ que le niveau d'énergie le plus bas appartient au multiplet avec la plus grande valeur de l qu'on trouvera parmi les multiplets de la plus grande multiplicité. Dans ce multiplet le niveau le plus bas correspondra soit à la valeur minimum $|l-s|$ que j peut prendre (multiplet "regelrecht"; la couche électronique contient moins de la moitié du nombre d'électrons possible) soit à la valeur maximum $l+s$ de j (multiplet "verkehrt"; couche électronique plus qu'à moitié occupée). Les résultats de HUND concernant le magnétisme des terres rares supportent ces hypothèses d'une façon générale (quoiqu'une théorie satisfaisante du magnétisme des cristaux ne soit pas encore établie). Dans le cas où la couche 4_3 ne contient qu'un électron (Ce^{+++}) la théorie prévoit immédiatement comme seule configuration possible un doublet "regelrecht" $2^3_{1/2}$ et $2^3_{3/2}$ en accord avec HUND. Admettant que le niveau le plus bas de l'ion trivalent d'une terre rare forme un multiplet normal $2s+1l_j$ on pourra calculer immédiatement l'influence du champ (5), y compris le cas où le champ électrique est tellement fort que le multiplet est déformé entièrement par un effet PASCHEN-BACK électrique. Il faudra seulement admettre que les autres multiplets sont à une telle distance, qu'ils n'entrent pas encore dans ce procès de déformation. Pour le pro-

1) W. LENZ, Phys. Zeitsch. t. 21 p. 613 (1920) — P. EHRENFEST, Proc. Ac. Amst. 18 décembre 1920. Comm. Leiden, Suppl. 44b.

2) HUND, Zs. für Physik, t. 33 (1925) p. 855.

3) Comparez J. C. SLATER, Phys. Rev. t. 28 (1926) p. 291.

blème de la rotation magnétique il importe surtout d'examiner quel sera le niveau le plus bas et quelle sera la valeur du facteur LANDÉ généralisé dans ce niveau.

Pour un champ électrique assez faible on aura toujours les résultats signalés à l'occasion de la formule (7); tout dépendra du signe de AC . Il est probable que le signe de C sera $+$ ou $-$ selon que le multiplet est "regelrecht" ou "verkehrt"; dans le cas où il y a 1 (Ce) ou 13 (Yb) électrons dans la couche 4_3 cette hypothèse se vérifie aisément. Pour une configuration $S(l=0)$, C s'annulera en première approximation (comp. l'art. suivant p. 1196). La question du niveau fondamental serait ainsi ramenée à la question du signe du champ ($A > 0$ ou $A < 0$). La valeur de g , dans le champ faible, sera toujours le facteur de LANDÉ normal de l'ion libre.

Pour une valeur négative de AC le niveau $|m|=l+s$ sera toujours le plus bas, même s'il y a un effet PASCHEN-BACK électrique; dans ce cas la valeur de LANDÉ sera toujours égal à $\frac{l+2s}{l+s}$.

Si nous avons à faire à un doublet, on pourra donner des expressions explicites qui décrivent le magnétisme des niveaux pour toutes valeurs du champ électrique. Le calcul est tout à fait analogue au calcul de l'effet PASCHEN-BACK magnétique¹⁾ et conduit aux résultats suivants. L'énergie dans le champ électrique d'un niveau caractérisé par une certaine valeur de m , mesurée à partir du milieu du doublet de l'atome libre, est donnée par:

$$\left. \begin{aligned} |m| \leq l - 1/2. \quad W = AC_0(l + 1/2) \{ 3m^2 - (l - 1/2)(l + 3/2) \} \pm \\ \pm D \sqrt{\frac{1}{4} - 3m^2 \frac{AC_0}{D} \left\{ 1 - \frac{3AC_0}{D}(l + 1/2)^2 \right\}} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$|m| = l + 1/2. \quad W = \frac{D}{2} + 2AC_0 l(l - 1/2)(l + 1/2)$$

La grandeur du doublet de l'atome libre est désignée par $|D|$: il est "regelrecht" ou "verkehrt" selon que D est positif ou négatif.

Le signe $+$ correspond à l'état $j=l+1/2$ de l'atome libre, le signe $-$ à $j=l-1/2$. Pour des champs faibles C dans (7) égale $C_0(l-1/2)$ pour $j=l+1/2$; et $C_0(l+3/2)$ pour $j=l-1/2$.

Le facteur généralisé de LANDÉ est donné par:

$$\left. \begin{aligned} |m| \leq l - 1/2. \quad g = 1 + \frac{\cos \alpha}{2m}. \quad \cotg \alpha = m \frac{-1 + \frac{6AC_0}{D}(l + 1/2)^2}{\sqrt{(l+m+1/2)(l-m+1/2)}} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$$|m| = l + 1/2. \quad g = 1 + \frac{1}{2l+1}.$$

Au signe $+$ dans (11) correspond $-\pi < \alpha < 0$; au signe $-$ correspond $0 < \alpha < \pi$.

¹⁾ JORDAN et HEISENBERG. Zs. für Physik. t. 37, (1926) p. 263.

Pour un seul électron dans un champ avec symétrie centrale, D et C_0 seront tous les deux positifs et prendront les valeurs suivantes:

$$D = \frac{(2l+1)h^2}{16\pi^2 m^2 c^2} \frac{\overline{|F|}}{r} : C_0 = \frac{\overline{r^2}}{2(l-1/2)(l+1/2)(l+3/2)} \dots (13)$$

Dans ces formules $\frac{\overline{|F|}}{r}$ représente la valeur moyenne (prise dans le sens de la mécanique quantique) de la valeur absolue $|F|$ de la force qui agit sur l'électron, divisée par la distance r entre le noyau et l'électron, tandis que $\overline{r^2}$ représente la valeur moyenne du carré de cette distance.

À l'aide des formules (11), (12) on trouvera l'énergie et le magnétisme de chaque niveau pour toute valeur de A . Le tableau suivant donne les valeurs de $|m|$ du niveau fondamental qui correspondra aux possibilités diverses des signes de D et de $\frac{AC_0}{D}$. De plus il donne les valeurs correspondantes de g pour $|A|=0$ et $|A|\rightarrow\infty$ et de $|m|g$, le magnétisme exprimé en magnétons de BOHR, pour $|A|\rightarrow\infty$.

D	j	$g(A =0)$	$\frac{AC_0}{D}$	$ m $	$g(A \rightarrow\infty)$	$ m g(A \rightarrow\infty)$	$ n_{tr} _{ A =0}$	$ n_{tr} _{ A \rightarrow\infty}$
+	$l-1/2$	$\frac{l}{l+1/2}$	+	$1/2$	2	1	$l^2/2l+1$	1
			-	$l-1/2$	$l-1/l-1/2$	$l-1$	0	0
-	$l+1/2$	$\frac{l+1}{l+1/2}$	+	$l+1/2$	$l+1/l+1/2$	$l+1$	0	0
			-	$1/2$	2	1	$(l+1)^2/2l+1$	0

Les deux dernières colonnes se rattachent au magnétisme transversal qui sera examiné dans le paragraphe suivant.

§ 3. *Champ électrique à symétrie cylindrique. Champ magnétique perpendiculaire à l'axe.*

La rotation paramagnétique trouvée pour une orientation de l'axe du cristal perpendiculaire au champ magnétique nous amène à poser le problème suivant. Quelle est l'aimantation d'un atome qui se trouve dans un champ électrique axial, quand la direction du champ magnétique n'est plus parallèle à l'axe du champ électrique? A première vue on croirait peut-être que l'aimantation sera toujours parallèle à l'axe et que la composante de H perpendiculaire n'aura aucune influence. Il n'en est pas ainsi. L'atome d'hydrogène dans son état fondamental nous fournit immédiatement un exemple d'une isotropie magnétique que la présence d'un champ électrique ne pourra pas détruire. En effet, ce champ n'aura en première approximation aucune influence sur la direction du spin.

Cet exemple est un cas spécial du théorème suivant. *Considérons un atome, caractérisé par certaines valeurs de j et g , qui se trouve dans un champ électrique insuffisamment fort pour amener un effet PASCHEN—BACK électrique. L'état $|m| = 1/2$ (qui existera seulement pour j demi impair) sera décomposé par un champ magnétique perpendiculaire à l'axe en deux niveaux, l'intensité de l'aimantation de ces niveaux étant $(j + 1/2)$ fois plus forte que si le champ était orienté parallèlement à l'axe. Par contre les états pour lesquels $|m| \neq 1/2$ ne seront pas magnétisés par un champ transversal. Quand le champ H forme un angle ϑ avec l'axe, l'état $|m| = 1/2$ se décompose en deux niveaux; pour l'un le moment magnétique // l'axe égale $1/2 g \mu_B \cos \vartheta$ et le moment \perp l'axe égale $1/2 (j + 1/2) g \mu_B \sin \vartheta$; pour l'autre les mêmes expressions seront valables en renversant le signe. Ce théorème peut être prouvé assez aisément à l'aide des formules de transformation des fonctions sphériques. La démonstration nous mènerait trop loin ici; nous espérons y revenir à une autre occasion.*

De même le problème de l'aimantation transversale dans le cas d'un effet PASCHEN-BACK électrique pourra être traité d'une façon générale en admettant qu'on a affaire à un multiplet normal (accouplement $l-s$); on n'aura qu'à appliquer les méthodes du calcul des perturbations pour les systèmes dégénérés. On trouve toujours que ce sont seulement les états $|m| = 1/2$ qui seront décomposés en deux par un champ magnétique transversal¹⁾. Dans le cas des doublets le résultat de ces calculs pourra se mettre sous la forme d'expressions explicites assez simples dues au fait que la déterminante séculaire du problème de perturbation n'est que du deuxième degré (comme dans le cas de l'aimantation parallèle). À l'aide des notations introduites aux p. 1182 et p. 1183 les résultats s'expriment de la manière suivante.

La présence d'une composante H_{\perp} du champ magnétique perpendiculaire à l'axe amène la décomposition en deux niveaux dont l'aimantation parallèle et anti-parallèle au champ exprimée en magnétons de BOHR, égale :

$$n_{tr} = 1/2 (1 + \cos \alpha' - \sqrt{l(l+1)} \sin \alpha') \quad \quad (14)$$

L'angle α' est donné par l'expression (12) pour $m = 1/2$, c. à. d.

$$\operatorname{ctg} \alpha' = \frac{-1 + \frac{6 A C_0}{D} (l + 1/2)^2}{2 \sqrt{l(l+1)}} \quad \quad (15)$$

Encore ici $0 < \alpha' < \pi$ correspond à l'état $j = l - 1/2$ de l'atome libre, tandis que $-\pi < \alpha' < 0$ correspond à l'état $j = l + 1/2$. Dans les deux cas, lorsque $|m| = 1/2$ donne le niveau fondamental de l'atome dans le champ électrique, les deux dernières colonnes du tableau (p. 1183) donnent la valeur du magnétisme transversal $|n_{tr}|$ pour un champ très

¹⁾ Dans ces états la valeur moyenne du moment d'impulsion dans la direction du champ magnétique sera en général finie mais non quantifiée.

faible et pour un champ très fort. Il est curieux de remarquer que selon (14) et (15) le magnétisme transversal dans l'état qui provient de $j=l-1/2$ ne s'annulera pas seulement pour $\alpha' = \pm \pi$, mais aussi pour $\alpha' = 2 \arccos \sqrt{l(l+1)}$, ce qui correspond à une valeur finie positive de $\frac{AC_0}{D}$,

Les formules (14) et (15) ne s'appliquent plus lorsque $l=0$: dans ce cas dont nous avons déjà parlé au commencement de ce §, l'atome sera toujours magnétiquement isotrope et son aimantation sera toujours un magnéton de BOHR précis.

On pourra se demander maintenant si un champ magnétique transversal amènera une rotation paramagnétique du plan de polarisation. La réponse sera affirmative, quand chacun des deux états individuels, en lesquels l'état original se décompose dans le champ, donne lieu à une rotation du plan de polarisation. En général il faudra admettre l'existence d'une telle rotation, bien qu'on ne puisse pas calculer sa grandeur sans des renseignements sur la nature des transitions d'absorption possibles. En première approximation, c. à d. en négligeant les effets diamagnétiques cette rotation sera indépendante du champ magnétique et elle sera la même, mais avec des signes contraires, pour les deux états. On pourra donc répéter sans changement les considérations des pages 1180 et 1181 et on conclura que la rotation paramagnétique observée sera encore donnée par la formule (1)¹⁾, dans laquelle n désignera cette fois le nombre des magnétons de BOHR de l'aimantation transversale. Il va de soi que la valeur de saturation ϱ_∞ de la rotation sera généralement différente pour l'effet transversal et l'effet parallèle.

§ 4. Influence d'une déviation de la symétrie cylindrique dans le champ électrique.

À la p. 1178 nous avons déjà signalé que le potentiel U du champ électrique à l'endroit d'un atome, même dans un cristal uniaxe, ne pourra jamais montrer une symétrie cylindrique exacte. Nous décomposons U en deux parties:

$$U = U_s + \Delta \quad (16)$$

où U_s présente une symétrie cylindrique, tandis que Δ est non-symétrique. Nous admettrons que Δ est petit par rapport à U_s , ce qui est permis quand le terme principal u_2 en U (formule (3)) montre une symétrie cylindrique, condition qui sera remplie pour la plupart des cristaux uniaxes. Or Δ ne contiendra que des termes provenant de u_3, u_4 etc. Dans les considérations qui vont suivre, il importe seulement

¹⁾ Pour la complication dans l'interprétation des mesures introduite par la biréfringence du cristal, comparez l'article de JEAN BECQUEREL, Comm. Leiden N^o. 191c, (1928); Zs. für Physik. t. 52 (1929) p. 342.

de savoir que l'influence de Δ sur l'atome est petite par rapport à l'influence de U_s .

Comme nous l'avons exposé au § 2 un niveau de l'atome libre se décompose sous l'influence de U_s en plusieurs niveaux qui correspondent aux diverses valeurs possibles de $|m|$. Sauf pour $|m|=0$ ces niveaux seront doublement dégénérés; chaque niveau sera décrit par deux fonctions d'ondes $\varphi_{+|m|}$ et $\varphi_{-|m|}$, qui se transforment l'une dans l'autre par réflexion dans un plan contenant l'axe du champ. Nous considérons l'influence de Δ sur un tel état comme une petite perturbation; due à la non-axialité de Δ , elle pourra amener une décomposition en deux états. Le caractère de cette décomposition sera gouverné en première approximation par la déterminante séculaire:

$$D = \begin{vmatrix} W - \int \varphi_{|m|}^* \Delta \varphi_{|m|} d\omega & - \int \varphi_{|m|}^* \Delta \varphi_{-|m|} d\omega \\ - \int \varphi_{-|m|}^* \Delta \varphi_{|m|} d\omega & W - \int \varphi_{-|m|}^* \Delta \varphi_{-|m|} d\omega \end{vmatrix}, \quad (17)$$

où les racines de $D(W) = 0$ seront les niveaux d'énergie mesurés à partir du niveau non-perturbé. La décomposition (16) pourra être choisie toujours de telle façon que les intégrales figurantes dans les termes diagonaux s'annulent simultanément. C'est une conséquence d'un théorème général qu'on peut énoncer de la façon suivante: *un système de noyaux et d'électrons dont les niveaux sont décomposés par un champ extérieur purement électrique, ne pourra montrer une aimantation résultante que dans un état dégénéré.* Or, si l'on ne pouvait pas faire disparaître les intégrales dans la diagonale de (17) simultanément, le niveau original se décomposerait en deux niveaux non-dégénérés mais tout de même magnétiques.

Au théorème que nous venons d'énoncer se rattache un autre théorème général dont nous aurons besoin plus tard et qui affirme qu'un système tel que nous l'avons envisagé (c. à d. un système atomique placé dans un champ purement électrique) *ne peut exister dans un état non-dégénéré, que si le nombre d'électrons contenu dans le système est pair.* Quand ce nombre est impair, chaque état stationnaire montrera du moins une dégénérescence double que seulement un champ magnétique extérieur pourra enlever. La démonstration de ces deux théorèmes nous mènerait trop loin ici. Nous remarquons seulement qu'on y suppose que les noyaux peuvent être regardés simplement comme des points chargés, et que dans le cas d'un seul électron, les théorèmes restent encore vrais quand on se base sur la théorie nouvelle de l'électron due à DIRAC ¹⁾.

Quand aux termes non-diagonaux dans (17) nous admettrons d'abord que les termes les plus importants de Δ donnent des valeurs finies aux intégrales dans les termes non-diagonaux de (17). Ces deux valeurs seront

¹⁾ P. A. M. DIRAC. Proc. Roy. Soc. t. 117 (1928) p. 610, Ibid. t. 118 p. 351.

en général complexement conjuguées; on pourra choisir les phases dans les φ_m^* telles que ces valeurs deviennent égales à une constante K , réelle et positive; la déterminante séculaire (17) prendra donc la forme

$$\begin{vmatrix} W & -K \\ -K & W \end{vmatrix} \cdot \dots \dots \dots (18)$$

où K désigne l'intégrale :

$$K = \int \varphi_{|m|}^* \Delta \varphi_{-|m|} d\omega \dots \dots \dots (19)$$

Même quand les termes les plus importants dans Δ ne contribuent pas à l'intégrale (19) on pourra encore s'appuyer sur (18) pour la discussion de l'influence de Δ . En effet, tenant compte des niveaux correspondants à d'autres valeurs de m et d'un effet PASCHEN-BACK éventuel, ces termes donneront, dans le calcul des approximations plus élevées, — éventuellement en combinaison avec les termes plus petits dans Δ — un résultat final qui sera toujours identique au résultat d'un calcul qui se base sur la forme (18) de la déterminante séculaire. On voit aisément que le cas où les termes principaux dans Δ ne contribuent pas en première approximation à la valeur de K sera la règle plutôt qu'une exception. Par exemple, dans un cristal tétragonal, ces termes pourront prendre la forme $A [(x + iy)^4 + (x - iy)^4]$; l'intégrale (19) s'annulera donc, sauf dans le cas où $|m|$ égalerait 2. Nous n'insisterons pas ici sur les questions qui se rattachent au calcul qui est nécessaire pour les approximations plus élevées¹⁾; nous admettrons simplement que la décomposition due à la partie non-cylindrique du champ, quand elle existe (selon le deuxième théorème énoncé à la p. 1186 elle ne pourra pas exister sauf quand j est un nombre entier), sera toujours réglée par la déterminante séculaire (18).

Supposons maintenant qu'on aie un champ magnétique homogène H parallèle à l'axe. La décomposition de l'état $|m|$ en deux dépendra encore d'une déterminante séculaire de la forme (17); seulement il faudra remplacer Δ par $\Delta + \Omega_H$, où Ω_H désigne le potentiel perturbateur qui correspond au champ magnétique.

On voit aisément que Ω_H ne contribue, en première approximation qu'aux deux termes diagonaux; ces deux contributions sont égales mais de signes contraires et sont données par le membre droit de l'équation (8). La déterminante (17) prendra donc la forme :

$$\begin{vmatrix} W - |m| g \mu_B H & -K \\ -K & W + |m| g \mu_B H \end{vmatrix} \cdot \dots \dots \dots (20)$$

¹⁾ Ces calculs ont une grande analogie avec les calculs de VAN VLECK (Phys. Review t. 32 (1928) p. 250; t. 33 (1929) p. 467) qui se rattachent à la théorie du "σ-type doubling" dans les spectres de bandes, proposée par KRONIG (Zs. für Physik t. 46 (1928) p. 814; t. 50 (1928) p. 347).

Ses racines seront :

$$W = \pm \sqrt{K^2 + (|m| g \mu_B H)^2} (21)$$

Les fonctions propres qui correspondent à ces deux états possèdent la forme $c_1 \varphi_{+|m|} + c_2 \varphi_{-|m|}$ où le rapport de c_1 et c_2 égale le rapport $\frac{W + |m| g \mu_B H}{K}$. On trouve aisément :

$$\varphi_{\pm} = \cos \beta_{\pm} \varphi_{+|m|} + \sin \beta_{\pm} \varphi_{-|m|} \quad \cotg 2 \beta_{\pm} = \frac{|m| g \mu_B H}{K} . (22)$$

$$0 \leq \beta_+ \leq \frac{\pi}{2} \quad - \frac{\pi}{2} \leq \beta_- \leq 0.$$

Au signe + dans (21) correspondent φ_+ et l'angle β_+ dans le premier quadrant; au signe - correspondent φ_- et l'angle β_- dans le quatrième quadrant.

On voit de (21) et (22) que dans un champ magnétique assez fort ($|m| |g| \mu_B H \gg K$) la décomposition sera à peu près comme si l'on n'avait tenu compte que d'un champ électrique cylindriquement symétrique. Pour un champ magnétique très faible, le niveau de l'atome sera décomposé en deux niveaux non-magnétiques, dont la distance mutuelle égale $2K$. Pour une valeur quelconque de H l'état φ (c. à. d. l'un ou l'autre des états (22)) aura une aimantation parallèle à l'axe égale à $(\cos^2 \beta - \sin^2 \beta) |m| g \mu_B = \cos 2 \beta |m| g \mu_B$. On pourra interpréter $\cos^2 \beta$ comme la contribution à la formation de l'état φ due à l'état $\varphi_{+|m|}$ qui a un moment magnétique $|m| g \mu_B$, tandis que $\sin^2 \beta$ représente la contribution due à l'état $\varphi_{-|m|}$ qui porte le moment $-|m| g \mu_B$.

Un raisonnement simple nous permet d'arriver à une expression pour la rotation du plan de polarisation. Comme au § 3 nous désignerons par ϱ_{∞} (resp. $-\varrho_{\infty}$) la rotation dans le cristal qu'on trouverait si tous les atomes de l'espèce dont il s'agit, se trouvaient dans l'état $\varphi_{-|m|}$ (resp. $\varphi_{+|m|}$) λ . Or, si tous les atomes se trouvaient dans l'état φ_+ (resp. φ_-) (voir (22)), ils donneraient lieu à une rotation $-(\cos^2 \beta_+ - \sin^2 \beta_+) \varrho_{\infty} = -\varrho_{\infty} \cos 2\beta_+$ (resp. $-\varrho_{\infty} \cos 2\beta_-$). En tenant compte du facteur de BOLTZMANN qui règle le rapport du nombre des atomes φ_+ et φ_- comme fonction de la température, nous trouvons ainsi à l'aide de (21), (22) pour la rotation résultante dans le cristal :

$$\varrho = -\varrho_{\infty} \frac{\cos 2 \beta_+ e^{-\frac{|W|}{kT}} + \cos 2 \beta_- e^{+\frac{|W|}{kT}}}{e^{-\frac{|W|}{kT}} + e^{+\frac{|W|}{kT}}} .$$

$$\varrho = \varrho_{\infty} \frac{|m| g \mu_B H}{\sqrt{K^2 + (|m| g \mu_B H)^2}} \operatorname{tg hyp} \frac{\sqrt{K^2 + (|m| g \mu_B H)^2}}{kT} . (23)$$

Cette formule se confond avec (2) pour $|m| g = n$.

Notre déduction est un peu grossière; on la justifie aisément d'une

façon plus rigoureuse en appliquant les formules de dispersion de la mécanique quantique à l'action de la lumière sur les états (22), toujours en négligeant les effets diamagnétiques.

En donnant des valeurs fixes à ϱ_∞ et T l'expression (23) se réduit pour $K=0$ à la simple formule (1), tandis que quand K augmente on obtiendra des fonctions de H qui tendent pour $H \rightarrow \infty$ vers la même limite de saturation ϱ_∞ , mais qui d'ailleurs prennent des valeurs plus petites. Pour H assez petit, la rotation reste toujours proportionnelle au champ et est représentée par

$$\varrho = \varrho_\infty \frac{|m| g_B H}{K} \operatorname{tg} \operatorname{hyp} \frac{K}{kT} \dots \dots \dots (24)$$

Pour les températures très basses $K \ll kT$, seulement l'un des deux états (22) sera représenté dans le cristal; la *tg. hyp.* deviendra égale à 1 et la rotation sera indépendante de la température.

Il importe de remarquer que la validité de (23) ne dépend pas des hypothèses que nous avons admises dans ce paragraphe concernant la cause de la décomposition en deux du niveau fondamental de l'atome (ici: la partie non-cylindrique du champ électrique); la seule chose qui importe, c'est que cette décomposition soit réglée par une déterminante de la forme (18), c. à d. que les deux états dont il s'agit soient non-magnétiques dans la direction de l'axe. On pourrait imaginer par exemple qu'un échange de résonance ¹⁾ ("Resonanzaustausch") aura lieu entre les électrons de deux ions voisins dans le réseau cristallin et que le résultat d'un tel échange aura le même effet que la décomposition en deux d'un atome isolé, comme nous l'avons envisagé jusqu'ici.

Ma profonde reconnaissance est due à Mr. JEAN BECQUEREL qui m'a donné l'idée d'entreprendre ces recherches, en m'instruisant d'une façon complète des résultats publiés et non-publiés des expériences qu'il a exécutées pendant tant d'années, en partie en collaboration avec des physiciens néerlandais.

¹⁾ W. HEISENBERG, Zs. für Physik t. 38, p. 411; t. 39, p. 499 (1926).