

M E M O I R E

présenté

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES

DE SCIENCES PHYSIQUES

par

Colette ANCENOT

1er SUJET - Spectres d'absorption optiques, à basse température,
des aluns de chrome et de potassium magnétiquement
dilués.

2e SUJET - Polarographie

Soutenu le 30 Octobre 1958

devant la Commission d'Examen

M. JACQUINOT - Président

M. CURIEN - Examineurs

Mme COUTURE

INTRODUCTION

Alun de Cr K - L'alun de chrome potassium a fait l'objet de multiples recherches dans le domaine des basses températures. Un grand nombre de ses propriétés : chaleur spécifique, susceptibilité magnétique, résonance paramagnétique, constante électrique, conductivité thermique... ont été étudiées. La désaimantation adiabatique de cet alun, qui est paramagnétique, permet d'obtenir des températures comprises entre 1°K et quelques millidegrés absolus. Sa susceptibilité magnétique sert alors de paramètre thermométrique.

Les résultats expérimentaux qui le concernent sont loin d'être toujours en accord avec les théories et même entre eux. Il peut être caractéristique à cet égard de comparer les valeurs de l'entropie au voisinage du point de Curie déterminées dans différents laboratoires (Ambler et Hudson 1955). Les courbes donnant les variations de l'entropie en fonction de la température établies à Leyde, à Oxford et à Washington sont nettement distinctes (Fig. 1).

L'incompatibilité ne se manifeste pas seulement entre valeurs fournies par des méthodes différentes mais aussi - et c'est le cas de la constante de chaleur spécifique due au spin - entre valeurs obtenues en appliquant une même méthode à des échantillons différents (Kapadnis 1956).

On peut penser que l'histoire du cristal joue un rôle important. On observe en effet une modification du temps de relaxation par recristallisation (Kramers, Bijl et Gorter, 1950). Bijl (1949) déterminant la conductivité thermique de l'alun entre 1°K et 4°K a constaté l'influence de la vitesse de refroidissement, surtout entre 70°K et 20°K.

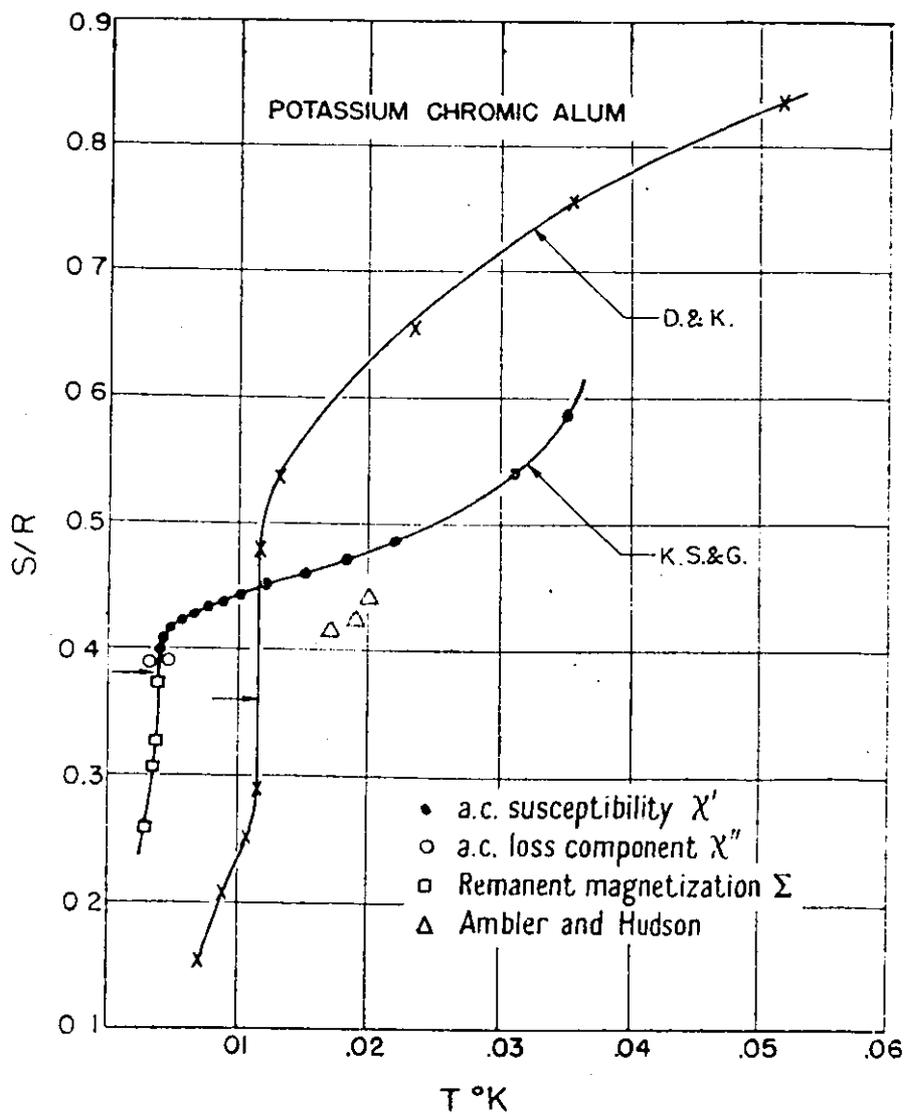


Figure I - Entropie en fonction de la température pour l'alun de chrome et de potassium dans la région du point de Curie.

Courbe D. et K. : Résultats de Daniel et Kurti (1953)

Courbe K. S. et G. : Résultats de DE Klerk, Steenland et Gorter (1949)

A la suite de ses expériences de résonance paramagnétique, et pour expliquer l'existence de deux spectres différents à la température ordinaire et à basse température, Bleaney (1950) conclue à l'existence d'un changement de phase progressif.

L'observation optique des cristaux entre nicols croisés et l'examen des spectres d'absorption montre qu'il existe un changement de phase discontinu. L'alun de chrome et de potassium est cubique à la température ordinaire. A 60°K il devient biréfringent; en même temps les propriétés du spectre d'absorption (fréquence, intensité, largeur des raies) se modifient (Couture 1957).

Le changement de phase ne se produit que si le refroidissement du cristal est très progressif. Un refroidissement rapide jusqu'à 20°K peut tremper le cristal dont le spectre est alors semblable au spectre obtenu juste au dessus du point de transition. Le cristal reste alors indéfiniment, à 20°K, dans un état métastable. Des refroidissements plus lents permettent d'obtenir des spectres composés à la fois des raies caractéristiques de la phase trempée et de celles de la phase non trempée. Il faut donc admettre que, suivant le refroidissement opéré, on peut avoir à basse température la phase I stable au dessus de 60°K, la phase II stable au dessous de cette température ou un mélange des deux.

Ces études précisent l'influence de l'histoire de l'échantillon sur ses propriétés physiques.

Aluns de Cr K dilués - On s'est intéressé également à l'influence sur les propriétés de l'alun de chrome de la dilution magnétique obtenue en substituant des ions diamagnétiques Al^{3+} aux ions Cr^{3+} paramagnétiques. Les résultats concernant ces aluns dilués ne sont pas toujours ceux auxquels on s'attend connaissant les propriétés

de l'alun non dilué et tenant compte de la dilution.

Des aluns dilués sont fréquemment employés dans les expériences de désaimantation adiabatique. On peut penser que la dilution, en diminuant les interactions entre les ions paramagnétiques, permette d'obtenir des températures extrêmement basses. Ceci est bien vérifié expérimentalement. Ainsi de Klerk, Steeland et Gorter (1950) sont parvenus à une température de $0,0014^{\circ}\text{K}$ avec un échantillon contenant un ion Cr^{3+} pour 21,3 ions Al^{3+} . Notons que les expériences de désaimantation utilisant des champs magnétiques intenses ont fait apparaître des déviations considérables entre l'entropie théorique et l'entropie expérimentale. Elles s'interprètent partiellement par un manque d'homogénéité dans la distribution des ions paramagnétiques (de Klerk et Polder 1941).

Les valeurs de la susceptibilité magnétique à haute fréquence d'un alun très dilué ont été déterminées dans l'hydrogène liquide par Verstelle, Drewes et Gorter (1958). Elles décroissent très vite en fonction du champ magnétique lorsque ce dernier est peu intense. Ceci traduit une accentuation des anomalies présentées par l'alun non dilué, dont la susceptibilité décroît mais moins rapidement et pour des champs plus intenses. Ce comportement ne surprend pas, les interactions magnétiques dans le cristal dilué étant très faibles devant le champ électrique cristallin.

Par contre Bijl (1941) trouve, aux températures de l'hélium liquide, un temps de relaxation spin-réseau beaucoup plus grand dans le sel dilué que dans le sel non dilué.

On s'attendrait à ce que celui-ci reste inchangé, l'entourage immédiat des ions Cr^{3+} n'étant pratiquement pas modifié par la dilution.

D'autres expériences sur la relaxation paramagnétique dans les aluns de chrome dilués, aux très basses températures, ont été faites récemment au laboratoire de Leyde (Van der Marel, Van den Broek, Gorter, 1958). Les résultats concernant un alun peu dilué, comme d'ailleurs les résultats concernant l'alun non dilué, sont en désaccord avec la théorie thermodynamique développée par Casimir et du Pré (1938). Cette théorie relie les temps de relaxation spin-réseau, les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité et les chaleurs spécifiques des cristaux. Pour les aluns très dilués les écarts avec la théorie sont faibles.

Les études effectuées sur les aluns de chrome dilués portent sur les propriétés thermiques et magnétiques à basse température. Celles-ci sont dûes, pour la plupart, aux propriétés de niveau de base des ions paramagnétiques compris dans le cristal. Les propriétés optiques font intervenir des niveaux d'énergie électronique excités de ces ions. Or la perturbation par le champ cristallin des niveaux excités est beaucoup plus importante que celle du niveau de base. Il en résulte que les spectres optiques sont un moyen très sensible pour mettre en évidence des modifications du champ cristallin entourant les ions paramagnétiques. Le but de ce diplôme était d'étendre les résultats obtenus pour l'alun de chrome potassium non dilué aux aluns dilués c'est à dire de déceler par l'optique les variations, pour différentes dilutions, du champ cristallin avec la température, en tenant compte du passé du cristal. Nous avons donc préparé des monocristaux d'alun correspondant à des dilutions variables et nous avons étudié les spectres d'absorption optiques de ces cristaux à des températures comprises entre 77°K et 20°K.

Les aluns de chrome possèdent deux bandes d'absorption larges et intenses vers 5700 Å et 4000 Å et des raies relativement fines, dans le rouge autour de 6700 Å et dans le bleu vers 4800 Å. Les raies et les bandes sont attribuées à des transitions de l'ion Cr^{3+} se faisant entre 2 états électroniques $3d^3$. Nous nous sommes intéressés aux raies d'absorption situées dans le rouge. Nous avons réalisé diverses expériences au cours desquelles les échantillons ont été soumis à des refroidissements de vitesse variable. L'étude des spectres était complétée par une observation des cristaux en lumière parallèle entre nicols croisés.

TECHNIQUES UTILISEES

I - Préparation des cristaux dilués.

1 - Préparation des solutions.

L'obtention de monocristaux de dilutions variées requiert la réalisation d'un grand nombre de solutions. Pour opérer rapidement, plutôt que de préparer des solutions dont les teneurs en chrome et en aluminium soient connues exactement, nous avons simplement mélangé des volumes déterminés d'une solution saturée à 15°C d'alun de Cr K et d'une solution saturée à la même température d'alun d'Al K. Ces dernières étaient obtenues par dissolution des "aluns cristallisés purs Prolabo". Nous nous sommes proposés d'effectuer par la suite le dosage des cristaux étudiés. D'ailleurs ces derniers n'ayant pas nécessairement la même composition que leur solution mère, le dosage doit être fait quelle que soit la méthode utilisée pour préparer les solutions.

Nous avons choisi les volumes des deux solutions de départ de façon que le rapport

$$\frac{\text{volume de solution saturée d'alun de Cr K}}{\text{volume de solution saturée d'alun d'Al K}}$$

qui caractérise les différentes solutions prenne les valeurs suivantes :

1 : 0	100 : 1	50 : 1	20 : 1	10 : 1	5 : 1
2 : 1	1 : 2	$\frac{1:1}{1:5}$	1 : 10	1 : 20	1 : 40
1 : 100	0 : 1	.			

Les valeurs 1 : 0 et 0 : 1 correspondent aux solutions d'alun de Cr K pur et d'alun d'Al K pur.

2 - Cristallisations.

Les cristallisations s'opèrent dans une cave à température constante. Les récipients contenant les solutions neutres sont placés dans des dessiccateurs en présence d'acide sulfurique lequel sert d'agent déshydratant.

On effectue d'abord une évaporation relativement rapide. On obtient au bout de quelques jours de petits cristaux dont les plus beaux serviront de germes pour l'obtention de gros monocristaux. Ceux-ci destinés à l'étude spectroscopique doivent être sans défaut et parfaitement limpides. C'est pourquoi les solutions sont soigneusement filtrées,ensemencées à l'aide de germes et soumises à une évaporation lente.

On recueille, après plusieurs semaines, des cristaux présentant la forme de cube-octaèdres. Les faces de l'octaèdre (111) sont généralement les plus développées. Sur certains échantillons apparaissent les faces b^1 du dodécaèdre rhomboïdal.

Les cristaux obtenus sont ensuite conservés dans l'huile de vaseline pour éviter les échanges d'eau avec l'atmosphère.

3 - Dosage des cristaux -

Nous pouvons caractériser la dilution de l'alun de chrome dans le cristal par la valeur du rapport

$$\frac{1}{n} = \frac{\text{nombre d'ions Cr}^{3+}}{\text{nombre d'ions Al}^{3+}}$$

Le rapport $\frac{1}{n}$ a été calculé après un dosage chimique effectué au laboratoire de chimie microanalytique dirigé par Monsieur C. Duval. Les cristaux étudiés ont été dissous. Le chrome a été dosé en

présence de l'aluminium dans les solutions obtenues. La teneur en aluminium a été déterminée soit par coprécipitation des hydroxydes de chrome et d'aluminium, soit par précipitation de l'alumine seule après séparation du chrome.

Dosage du chrome.

Nous avons utilisé la méthode volumétrique suivante : oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent par une solution de persulfate d'ammonium en excès et dosage en retour du chromate formé par une solution de sel de Mohr titrée. L'indicateur de fin de réaction est le diphenylamine sulfonate de sodium.

Dosage de l'aluminium.

Il est possible de séparer l'aluminium du chrome par addition d'eau de brome à la solution d'alun rendue fortement alcaline. Le chrome trivalent passe à l'état de chromate, l'alumine précipite. Mais dans ces conditions le précipité retient des ions SO_4^{2-} . Pour éviter cette cause d'erreur nous avons effectué une précipitation préalable des deux hydroxydes à l'aide d'une solution d'iodure et d'iodate de potassium d'après la méthode de Stock (Treadwell, 1920). Pour certaines solutions le précipité double a été calciné et pesé, la teneur en aluminium étant calculée par différence. Pour d'autres il a été redissous par l'acide chlorhydrique, et la méthode au brome a été appliquée à la solution de chlorures.

Résultats.

Les mesures de concentration relatives aux cristaux les moins dilués ne sont pas aussi précises que nous l'aurions désiré. La pesée du précipité double conduit à des résultats reproductibles mais le titre en aluminium est déterminé par différence ce qui diminue la précision. Dans le cas où nous

dosions directement l'aluminium les mesures étaient moins reproductibles ; nous ne pouvions en effet porter les précipités qu'à une température de 950°C et il eût été souhaitable de les calciner à 1500°C.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Rapport des volumes de solutions saturées	Rapport 1/n des nombres d'ions Cr^{3+} : Al^{3+}
2 : 1	1 : $1,4 \pm 0,4$
1 : 1	1 : $0,53 \pm 0,02$
2 : 1	\approx 1 : 0,3
5 : 1	1 : $0,07 \pm 0,02$

4 - Taille des cristaux.

Les cristaux sont taillés de façon à réaliser des parallélépipèdes rectangles dont l'orientation des faces est déterminée à partir des faces naturelles des cristaux.

Le plus souvent le cristal est d'abord dégrossi à la scie. Il est ensuite usé sur un tour d'opticien à l'aide d'une pâte faite d'huile de vaseline et d'émeri.

Lorsque les faces sont planes et bien orientées on procède au polissage. Seules ont été polies deux faces parallèles de l'échantillon. On opère avec du drap de billard ou de la peau de chamois collés sur l'outil du tour et imprégnés d'une pâte faite d'huile de vaseline et de silice. Le cristal est tenu avec un morceau de peau de chamois imbibée d'huile pour éviter son attaque au contact des doigts.

Les parallélépipèdes obtenus avaient des épaisseurs variant entre 3,5 mm et 7 mm. Des lames de 0,5 mm d'épaisseur environ, parallèles à une face du cube ou à une face de l'octaèdre

ont été destinées aux observations optiques entre polaroids.

II - Technique des basses températures.

1 - Cryostat.

Nous avons utilisé un cryostat de verre déjà décrit par Brochard et Hellwege (1953). Il comporte deux vases de Dewar coaxiaux dont la partie inférieure allongée possède un plus faible diamètre (figure 2). L'azote liquide est versé dans le récipient extérieur. L'hydrogène est introduit dans le vase intérieur.

2 - Montage des cristaux dans le cryostat.

Au cours des expériences effectuées à 20° K, les cristaux, placés dans la partie inférieure du vase central, baignent dans l'hydrogène liquide. Ils sont montés sur un support en laiton et maintenus soit par du vacoplast soit par de l'indium. Le support est introduit dans le cryostat à l'aide d'une longue baguette métallique dont la base filetée intérieurement s'engage sur une petite tige filetée solidaire du support. Deux lames faisant office de ressort maintiennent ce dernier au fond du vase tandis que l'on enlève la baguette.

3 - Repérage des températures.

Pour le repérage des températures nous avons utilisé un couple fait d'un fil positif en alliage nickel-chrome (BTE d'Imphy) et d'un fil négatif en constantan (CTE d'Imphy). L'une des soudures était fixée sur le support des cristaux par l'intermédiaire d'un joint d'indium qui assurait un bon contact thermique. La mesure des forces électromotrices fournies était effectuée au moyen d'un millivoltmètre AOIP.

L'étalonnage du couple et du millivoltmètre associé a été fait à l'aide de points fixes : fusion de la glace, sublimation

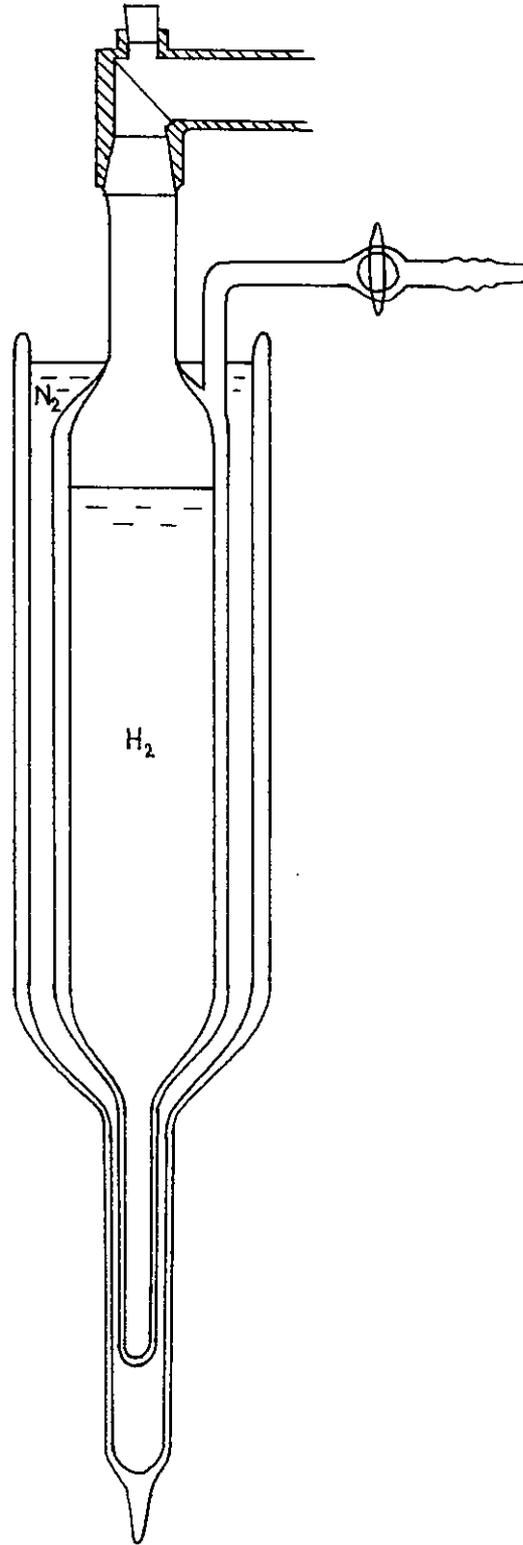
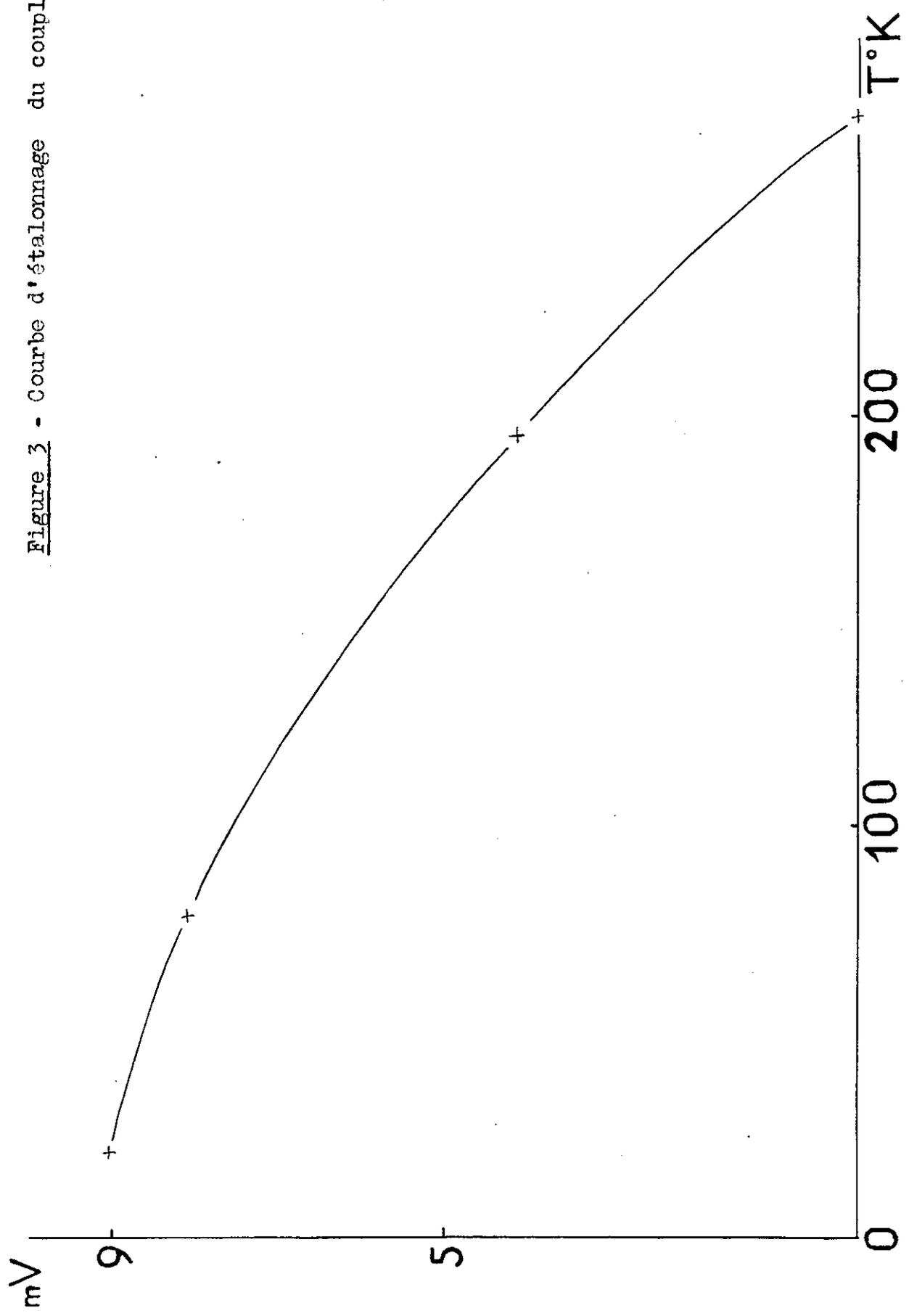


Figure 2 - Schéma du cryostat

Figure 3 - Courbe d'étalonnage du couple



de la neige carbonique, liquéfaction de l'azote et de l'hydrogène. La courbe d'étalonnage est représentée en figure 3. La variation de force électromotrice qui est de $50 \mu\text{V}$ par degré au voisinage de 200°K devient de l'ordre de $20 \mu\text{V}$ par degré vers 50°K . Les lectures des f.é.m. étant faites à $10 \mu\text{V}$ près nous pouvions, au cours des expériences faites entre 77°K et 20°K , apprécier une variation de température de $0,5^\circ \text{K}$.

4 - Refroidissement des cristaux.

L'introduction des cristaux est suivie de la mise en place du siphon destiné à transférer l'hydrogène liquide d'une bouteille de verre dans le cryostat.

Prérefroidissement à l'azote.

Les cristaux, sous atmosphère d'hydrogène, sont préalablement refroidis jusqu'au voisinage de 77°K . Le refroidissement s'effectue assez lentement ce qui évite d'abimer les cristaux. Il est obtenu en remplissant simplement d'azote liquide le vase extérieur du cryostat.

Refroidissement à l'hydrogène.

Nous désirions soumettre les cristaux à des refroidissements de vitesse variable afin d'étudier l'influence de celle-ci sur leurs propriétés optiques.

Pour refroidir lentement nous introduisons très progressivement de l'hydrogène gazeux et froid puis de l'hydrogène liquide dans le cryostat. Dans ce cas la pression exercée au-dessus du liquide, dans la bouteille d'hydrogène liquide, par la vapeur formée suffisait pour opérer le transfert. Il était possible ainsi d'obtenir un abaissement de température relativement régulier avec passage de 77°K à 20°K en 30 à 45 minutes.

Pour refroidir rapidement nous provoquons un transfert immédiat de l'hydrogène liquide en appliquant à la surface du liquide dans la bouteille une forte pression fournie par de l'hydrogène comprimé. Nous avons pu de la sorte abaisser la température des cristaux depuis 80°K, et même 160°K, jusqu'à 20°K en quelques secondes.

Maintien de la température.

Nous voulions obtenir des spectres des cristaux à différentes températures échelonnées entre 20°K et 77°K. N'ayant pas à notre disposition de cryostat à régulation de température nous avons pu cependant en combinant refroidissement lent et réchauffement spontané des cristaux maintenir la température constante à 1° près au cours de poses photographiques de quelques minutes. Un barreau de plomb solidaire du support des cristaux servait alors de volant thermique.

III - Techniques optiques.

1 - Spectrographes.

Nous avons d'abord localisé les régions spectrales intéressantes à l'aide d'un spectrographe Huet à prismes. Sa dispersion linéaire est égale à 98 Å par mm vers 6700 Å.

Nous obtenions par photographie directe sur plaques Superpanchro Lumière tout le spectre visible.

Les études à plus grande résolution ont été faites au voisinage de 6700 Å dans la région s'étendant entre 14800 cm⁻¹ et 15000 cm⁻¹. Le disperseur est un réseau de Bausch et Lomb de 203 mm de largeur et comportant 180 traits par mm. Le réseau disposé dans un puits vertical est utilisé en montage Littrow. Les conditions les plus voisines du "blaze" en ce qui concerne la

région étudiée sont réalisées dans le septième ordre. Un filtre rouge évite la superposition d'autres ordres. La dispersion linéaire atteint $0,83 \text{ \AA}^{\circ}$ par mm.

2 - Montage.

La source lumineuse utilisée est une lampe à arc de zirconium d'une puissance de 100 Watts. Les radiations infra-rouges susceptibles d'élever la température du cristal sont arrêtées par un filtre.

Le schéma très simple du montage est le suivant : Un condenseur donne une image de l'arc sur le cristal étudié. Une lentille forme l'image du cristal sur la fente du spectrographe. Pour donner au faisceau lumineux l'orientation voulue, le trajet de la lumière est coudé deux fois par des prismes à réflexion totale.

Les spectres étaient obtenus par photographie sur plaques Kodak II.F. Les temps de pose variaient entre 20 secondes et 4 minutes.

La fente employée était relativement large, nous n'utilisons donc pas toute la résolution de l'appareil. La limite de résolution effective était égale à $0,3 \text{ cm}^{-1}$.

3 - Etude des spectres.

Nous avons fait des enregistrements microphotométriques des spectres obtenus. Les longueurs d'onde des raies d'absorption, leur largeur approximative, ont été déterminées sur les enregistrements. Les longueurs d'onde de référence étaientⁿ celles des raies du spectre du néon. Les tables de nombres d'onde de Kayser permettaient d'obtenir les fréquences correspondantes. Des déterminations des longueurs d'onde ont été également faites directement sur les plaques à l'aide d'un comparateur.

Les longueurs d'onde des raies fines ont été déterminées

à 0,05 Å près ($0,1 \text{ cm}^{-1}$). Pour les raies faibles et diffuses la précision est beaucoup moins bonne et l'indétermination peut atteindre 1 Å (2 cm^{-1}).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les expériences effectuées montrent que les propriétés optiques des cristaux dilués ne varient pas de façon continue en fonction de la dilution. Parmi les cristaux étudiés, les aluns peu dilués d'une part, les aluns très dilués d'autre part, forment deux groupes dont les propriétés sont bien distinctes. Des aluns de dilutions intermédiaires présentent aussi des comportements particuliers. Nous envisagerons successivement les résultats relatifs à ces différentes dilutions.

Les analyses chimiques ont porté seulement sur les dilutions à partir desquelles les cristaux changent nettement de comportement. Dans ce qui suit nous caractériserons donc les cristaux par le rapport des volumes des solutions saturées d'alun de chrome et d'alun d'aluminium dans la solution mère.

I - Aluns peu dilués.

Les aluns de chrome peu dilués ont des propriétés très semblables jusqu'à la dilution correspondant à la proportion 5 : 1 des volumes des solutions saturées d'alun de chrome et d'alun d'aluminium. Les cristaux étudiés dans cet intervalle de concentrations correspondaient aux proportions 1 : 0 (alun de chrome pur) 50 : 1, 20 : 1, 10 : 1, et 5 : 1.

Optiquement isolopes à la température ordinaire, ces

aluns possèdent un point de transition au dessous duquel ils sont biréfringents. Le changement de phase se produit à $60 \pm 2^\circ\text{K}$ pour l'alun de chrome, à des températures voisines pour les aluns dilués. Par la suite nous distinguerons par les numéros I et II la phase isotrope stable au dessus du point de transition et la phase biréfringente stable au dessous de ce point.

Observations optiques.

L'observation d'une lame cristalline entre nicols croisés permet de suivre très aisément la modification de structure. Eteinte dans la phase I, la lame devient très lumineuse dans la phase II. Elle présente alors en lumière blanche des couleurs d'interférence qui varient d'un point à un autre de la lame.

Les effets produits par rotation de la lame dans son plan dépendent de l'orientation de cette dernière par rapport aux axes de l'édifice cristallin. Dans une lame parallèle à une face du cube les couleurs d'interférence en chaque point ne sont pas modifiées. L'extinction totale peut être obtenue. Les lignes neutres ont donc partout la même direction ; elles sont parallèles aux autres faces du cube. Si la lame est taillée parallèlement à une face de l'octaèdre, l'extinction ne peut pas être réalisée et la rotation produit une variation des couleurs d'interférence.

Ces phénomènes peuvent s'interpréter en supposant que la phase II possède une symétrie orthorhombique ou quadratique, et que le cristal est formé d'un très grand nombre de microdomaines d'orientations différentes, les faces de la maille étant parallèles aux faces du cube dans la phase I.

Trempe du cristal.

Le changement de phase ne se produit pas lorsque

l'abaissement de température des cristaux est très rapide au voisinage du point de transition. Les cristaux restent alors optiquement isotopes jusqu'à la plus basse température utilisée c'est à dire 20°K.

En réalité les tensions mécaniques produites par des refroidissements brusques font apparaître parfois une légère biréfringence, qui ne peut cependant être confondue avec les phénomènes décrits précédemment. Par trempé du cristal on obtient donc, à 20°K, la phase I dans un état métastable.

Spectres d'absorption.

Aux phases I et II du cristal non dilué correspondent des spectres d'absorption distincts. Les deux spectres se substituent l'un à l'autre lors du changement de phase. La figure 4 reproduit l'aspect du spectre observé au cours de la transformation. Par suite du gradient de température dont le cristal est le siège le spectre présente deux plages distinctes dont l'une croît aux dépens de l'autre. La plage inférieure dont les raies sont fines correspond à la phase II, la plage supérieure aux raies très larges correspond à la phase I.

Le spectre de la phase I trempée est très semblable à celui de la phase I au dessus du point de transition. La seule modification réside dans une diminution très faible de la largeur des raies ; celles-ci demeurent considérablement plus larges que les raies de la phase II à la même température.

L'étude spectroscopique ne permet pas seulement de déceler la transformation du cristal. Elle montre en outre que, dans certains cas, celle-ci peut être partielle. On observe en effet, dans les spectres obtenus à 20°K, après des refroidis-

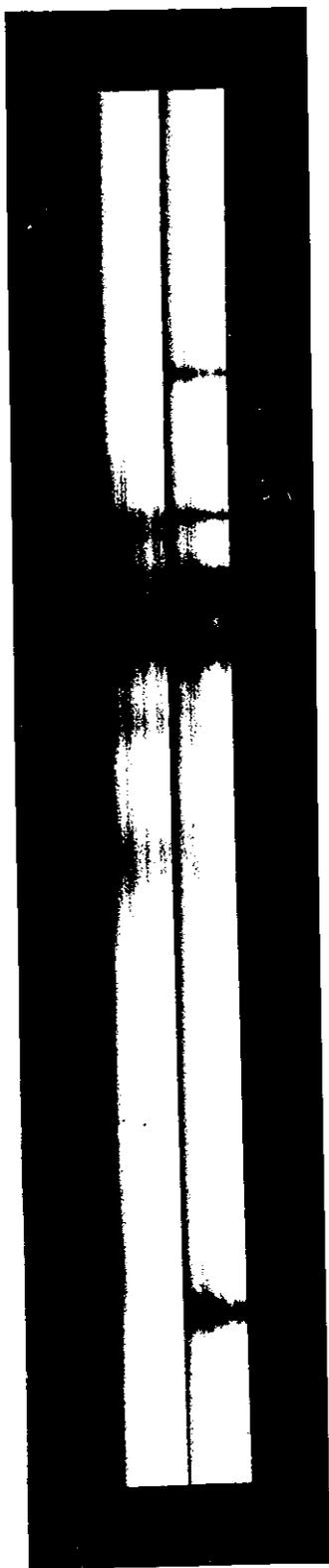


Figure 4 - Spectres correspondant aux deux phases de l'alun de chrome et de potassium non dilués.

Spectre supérieur : phase I

Spectre inférieur : phase II

sements de vitesse moyenne, la présence simultanée des raies caractéristiques de la phase I trempée et de la phase II ; leur importance relative varie avec la vitesse du refroidissement.

Aluns dilués.

Les mêmes phénomènes s'observent dans le cas des aluns peu dilués dont les spectres, pour les phases I et II, sont semblables aux spectres correspondants de l'alun non dilué. On observe cependant des différences relatives à la trempe du cristal. Il semble que le cristal ait d'autant plus tendance à se tremper qu'il est plus dilué. Lors de certains refroidissements, en effet, un cristal non dilué se transforme, tandis qu'un cristal 5 : 1 reste optiquement isotopé. Même dans le cas des refroidissements lents les raies caractéristiques de la phase I trempée apparaissent dans les spectres obtenus à 20°K, comme le montre l'enregistrement en figure 5 b du spectre de l'alun 5 : 1. Les figures 5c et 5d donnent les enregistrements des spectres à 20°K également de l'alun de chrome refroidi lentement (phase II) et de l'alun de chrome trempé (phase I). Les longueurs d'onde λ , les nombres d'onde σ , les largeurs approximatives l des raies de ces trois spectres sont indiqués dans le tableau I. Une évaluation qualitative de leurs intensités relatives est donnée par les initiales des qualificatifs suivants : Très Forte, Forte, moyenne, faible, très faible.

II - Aluns très dilués.

Ce groupe comprend les aluns 1 : 5, 1 : 10, 1 : 20, 1 : 40 qui, analogues entre eux, présentent des propriétés différentes de celles des aluns peu dilués.

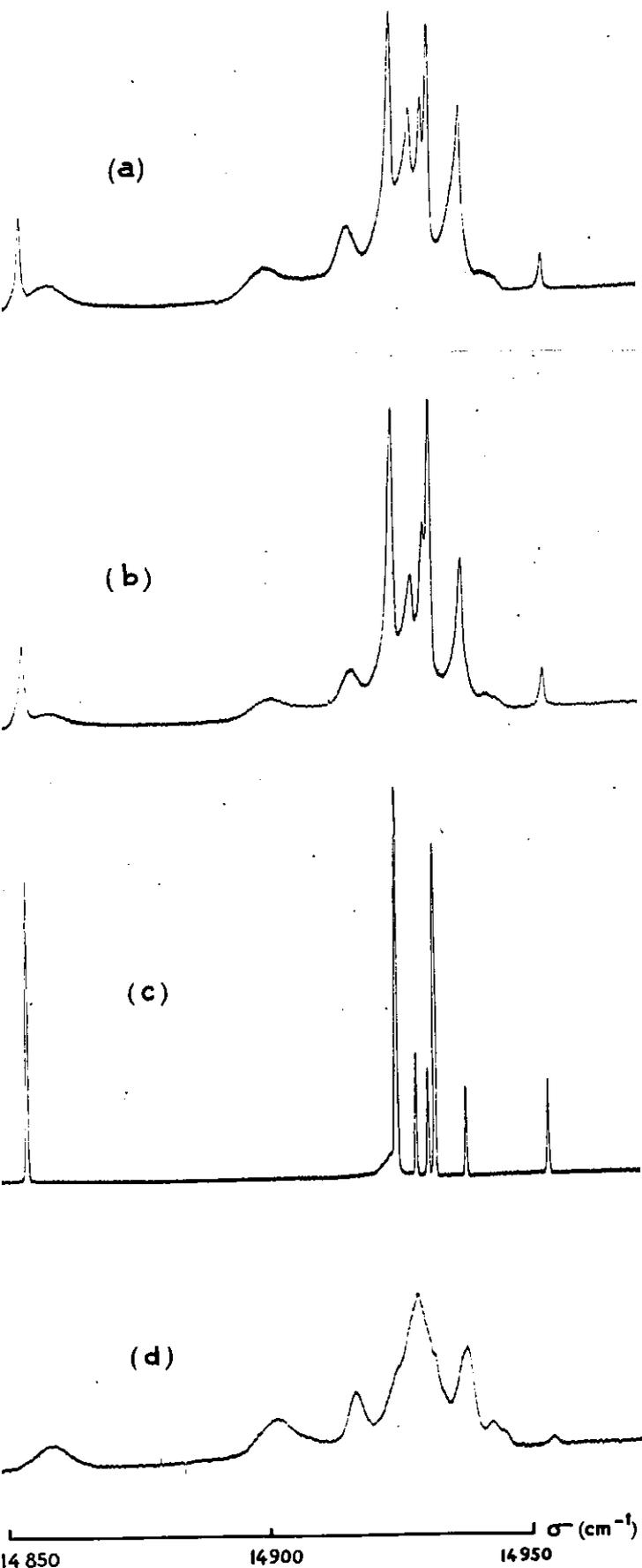


Figure 5 - Spectres à 20°K

- (a) cristal 2:1
refroidissement lent
- (b) cristal 5:1
refroidissement lent
- (c) cristal 1:0
refroidissement lent
- (d) cristal 1:0
refroidissement rapide

Observations optiques à température ordinaire.

Les cristaux de ces aluns ont la forme d'octaèdres tronqués par les faces, généralement très peu développées, du cube. Malgré la symétrie cubique de sa forme extérieure le cristal n'est pas optiquement isotrope ; il apparaît constitué par plusieurs domaines anisotropes. Il semble que la répartition de ces domaines soit déterminée par les conditions de cristallisation.

Le plus souvent les cristaux reposent dans le cristallicol sur une face de l'octaèdre. L'observation faite dans une direction perpendiculaire à cette face montre en général l'existence de six zones biréfringentes qui partent du germe et s'appuient sur les faces limitant la face observée. L'extinction d'une plage est obtenue par rotation du cristal lorsque l'arête qui la borde devient sensiblement parallèle à l'une des directions principales de l'analyseur. Les directions d'extinction de deux plages consécutives font donc entre elles des angles de 30° .

Signalons que l'alun pur $0 : 1$ présente ces mêmes anomalies optiques : Elles ont été étudiées par Reusch (1885) qui les attribue à des tensions provenant de la cristallisation. Traitant des anomalies par syncristallisation, Bouasse (1931) indique que les cristaux octaédriques de certains aluns mixtes seraient constitués par plusieurs individus optiques uniaxes, les axes optiques étant perpendiculaires aux faces de l'octaèdre. Ceci s'accorde avec nos résultats.

Spectres d'absorption.

Analogues par leur comportement optique, les cristaux très dilués possèdent aussi des spectres d'absorption semblables. La comparaison peut être faite sur les enregistrements des spectres

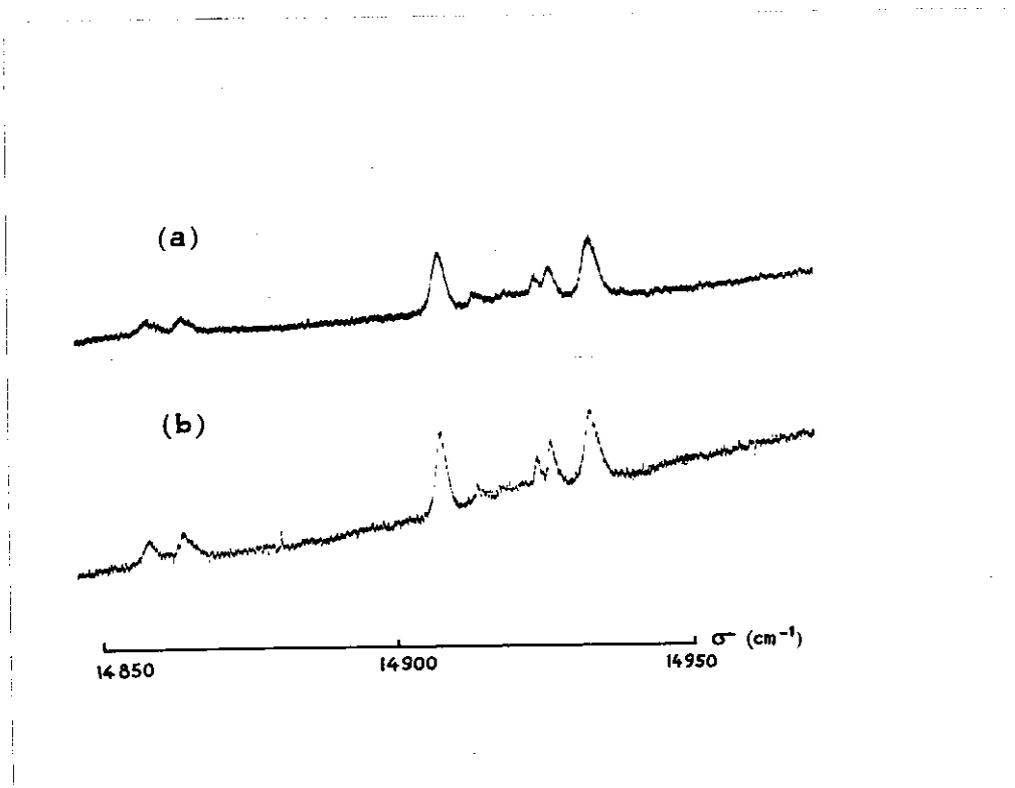


Figure 6 - Spectres à 20°K d'aluns très dilués
(a) cristal 1:5 refroidissement lent
(b) cristal 1:20 refroidissement lent

à 20°K de l'alun 1 : 5 (figure 6 a) et de l'alun 1 : 20 (figure 6b). Les fréquences des raies d'absorption de ces cristaux, dont les nombres d'onde sont indiqués dans le tableau III, leurs intensités relatives sont les mêmes. Seules leurs largeurs varient ; elles diminuent légèrement avec la dilution.

Les propriétés de ces spectres diffèrent totalement de celles des spectres des aluns peu dilués à la même température.

Influence du refroidissement.

Au cours des refroidissements, lents ou rapides, nous n'avons observé aucune modification nette du comportement optique des cristaux taillés parallèlement à une face de l'octaèdre. Les domaines qui les constituent restent distincts. Les directions d'extinction des différentes plages sont inchangées. Tout au plus se produit-il au cours des refroidissements lents une légère variation de teinte des cristaux entre nicols croisés.

L'étude comparée des spectres obtenus à différentes températures semble indiquer cependant l'existence d'une transformation. Les figure 7 a et 7 b montrent les enregistrements des spectres à 59°K et à 50°K de l'alun 1 : 5. On peut comparer ces spectres et le spectre à 20°K du même cristal (figure 6 a). Entre 59°K et 50°K se produit une transformation du spectre que l'on ne peut interpréter par le seul effet du refroidissement. Entre 50°K et 20°K par contre n'interviennent que des modifications faibles : affinement des raies d'absorption, léger déplacement vers les fréquences plus élevées. Ces modifications s'expliquent par la variation de température.

D'après leurs spectres d'absorption on peut supposer que les aluns très dilués possèdent un changement de phase dis-

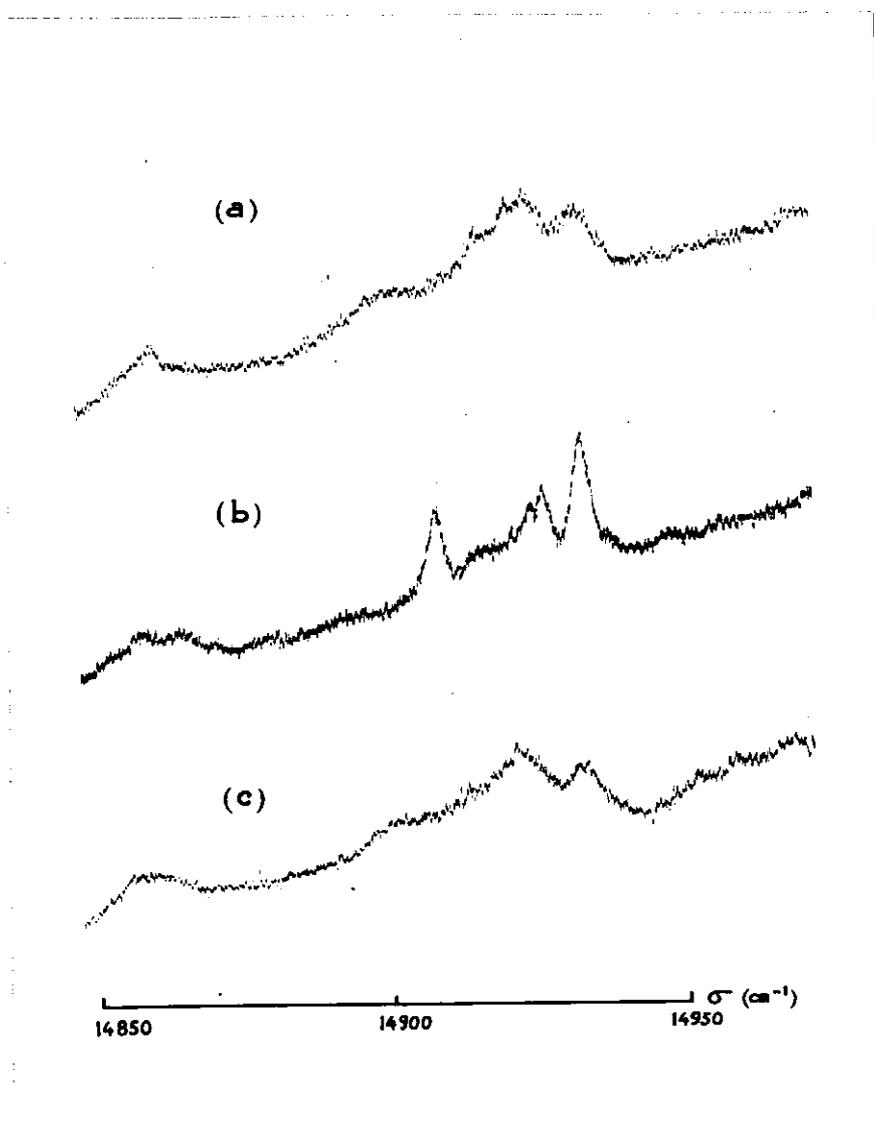


Figure 7 - Spectres d'absorption du cristal 1:5
 (a) 59°K refroidissement lent
 (b) 50°K refroidissement lent
 (c) 20°K refroidissement rapide

continu. L'observation optique de lames taillées dans d'autres orientations permettrait peut être de confirmer cette hypothèse.

Un autre argument en faveur du changement de phase de ces aluns est le fait que, si l'on refroidit brusquement, la transformation du spectre observée entre 59°K et 50°K ne se produit pas. Le spectre obtenu à 20°K après un refroidissement rapide (voir figure 7 c) est semblable en effet au spectre obtenu à 59°K.

I - Aluns de dilutions intermédiaires.

Les cristaux étudiés appartenant à cette catégorie sont les cristaux : 2 : 1, 1 : 1, et 1 : 2.

A la température ordinaire tous trois présentent, comme les aluns très dilués, des macles par pseudosymétrie. Il se distinguent par les propriétés de leurs spectres d'absorption optiques et leur comportement au cours du refroidissement.

Alun 1 : 2 - Le comportement de l'alun 1 : 2 est très semblable à celui des aluns très dilués. Comme pour ceux-ci l'observation entre nicols croisés ne révèle pas l'existence d'un changement de phase mais les propriétés du spectre se modifient brusquement à une température comprise entre 50°K et 40°K. L'intensité relative des raies change. La raie très large située vers 6710 \AA (14890 cm^{-1}) disparaît.

Par un refroidissement rapide on obtient à 20°K un spectre, analogue au spectre à 50°K, voisin du spectre à 20°K des aluns plus dilués soumis au même genre de refroidissement (voir figures 8 c , 8 a et 7 c)

Cependant le spectre d'absorption obtenu à 20°K après un refroidissement lent a un aspect différent du spectre d'un cristal plus dilué obtenu dans les mêmes conditions. Les raies

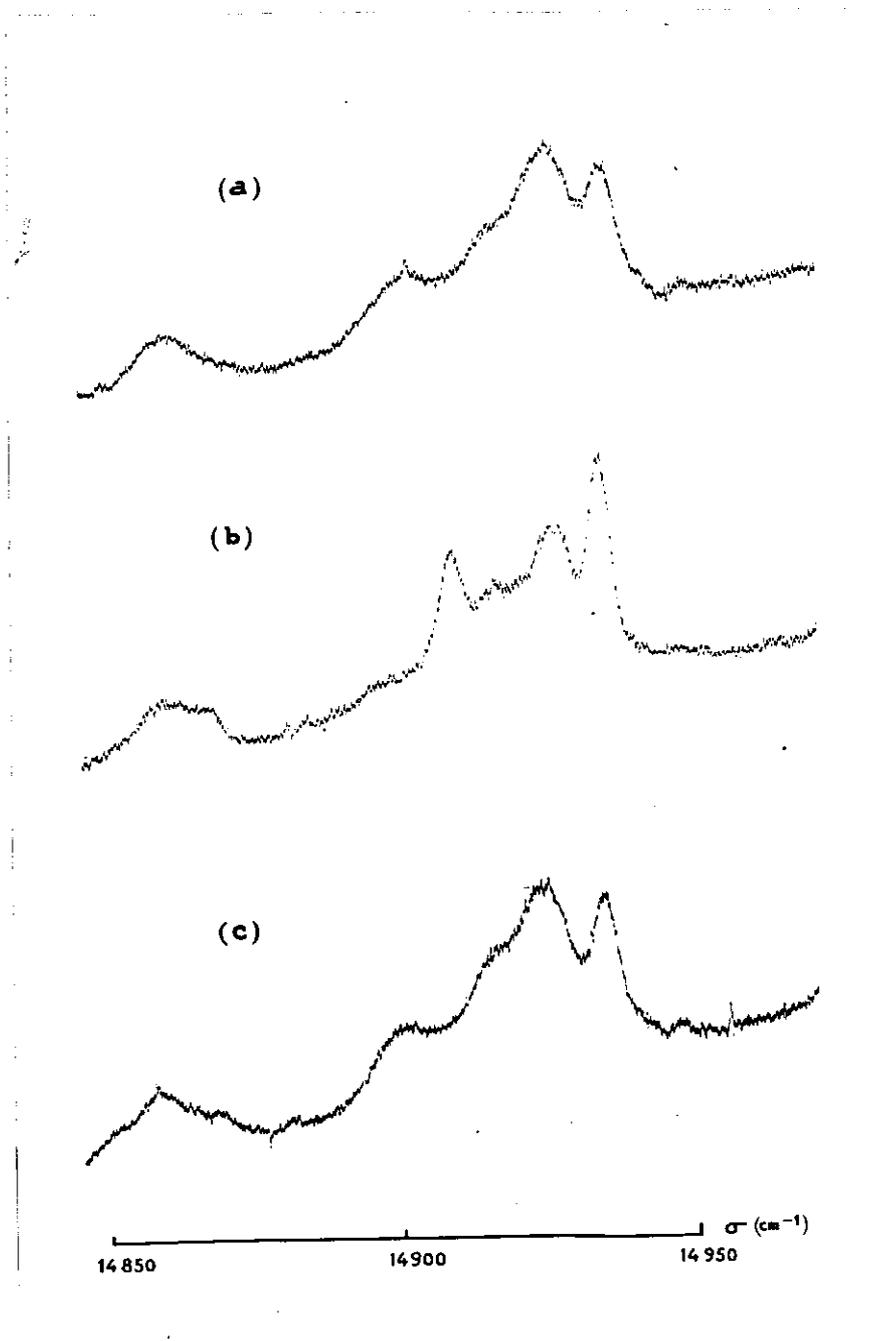


Figure 8 - Spectres d'absorption du cristal 1:2

- (a) 50°K refroidissement lent
- (b) 40,5°K refroidissement lent
- (c) 20°K refroidissement rapide

sont plus larges ; ainsi une seule raie large remplace les deux raies situées à 6727 \AA (14861 cm^{-1}) et 6724 \AA (14867 cm^{-1}). Les intensités relatives des raies sont modifiées. (La comparaison peut être faite entre les spectres des cristaux 1 : 5 et 1 : 20 représentés sur les figures 6 a. et 6 b. et le spectre à $40,5^\circ\text{K}$ de l'alun 1 : 2 donné sur la figure 8 b , ce dernier étant très semblable au spectre à 20°K).

Alun 1 : 1 - Avec l'alun 1 : 1 on assiste à une modification simultanée des propriétés optiques à basse température et du spectre d'absorption.

Refroidi lentement, le cristal devient optiquement isotrope vers 45°K . Il reste isotrope lorsqu'on poursuit le refroidissement jusqu'à 20°K .

Le changement de phase ne se produit pas lors des refroidissements de vitesse moyenne. Le cristal présente alors à 20°K , entre nicols croisés, le même aspect qu'à la température ordinaire.

Afin de conserver les mêmes notations pour les phases cristallines qui se manifestent par des propriétés optiques semblables, le numéro I correspondant à la phase optiquement isotrope, nous désignerons par phase 0 la phase anisotrope stable à température ordinaire du cristal 1 : 1 et des cristaux plus dilués.

Les enregistrements de certains spectres de l'alun 1 : 1 sont donnés sur la figure 9 : spectres de la phase 0 à 50°K ; de la phase I à 20°K et de la phase 0 trempée à 20°K .

La modification de spectre relative au changement de phase 0 \rightarrow I est peu marquante. Elle réside principalement dans une

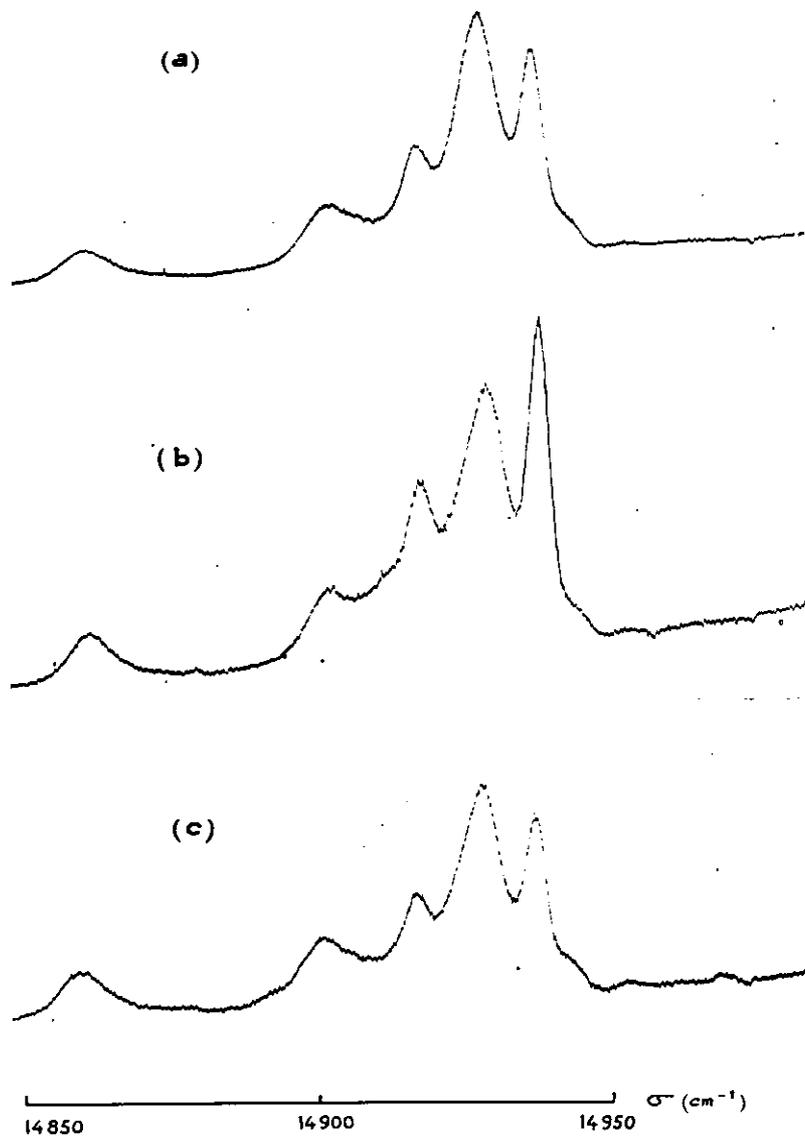


Figure 9 - Spectres d'absorption du cristal 1:1

- (a) 50°K refroidissement lent
- (b) 20°K refroidissement lent
- (c) 20°K refroidissement rapide

modification de l'intensité relative des deux raies les plus fortes du spectre. Contrairement à ce qui se produit dans le cas du refroidissement lent de l'alun 1 : 2, la raie de longueur d'onde 6708 \AA (14903 cm^{-1}) ne disparaît pas.

Le spectre de la phase 0 trempée à 20°K est, comme on pouvait s'y attendre, semblable au spectre de la phase 0 à 50°K . Son allure demeure voisine de celle du spectre de l'alun 1 : 2 trempé, la largeur des raies est un peu plus faible et les raies sont dans l'ensemble mieux résolues.

Alun 2 : 1 - L'alun 2 : 1 présente des propriétés différentes de l'alun précédent et qui le rapprochent des aluns peu dilués.

Propriétés optiques : Les phénomènes observés lors d'un refroidissement lent rappellent d'abord ceux présentés par l'alun 1 : 1.

Anisotrope au départ, le cristal devient optiquement isotrope vers 60°K . Mais le domaine de stabilité de la phase isotrope - que nous continuons à désigner par phase I - est étroit. A une température intermédiaire entre 60°K et 50°K , le cristal présente une seconde transformation, il devient biréfringent et formé de micro-domaines cristallins comme pour la phase correspondante (phase II) des aluns peu dilués.

Les transformations sont réversibles et l'on observe au cours du réchauffement le passage de la phase II à la phase I puis à la phase 0.

Soumis à un refroidissement rapide le cristal ne se transforme pas et l'on obtient à basse température la phase 0 dans un état métastable.

Spectres d'absorption : Les spectres d'absorption de l'alun 2 : 1 obtenus à 59°K et 51°K sont représentés sur les figures 10 a et 10 b

Le premier correspond à la phase I isotrope, le second à la phase II. Pour ce cristal, les spectres relatifs aux phases 0 et I sont semblables entre eux et analogues aux spectres de la phase I des aluns peu dilués. On n'observe pas de changement de spectre correspondant à la transition de la phase 0 à la phase I.

Les spectres relatifs à la phase II sont très semblables aux spectres de la phase II des aluns peu dilués, ce qui n'est pas surprenant.

Le spectre obtenu à 50°K ou à 20°K (figure 5 a) après un refroidissement lent comprend les raies caractéristiques de la phase II. Elles sont accompagnées des raies peu intenses de la phase I (ou de la phase 0) qui apparaissent seules dans le spectre du cristal trempé. La présence de ces raies est à rapprocher de la facilité de trempé du cristal.

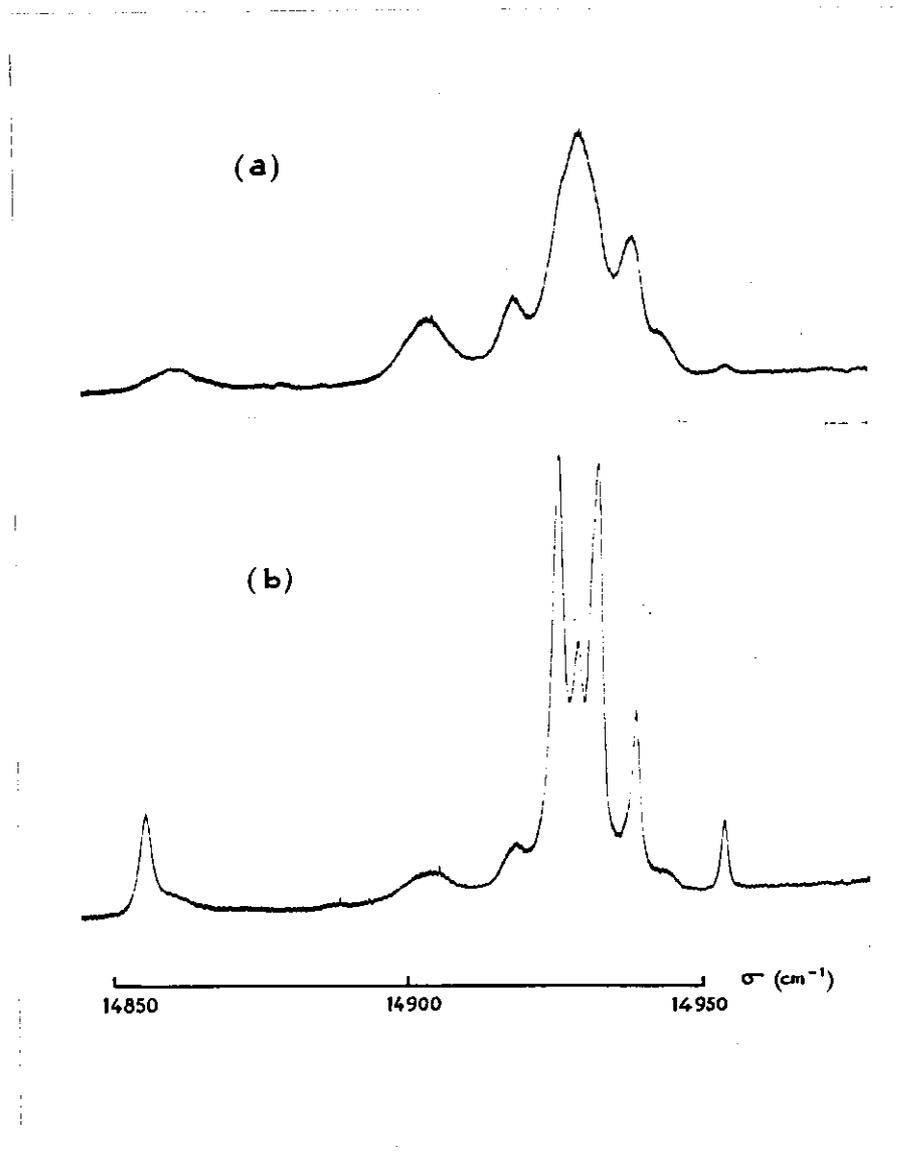


Figure 10 - Spectres d'absorption du cristal 2:1
(a) 59°K refroidissement lent
(b) 51°K refroidissement lent

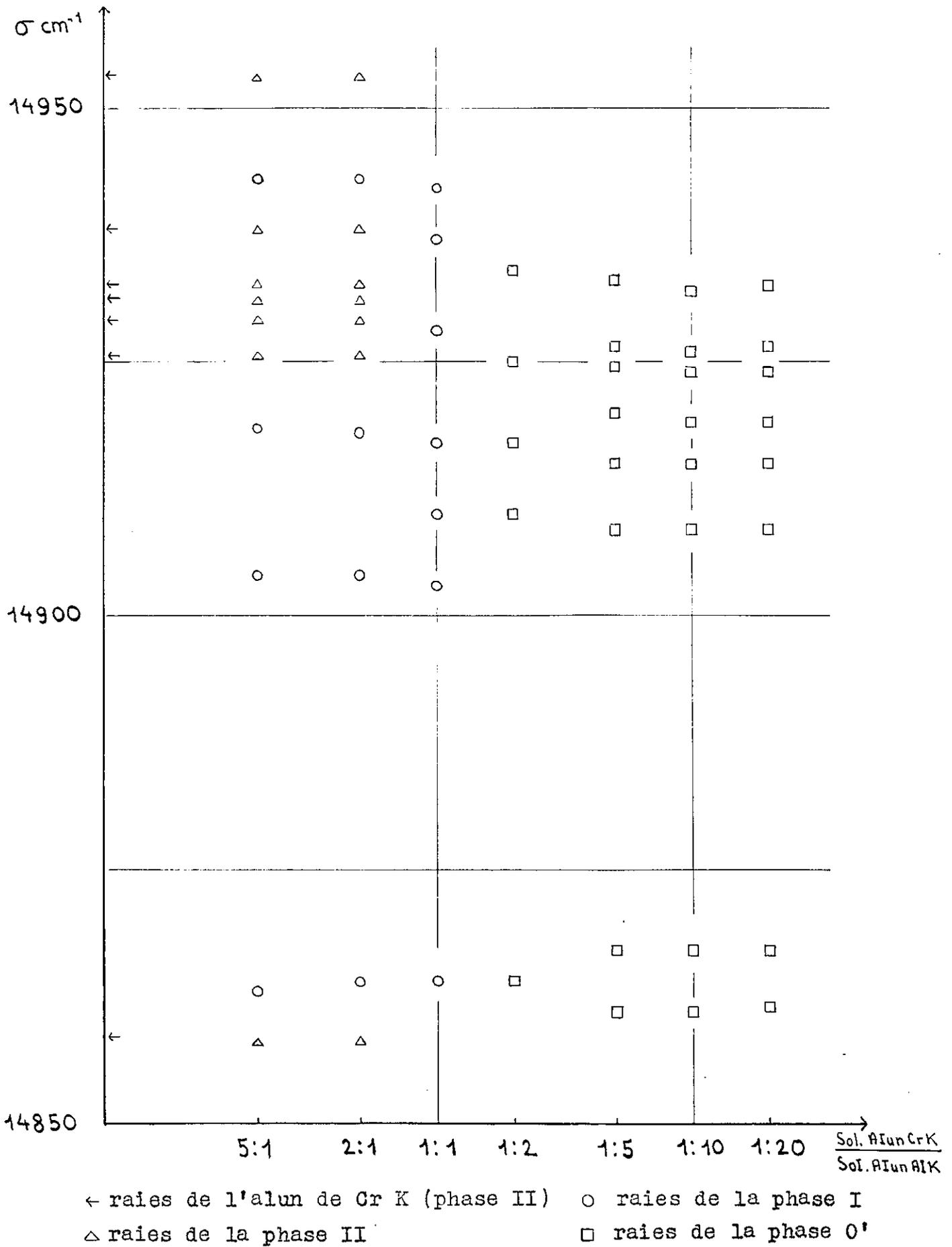
En conclusion, les observations optiques nous ont permis de distinguer, parmi les aluns étudiés, trois phases cristallines que nous avons désignées par phases 0, I et II. Les spectres d'absorption optiques diffèrent nettement pour les phases I et II; ils sont assez voisins, parfois même semblables pour les phases 0 et I. L'obtention aux basses températures de spectres distincts des précédents laisse supposer l'existence, chez les aluns très dilués, d'une quatrième phase 0'.

Les domaines de stabilité des différentes phases varient beaucoup avec la dilution ; leurs positions dans l'échelle des températures sont indiquées dans le tableau suivant

Cristal 1:0	Cristal 5:1	Cristal 2:1	Cristal 1:1	Cristal 1:2	Cristal 1:5
I	I	0	0	0	0
II	II	I	I	0'?	0'?
		II			

Par un refroidissement lent on obtient à 20°K la phase stable à cette température ; mais, en ce qui concerne les transitions phase 0 → phase I et phase I → phase II, on constate que la dilution accroît la facilité de trempe du cristal et ces changements de phase ne sont que partiels dans les cristaux

Figure 11 - Nombres d'onde des raies d'absorption à 20°K d'aluns de différentes dilutions.



dilués. La coexistence à 20°K des phases, stables de part et d'autre des points de transition, se manifeste par la présence simultanée, dans les spectres d'absorption optiques, des raies qui leur correspondent. Nous avons représenté sur la figure 11 les fréquences des raies observées dans les spectres obtenus à 20°K, après un refroidissement lent des cristaux, en indiquant par des signes différents les raies caractéristiques de phases distinctes.

Tableau I (Spectres à 20°K)

Crystal	Refroidissement	Phase	λ (Å)	σ (cm ⁻¹)	ρ (cm ⁻¹)	Intensité
: 0	lent	II	6728,48	14858,1	0,5	TF
			6698,04	14925,6	0,5	TF
			6696,46	14929,2	0,5	F
			6695,49	14931,3	0,5	F
			6694,92	14932,6	0,5	TF
			6692,33	14938,4	0,5	F
			6685,61	14953,4	0,5	F
: 0	rapide	I	6726,1	14863	6	f
			6707,6	14904	7,5	m
			6701,3	14918	3,5	m
			6696,1	14930	6,5	TF
			6692,2	14939	3,5	m
			6690,1	14943	4	tf
			6689,1	14946		tf
6685,2	14954	2	tf			
: 1	lent	I et II	6728,46	14858,1	1	m
			6726,2	14863	7	f
			6707,9	14904	8,5	f
			6701,33	14918,4	4	f
			6698,04	14925,6	1,2	TF
			6696,50	14929,1	1,2	m
			6695,52	14931,2	0,6	m
			6694,94	14932,6	0,6	TF
			6692,38	14938,3	1,4	F
			6690,1	14943	4,5	f
			6685,63	14953,3	0,7	f

Tableau II (Spectres à 20°K)

Crystal	Refroidissement	λ (Å)	σ (cm ⁻¹)	ℓ (cm ⁻¹)	Intensité
2:1	lent	6728,51	14858,1	0,9	m
		6726,0	14864	7	f
		6708,0	14904	9	f
		6701,47	14918,0	5	f
		6698,09	14925,5	1,7	TF
		6696,50	14929,1	1,7	m
		6695,57	14931,1	1,2	m
		6694,95	14932,5	1,2	TF
		6692,36	14938,3	2,5	F
		6690	14943	5	f
		6685,72	14953,2	0,7	f
		2:1	rapide	6726,0	14864
6707,8	14904			9	m
6701,5	14918			5	m
6696,4	14929			8	TF
6692,5	14938			4	m
6690,5	14942			4	tf
: 1	lent	6725,7	14864	7,5	f
		6708	14903	7	f
		6705	14910	7	f
		6701,7	14917	6,5	m
		6697,0	14928	9	F
		6693,0	14937	4,5	F
		6690,5	14942	5	tf

Tableau III (Spectres à 20°K)

Cristal	Refroidissement	λ (Å)	σ (cm ⁻¹)	ℓ (cm ⁻¹)	Intensité
1 : 2	lent	6725,9	14864	10,5	m
		6705,2	14910	6	m
		6702	14917	7	m
		6698,1	14925	10	F
		6694,1	14934	4	F
1 : 2	rapide	6726	14864	13	f
		6708,5	14902	12	f
		6705	14910	6	tf
		6702	14917	7	m
		6698,5	14925	9	F
		6694,2	14934	6	m
1 : 5	lent	6726,7	14862	3	f
		6724,1	14868	3	f
		6705,6	14908,8	3,1	m
		6703	14915	4	f
		6701	14919	4	f
		6698,6	14924,4	1,8	f
		6697,6	14926,6	1,8	f
		6694,6	14933,3	2,7	m
1 : 10	lent	6727,1	14861,2	1,1	f
		6724,5	14866,9	1,1	f
		6705,8	14908,4	1,1	m
		6703	14915		f
		6701	14919		f
		6698,8	14923,9	0,9	f
		6697,8	14926,2	0,9	f
	6695,1	14932,2	1,8	m	

DISCUSSION DES RESULTATS

La plupart des propriétés des aluns de chrome, dilués ou non, sont dûes à la présence, dans le cristal, des ions paramagnétiques. En particulier l'ion Cr^{3+} est seul responsable de l'absorption optique. Les bandes et les raies présentes dans les spectres optiques proviennent de transitions entre état fondamental et états excités des ions Cr^{3+} . Dans le cristal, ces états électroniques sont perturbés par les champs électriques produits par les ions voisins. Les variations discontinues des propriétés des spectres d'absorption soit par dilution, soit par abaissement de température, traduisent donc des modifications dans les champs cristallins perturbateurs des ions Cr^{3+} . Ces modifications, comme les variations simultanées des propriétés optiques des cristaux, s'expliquent par un changement dans la structure cristalline.

Structure cristalline.

D'après les études de diffraction de rayons X (Lipson et Beevers 1935, Lipson 1935, Klug 1940) tous les aluns ont à la température ordinaire la symétrie T_h^6 (Pa 3). De légères différences dans la disposition des ions des ions SO_4^{2-} permettent cependant de distinguer trois types de structure que Lipson désigne par $\alpha \beta \gamma$. L'alun de chrome et de potassium, l'alun d'aluminium et de potassium appartiennent tous deux au type α .

La maille élémentaire contient quatre fois les atomes

correspondant à la formule $X^{3+}Y^+(SO_4)_2^{2-} \cdot 12H_2O$. Les ions trivalents X^{3+} (Cr^{3+} ou Al^{3+}) possèdent dans le réseau la symétrie C_{3i} . Ils sont entourés par six molécules d'eau arrangées suivant un octaèdre presque régulier. Dans les aluns du type α les rayons λ révèlent une distorsion de l'octaèdre le long d'un des axes ternaires de la maille.

Ces résultats concernent uniquement la structure des aluns à la température ordinaire. Leur structure à basse température n'est pas encore connue. Elle est étudiée actuellement en Angleterre et en Hollande.

Lorsqu'on passe de l'alun de chrome et de potassium à l'alun d'aluminium et de potassium, la modification dans les dimensions de la maille est seulement de 1:300. On peut donc penser que les cristaux d'alun de chrome dilué présentent eux aussi, à la température ordinaire, la structure α . En réalité, si, pour de faibles dilutions, les cristaux obtenus sont optiquement isotropes, nous avons observé, à partir d'une dilution correspondant à la valeur 1:0,3 du rapport $Cr^{3+}: Al^{3+}$, l'apparition d'une biréfringence. Les observations de Reusch sur l'alun d'aluminium pur avaient déjà montré l'existence d'une faible biréfringence que nous avons retrouvée. Une telle biréfringence ne s'accorde pas avec la symétrie T_h^6 de l'alun d'aluminium et de potassium observée à l'aide des rayons X, ni avec la forme extérieure cubique de ces cristaux. On peut penser que la dissymétrie provient de la position des atomes d'hydrogène qui n'ont pu être mis en évidence par les rayons X.

Les aluns peu dilués, l'alun 2:1, transformés au cours du refroidissement, présentent, dans la phase II, une biréfrin-

gence plus importante. Le monocristal initial apparait alors formé d'une multitude de domaines microcristallins dont la symétrie n'est plus ^{qu'il} orthorhombique ou quadratique. La transformation s'effectue par une modification dans les positions relatives des atomes qui demeure faible puisque le cristal reste intact au cours des expériences. On constate cependant qu'un cristal qui a déjà subi des changements de phase se transforme plus facilement. Ceci révèle l'existence dans le réseau cristallin de tensions créées par le changement de phase. On comprend alors pourquoi certaines propriétés de l'alun de chrome aux basses températures, en particulier le temps de relaxation (Kramers, Bijl et Gorter (1950) sont modifiées par recristallisation du cristal.

Ion Cr^{3+} dans les aluns. Spectres d'absorption.

D'après les résultats d'analyse aux rayons X, l'ion Cr^{3+} , dans les cristaux d'alun, est soumis à un champ électrique cristallin de symétrie cubique, auquel s'ajoute un champ plus ou moins important de symétrie ternaire, dont l'axe est dirigé suivant l'une des diagonales de la maille cubique.

Le niveau de base de l'ion Cr^{3+} libre est ${}^4F_{3/2}$. L'état fondamental de l'ion Cr^{3+} dans les aluns est bien connu par les mesures de chaleur spécifique à basse température, les mesures de susceptibilité magnétique et celles de relaxation paramagnétique. Dans les aluns le niveau de base de l'ion Cr^{3+} n'est plus dégénéré relativement au moment orbital et le couplage de Russel-Saunders est aboli. L'état fondamental est donc en fait un état 4S . La dégénérescence quadruple correspondant à la valeur $3/2$ du nombre quantique de spin est levée partiellement par l'action du champ ternaire ; le quadruplet de spin se sépare en deux sous-niveaux.

Les études de résonance paramagnétique, notamment celle de Bleaney, donnent directement la valeur de la séparation du niveau de base qui est, dans les aluns, de l'ordre de $0,15 \text{ cm}^{-1}$.

Les états excités de l'ion Cr^{3+} sont moins bien connus. Les spectres des différents aluns de chrome ont été cependant très étudiés, en particulier dans la région de 7000 \AA où se trouvent des raies d'absorption relativement fines et intenses. Ces raies varient nettement en nombre et en position d'un alun à un autre : Kraus et Nutting (1941) ont groupé les aluns en trois classes selon que leur spectre comprend une, deux ou un plus grand nombre de raies. Les états excités correspondants n'ont qu'une dégénérescence double ainsi que l'ont montré les études d'effet Zeeman (Spedding et Nutting 1935).

Le rubis, où l'ion Cr^{3+} a certainement une symétrie ternaire, de même que l'alun de chrome et d'ammonium, dans sa phase stable à la température ordinaire (qui possède une structure du type α) présentent dans la région citée deux raies fortes qui doivent être attribuées à des transitions optiques au sein d'un même ion Cr^{3+} . Mais dans les cas de structures moins symétriques peuvent exister plusieurs familles d'ions Cr^{3+} possédant des entourages différents. Les spectres optiques correspondants doivent se superposer et il n'est pas possible de séparer les contributions des différents ions.

Les spectres que nous avons obtenus nous ont seulement servi d'après les modifications de leur aspect général, à déceler les variations des champs cristallins entourant les ions Cr^{3+} .

Cas de l'alun de chrome et de potassium non dilué :

L'existence à basse température, de deux familles au

moins d'ions Cr^{3+} soumis à des champs cristallins différents est mise en évidence par les résultats des expériences de résonance paramagnétique. Bleaney (1950) trouve en effet une seule séparation du niveau de base à température ordinaire et deux séparations différentes à basse température.

Lors du refroidissement lent du cristal les propriétés du spectre d'absorption se modifient brusquement à 60°K . Les raies caractéristiques de la phase I, très larges, disparaissent et font place aux raies fines caractéristiques de la phase II. Au cours du réchauffement on constate que la transformation se prépare bien avant le point de transition. Dès la température de 40°K les raies de la phase II s'élargissent d'une façon anormale et accélérée. Les raies de la phase I apparaissent très faiblement et avec la même largeur qu'au dessus du point de transition.

Le changement de phase II \rightarrow I peut correspondre à l'établissement d'un désordre, par exemple dans l'orientation des molécules d'eau. Celui-ci s'installerait progressivement, la transformation se terminant brusquement par effet coopératif au point de transition. Le désordre, les modifications qui en résultent dans les champs cristallins agissant sur les ions Cr^{3+} , seraient responsables des transformations du spectre en particulier de l'élargissement des raies. L'état de désordre peut en outre établir une symétrie plus élevée d'où l'isotropie optique des cristaux dans la phase I.

Cas des aluns dilués :

La température et la dilution influent sur les propriétés des spectres des aluns dilués. Les cristaux peu dilués présentent un changement de phase analogue à celui qui vient d'être décrit

pour l'alun non dilué. Parmi les aluns de dilutions intermédiaires qui sont biréfringents à température ordinaire on observe le changement de phase $0 \rightarrow I$. La biréfringence du cristal disparaît mais les variations de spectre qui l'accompagnent sont faibles. Les raies, dont les fréquences sont sensiblement les mêmes, sont très larges pour les deux phases. La phase 0 correspondrait donc également à un état de désordre dans les dispositions des atomes, la symétrie étant plus faible que pour la phase I.

Les aluns très dilués possèdent par contre aux basses températures un spectre de raies relativement fines. Les modifications du spectre correspondant à la transition phase 0 \rightarrow phase 0' peuvent traduire l'établissement dans le cristal d'un nouvel état ordonné. L'entourage de l'ion Cr^{3+} n'a pas la même disposition dans cette phase 0' et ^{dans /} la phase II des aluns peu dilués, les spectres correspondants étant nettement différents.

Comparaison avec les résultats de relaxation paramagnétique.

L'influence de la dilution sur les propriétés de l'alun de chrome se manifeste également de façon discontinue dans les résultats de mesures de relaxation paramagnétique. Les temps de relaxation d'aluns de différentes dilutions ont été déterminés aux très basses températures par Van der Marel, Van den Broek et Gorter (1958). La théorie de Van Vleck prévoit que le temps de relaxation spin-réseau, τ , doit être indépendant de la dilution. Mais ceci n'est vrai que si l'entourage de l'ion Cr^{3+} n'est pas modifié. Si, par contre, la disposition des atomes ou ions voisins change avec la concentration τ doit varier.

A partir d'une dilution correspond^{ant /} à un rapport $Cr^{3+} : Al^{3+}$ égal à 1:2 Van der Marel constate que τ ne dépend

pratiquement pas de la dilution. Les résultats obtenus pour des cristaux contenant 2;12 et 20 ions Al^{3+} pour un ion Cr^{3+} sont très semblables entre eux et vérifient la théorie de Casimir et de Du Pré (1938).

Dans ce domaine de dilution nous avons étudié trois aluns (1:5, 1:10 et 1:20, dans notre système de notation). Nous avons constaté, en accord avec les résultats précédents, que les spectres optiques de ces aluns très dilués présentent les mêmes raies avec les mêmes intensités relatives.

Les études de relaxation paramagnétique dans les aluns moins dilués ont porté sur un seul cristal dilué possédant 1,15 ion Al^{3+} pour un ion Cr^{3+} . Le temps de relaxation spin-réseau est environ dix fois plus faible que pour les cristaux très dilués. Les résultats ne sont plus en accord avec la théorie de Casimir et de Du Pré.

Le désaccord avec la théorie subsiste lorsqu'on passe à l'alun non dilué pour lequel Kramers, Bijl et Gorter (1950) ont trouvé un temps de relaxation t encore plus faible. Signalons d'ailleurs que leurs résultats peuvent s'expliquer en supposant l'existence, non pas d'un seul, mais de plusieurs temps de relaxation spin-réseau ce qui confirme la présence dans le cristal de plusieurs familles d'ions Cr^{3+} d'entourages différents.

Nous avons étudié plusieurs cristaux de faibles dilutions (1:0, 5:1, 2:1, 1:1 et 1:2) contenant respectivement 0; 0,07; 0,3; 0,5 et 1,4 ions Al^{3+} pour 1 ion Cr^{3+} . Tous présentent, au cours d'un même refroidissement lent, un comportement différent en ce qui concerne les changements de phase. Le cristal 1:2 reste voisin des cristaux très dilués. On peut supposer que le cristal 1:1 demeure le plus proche, par ses propriétés, du

seul cristal peu dilué étudié en relaxation paramagnétique. Les spectres optiques montrent que l'entourage des ions Cr^{3+} dans l'alun 1:1 est tout différent de ce qu'il est dans l'alun non dilué ou dans un ~~autre~~ alun très dilué. Il n'est donc pas surprenant que l'on trouve pour ces trois cristaux trois temps de relaxation spin-réseau distincts.

Il serait intéressant de connaître les paramètres de relaxation d'autres cristaux peu dilués, dont les phases stables à basse température sont les phases I ou II et de comparer la variation de ces paramètres et celle des spectres d'absorption avec la dilution. Il est possible que plusieurs familles d'ions Cr^{3+} existent aussi dans ces cristaux, ce que pourraient confirmer des études de résonance paramagnétique.

CONCLUSION

La dilution magnétique de l'alun de chrome et de potassium par de l'alun d'aluminium n'a pas pour seul effet d'affaiblir les interactions entre les ions paramagnétiques. Cette influence simple ne se produit qu'à partir d'une dilution suffisante correspondant à un rapport $\text{Cr}^{3+} : \text{Al}^{3+}$ inférieur à 1:1,4. Dans le domaine des concentrations plus élevées, la variation de dilution peut entraîner des modifications dans l'entourage des ions Cr^{3+} et par conséquent dans les champs électriques cristallins perturbateurs de ces ions. Les propriétés des cristaux qui font intervenir les états électroniques des ions Cr^{3+} sont alors modifiées. On peut donc faire des réserves quant aux résultats expérimentaux attribués à l'alun de chrome et qui ont été obtenus sur des aluns dilués.

Comme les aluns purs de chrome ou d'aluminium, tous les aluns dilués présentent un point de transition. Certains en présentent deux. Les changements de phase correspondants, qui créent des tensions dans le réseau cristallin, ne se produisent pas lorsque la variation de température est rapide au voisinage du point de transition. La trempe est particulièrement facile avec les cristaux de dilutions moyennes. Les mesures à basse température doivent donc tenir compte de la vitesse du refroidissement. Il est probable, en outre, que l'histoire thermique de l'échantillon affecte sa "pureté physique". L'utilisation des aluns

dilués comme substances thermométriques aux très basses températures n'est donc pas sans inconvénient.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Jacquinot qui m'a accueillie dans son laboratoire et à Madame Couture sans l'aide de laquelle ce travail n'aurait pu être mené à bien.

Je remercie aussi Monsieur Clément Duval pour la bienveillance avec laquelle il m'a permis de travailler dans son laboratoire et pour les conseils qu'il m'a donnés.

Mes remerciements s'adressent également à Mademoiselle Harmelin du laboratoire de chimie Microanalytique et à tous ceux qui, au laboratoire Aimé Cotton, m'ont aidée dans mon travail.

BIBLIOGRAPHIE

- Ambler E. et Hudson R.P., 1951, Reports on progress in physics, 18, 270-271.
- Bijl D., 1941, Physica, 8, 497.
- Bijl D., 1949, Physica, 14, 684.
- Bleaney B., 1950, Phys. Rev., 204, 203.
- Bouasse H., 1931, Phénomènes liés à la symétrie, Delagrave, Paris, 296-299.
- Brochard J. et Hellwege K.H., 1953, Zeits. für Phys., 135, 622.
- Casimir H.B.G. et Du Pré F.K., 1938, Physica, 5, 507.
- Couture L., 1957, C.R. Acad. Sc. Fr., 245, 515.
- De Klerk D. et Polder D., 1941, Physica, 8, 508.
- De Klerk D., Steenland M.J. et Gorter C.J., 1950, Physica, 16, 571.
- Kapadnis D.G., 1956, Physica, 22, 159.
- Klug H.P., 1940, J. Am. Chem. Soc., 62, 2992.
- Kramers H.C., Bijl D. et Gorter C.J., 1950, Physica, 16, 65.
- Kraus D.L. et Nutting G.C., 1941, J. Chem. Phys., 9, 133.
- Lipson H., 1935, Proc. Roy. Soc. (London), A 151, 347.
- Lipson H. et Beevers C.A., 1935, Proc. Roy. Soc. (London) A 148, 664.
- Reusch Poggendorff's Ann. d, Phys., 132, 618.
- Spedding F.H. et Nutting G.C., 1935, J. Chem. Phys., 3, 369.
- Treadwell P., 1920, Manuel de Chimie Analytique, Tome II Dunod, Paris, 85 et 101.

- Van der Marek L.C., Van den Broek J. et Gorter, C.J., 1958,
Physica, 24, 101.
- Verstelle J.C., Drewes G.W. et Gorter C.J., 1958,
Physica, 24, 632.