

MEMOIRE

présenté à la

FACULTE DES SCIENCES DE  
L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES DE SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel ANTOINE

=====

1er SUJET : Etude des spectres d'absorption optique du chlorure de cobalt hexahydraté dans ses phases paramagnétique et anti-ferromagnétique.

2ème SUJET : Application des lasers à la détection des battements produits entre deux ondes lumineuses.

=====

Soutenu le 22 Septembre 1961 devant la Commission d'Examen.

M. JACQUINOT, P. .... Président  
M. BROSSEL, J.  
Mme COUTURE, L. .... Examineurs

=====

The Solid State Physics is an experimental science.

Do not ask the theoretician, what the answer is, tell the theoretician what the answer is and he will always find an explanation.

Freeman,

Congrès sur l'effet Mossbauer, SEPTEMBRE  
1961.

## I - INTRODUCTION

Dans le cadre des recherches poursuivies sous la direction de Madame COUTURE au Laboratoire Aimé Cotton à BELLEVUE sur les sels hydratés des éléments de la série du Fer, nous nous sommes intéressés à certains de ces sels qui présentent une phase antiferromagnétique à basse température.

L'antiferromagnétisme est un état ordonné de la matière où les moments magnétiques atomiques s'orientent antiparallèlement les uns aux autres.

Au dessus d'une certaine température  $T_N$ , appelée point de Néel, l'agitation thermique détruit cet ordre.

Notre but était d'étudier les phénomènes optiques qui accompagnent la transition de l'état paramagnétique à l'état antiferromagnétique, avec les moyens de la spectroscopie cristalline.

Nous avons recherché un cristal ayant un point de transition antiferromagnétique entre 2 et 20° K, domaine dans lequel la température d'un cristal plongeant dans un liquide en ébullition peut être facilement contrôlée et mesurée.

Pour que, d'autre part, une modification des spectres optiques puisse se manifester il fallait que ces spectres présentent des raies fines.

Il est assez difficile de trouver un sel de la série du fer répondant à ces deux conditions.

Pour avoir des raies fines, il est nécessaire d'avoir un sel où les ions paramagnétiques soient assez distants les uns des autres. Dans ces conditions, l'énergie d'interaction entre les spins des ions magnétiques est faible, et l'ordre est détruit à partir d'une température très basse. C'est ainsi que

.../...

les aluns de Chrome et de Fer ont un point de Néel de l'ordre de 0,1°K.

Certains sels se trouvent dans une région de compromis assez favorable : c'est le cas pour  $Mn Cl_2, 4 H_2 O$  ( $T_N = 1,62^\circ K$ ) et  $Mn Br_2, 4 H_2 O$  ( $T_N = 2,2^\circ K$ ) étudiés par Tsujikawa.

C'est aussi le cas pour  $Co Cl_2, 6 H_2 O$  ( $T_N = 2,29^\circ K$ ) et  $Ni Cl_2, 6 H_2 O$  ( $T_N = 5,34^\circ K$ ), qui ont des points de Néel anormalement élevés pour leur dilution (fig. 1 et 2). Ceci tient au fait que, dans ces sels, l'ion magnétique est entouré d'un octaèdre formé, non pas de six molécules d'eau, mais de quatre molécules d'eau et deux ions de chlore. Ces ions facilitent le passage de l'interaction d'échange.

Nous avons commencé par le Chlorure de Cobalt, parce que son point de Néel est particulièrement bien placé dans le domaine de températures que nous pouvons atteindre avec l'hélium liquide, alors que celui du Chlorure de Nickel est plus difficilement accessible dans l'intervalle 4, 2 à 14°K.

T A B L E A U 1 - Points de Néel de quelques sels hydratés de la série du Fer -

S e l s	$n = \frac{Nd}{M} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$T_N \text{ (}^\circ K\text{)}$	$\log [T_N \text{ (}^\circ K\text{)}]$
$Cu F_2, 2 H_2 O$	$12,8 \cdot 10^{21}$	26	1,415
$Cu Cl_2, 2 H_2 O$	8,4	4,31	0,634
$Mn Cl_2, 4 H_2 O$	6,11	1,62	0,21
$Mn Br_2, 4 H_2 O$	6,3	2,2	0,34
$Mn Si F_6, 6 H_2 O$	4,0	0,1	- 1
$Co SO_4, H_2 O$	10,4	14,6	1,164
$Co Cl_2, 6 H_2 O$	4,85	2,29	0,36
$Ni Cl_2, 6 H_2 O$	5,1	5,34	0,73

n : concentration des ions magnétiques  
 N : nombre d'Avogadro - d : densité - M : masse moléculaire.

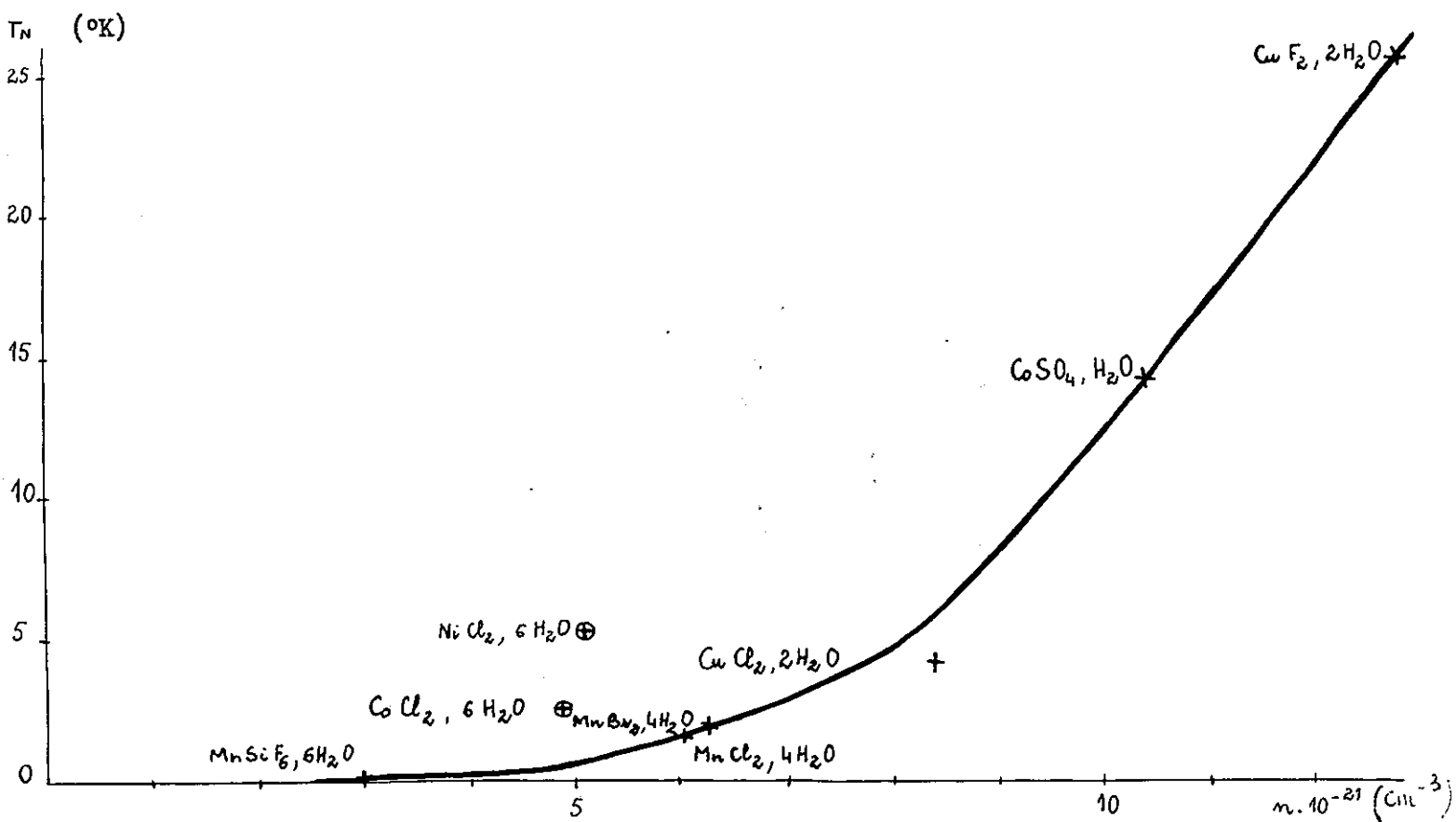


Fig.1 - Variation du point de Néel en fonction de la concentration des ions magnétiques.

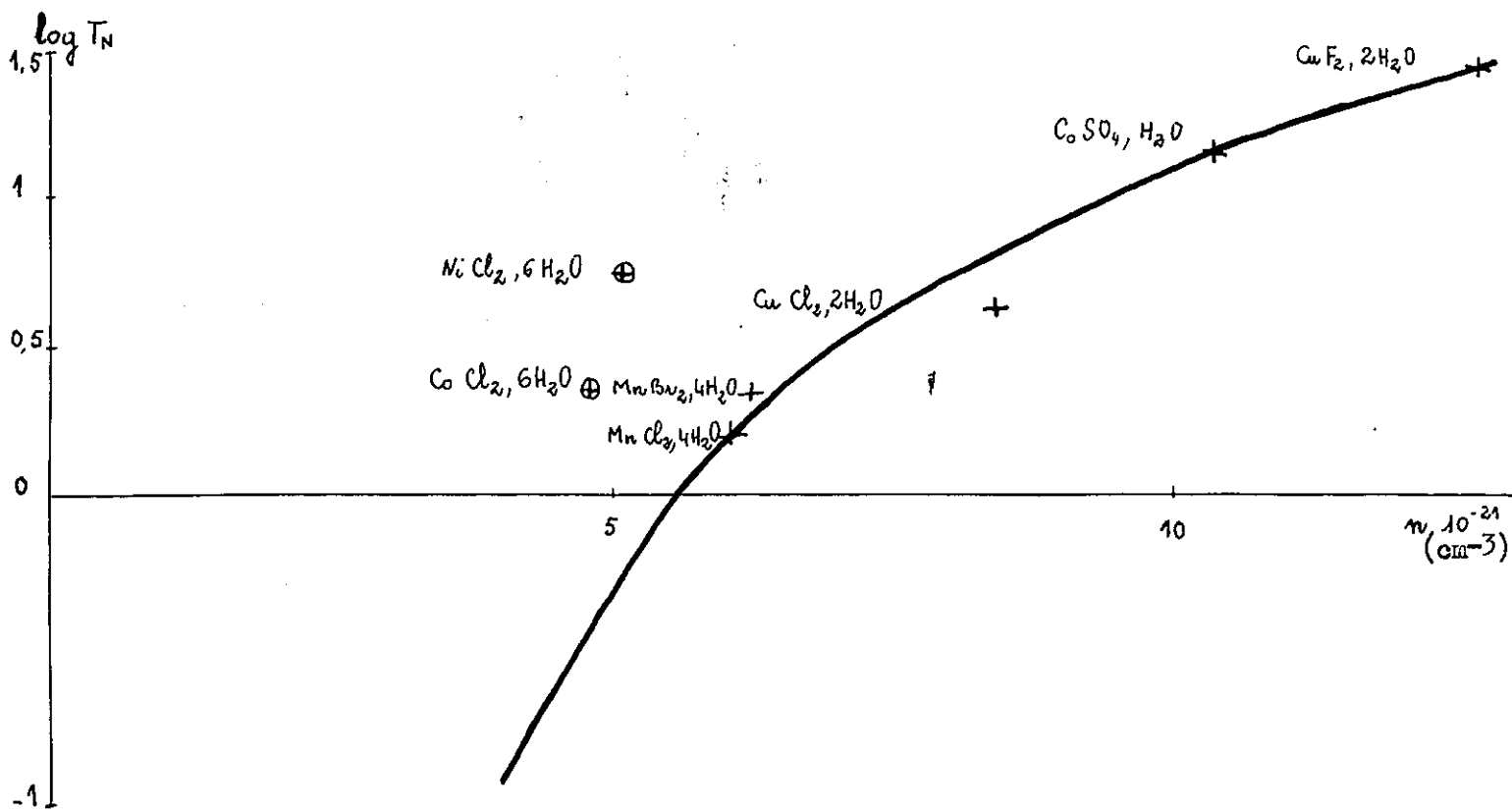


Fig.2

## II. - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### II.1 - Cristaux

#### II.1.1 - Préparation des cristaux

Les cristaux étudiés sont des sels hydratés d'éléments de la première série de transition.

Ils sont préparés par évaporation lente d'une solution aqueuse saturée à température relativement constante. Cette température dépend du sel, c'est: soit celle d'une cave, voisine de 14°C, soit celle d'une étuve que l'on règle à volonté.

Après apparition des premiers germes, on isole l'un d'entre eux et on le place dans une petite quantité de solution saturée. Un vase voisin contient un déshydratant, généralement de l'acide sulfurique concentré. Les récipients sont couverts de façon à ralentir les échanges. Le tout est isolé de l'extérieur par une cloche hermétique.

Dans les jours suivants, on élimine rapidement en décantant ou en filtrant tout germe nouveau pouvant nuire au bon développement du cristal.

Le cristal est d'autant plus homogène qu'il a crû plus lentement. Lorsqu'enfin il atteint une taille jugée suffisante, il est retiré de la solution, soigneusement essuyé et conservé, en attendant son utilisation, dans de l'huile de paraffine, pour éviter tout contact avec l'air ambiant.

#### II.1.2 - Détermination des éléments de symétrie

On obtient ainsi des monocristaux présentant des formes cristallographiques caractéristiques. Grâce à l'observation visuelle et à l'évaluation des angles des faces à l'aide de goniomètres, on identifie ses faces et, par comparaison avec les données cristallographiques de Groth (Chemische Kristallographie, 1906, I Teil -), on détermine la direction de ses éléments de symétrie.

### II.1.3 - Propriétés optiques des cristaux -

En vue de l'étude des spectres d'absorption, on découpe dans l'échantillon des petits parallélépipèdes rectangles, selon des orientations déterminées à l'avance.

Les cristaux sont partagés, du point de vue optique, suivant leur symétrie, en cristaux uniaxes et biaxes.

a) Les uniaxes sont ceux qui appartiennent aux systèmes hexagonal, quadratique et rhomboédrique.

L'ellipsoïde des indices est de révolution et l'axe de symétrie est appelé axe optique. Dans ce cas, on taille dans l'échantillon des lames suivant deux directions :

- une lame parallèle à l'axe : suivant la normale à cette lame, deux rayons polarisés se propagent sans déformation, le rayon ordinaire d'indice ( $n_o$ ) et le rayon extraordinaire d'indice ( $n_e$ ).

(le vecteur champ électrique correspondant est alors parallèle à l'axe).

- une lame perpendiculaire à l'axe : à tout rayon polarisé correspond alors l'indice  $n_o$ .

b) Les biaxes sont ceux qui appartiennent aux systèmes orthorhombique, monoclinique et triclinique.

L'ellipsoïde des indices n'est plus de révolution, il possède deux plans cycliques. Les normales à ces plans sont les axes optiques; dans ce cas il est nécessaire de tailler trois lames ayant l'orientation des trois plans de symétrie de l'ellipsoïde des indices, plans qui sont deux à deux perpendiculaires.

#### II. 1.4 - Taille des cristaux

Le plus souvent le cristal est d'abord dégrossi à la scie électrique : un fil de nylon humidifié à ses extrémités par le contact permanent de deux éponges mouillées est animé d'un mouvement de va-et-vient et pénètre dans le cristal en dissolvant localement la matière.

Les faces de l'échantillon sont ensuite doucies sur un tour, à l'aide d'un mélange d'huile de paraffine ou d'eau et de poudre de grenat. L'emploi successif de poudres de plus en plus fines permet d'obtenir un grain de plus en plus fin avant polissage final à l'émeri "12 heures".

L'outil de tour, pour ce travail, est recouvert de soie bien tendue. Il est préférable de tenir le cristal avec une peau de chamois imbibée d'huile ou avec des doigtiers de caoutchouc, l'humidité de la peau risquant de provoquer une attaque.

#### II.2 - Technique des basses températures

Les cristaux sont maintenus à basse température par immersion directe dans l'hélium, l'hydrogène ou l'azote liquide .

##### II.2.1 - Cryostats

On a utilisé à cette fin deux cryostats :

- a) l'un en verre de Pyrex (fig.3), est constitué de deux vases de Dewar indépendants, coaxiaux ; la partie inférieure, de plus faible diamètre, peut être placée entre les pôles d'un électro-aimant.

Le récipient extérieur est rempli d'azote liquide, le vase intérieur reçoit l'hélium ou l'hydrogène liquide. On peut, pour un seul remplissage, conserver de l'hydrogène liquide pendant 36 heures et de l'hélium liquide pendant 12 heures.



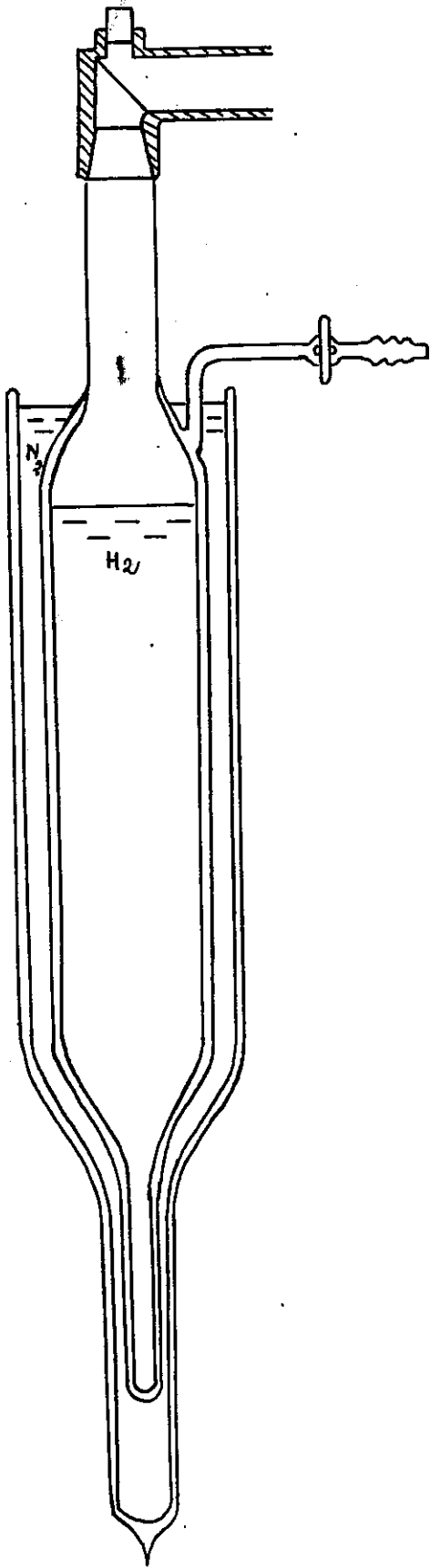


Fig.3 - Cryostat de verre -

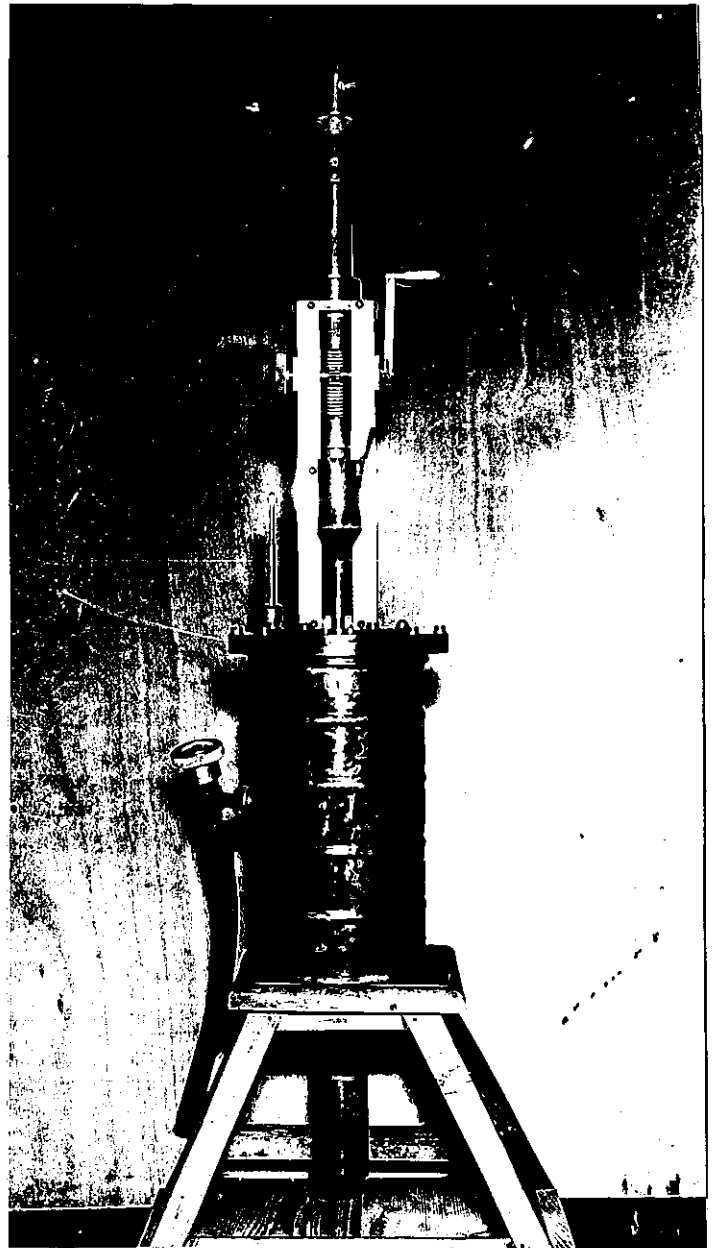


Fig.4 - Cryostat métallique -

b) Le deuxième cryostat est en métal (Fig.4) ; la partie inférieure est aussi plus étroite. Le faisceau lumineux passe à travers des fenêtres de verre : celles du vase extérieur sont simplement collées avec une colle glycéro-phtalique, celles du vase intérieur sont unies au métal à l'aide d'un joint torique d'indium, comprimé par une vis.

Dans ce cryostat les espaces vides entourant, d'une part l'azote, d'autre part l'hélium ou l'hydrogène, communiquent, ce qui est avantageux pour la raison suivante. Dans l'appareil on fait seulement un vide primaire ; le récipient intérieur se refroidit par conduction à travers ce vide quand l'azote seul est versé ; puis, en remplissant d'hélium, la pression dans l'espace vide diminue, et l'isolement devient bien meilleur. Ce cryostat peut ainsi garder de l'hydrogène pendant 36 heures et de l'hélium pendant 8 heures.

#### II.2.2 - Montage et refroidissement des cristaux

Les cristaux, montés à l'aide de vacoplast sur un support en laiton, sont introduits, à température ordinaire, dans la partie inférieure du cryostat à l'aide d'une tige métallique que l'on retire après la mise en place de ce support.

On commence par mettre les cristaux sous atmosphère d'hélium, en éliminant l'air dans le vase intérieur par pompages et rentrées d'hélium successifs. On évite ainsi la condensation de vapeur d'eau sur les cristaux ou le cryostat lui-même.

L'azote liquide est alors versé lentement dans le vase extérieur, de façon à abaisser progressivement la température des cristaux. On atteint ainsi, au bout d'une demi-heure pour le cryostat de verre, de deux heures pour le cryostat métallique, une température voisine de 77°K.

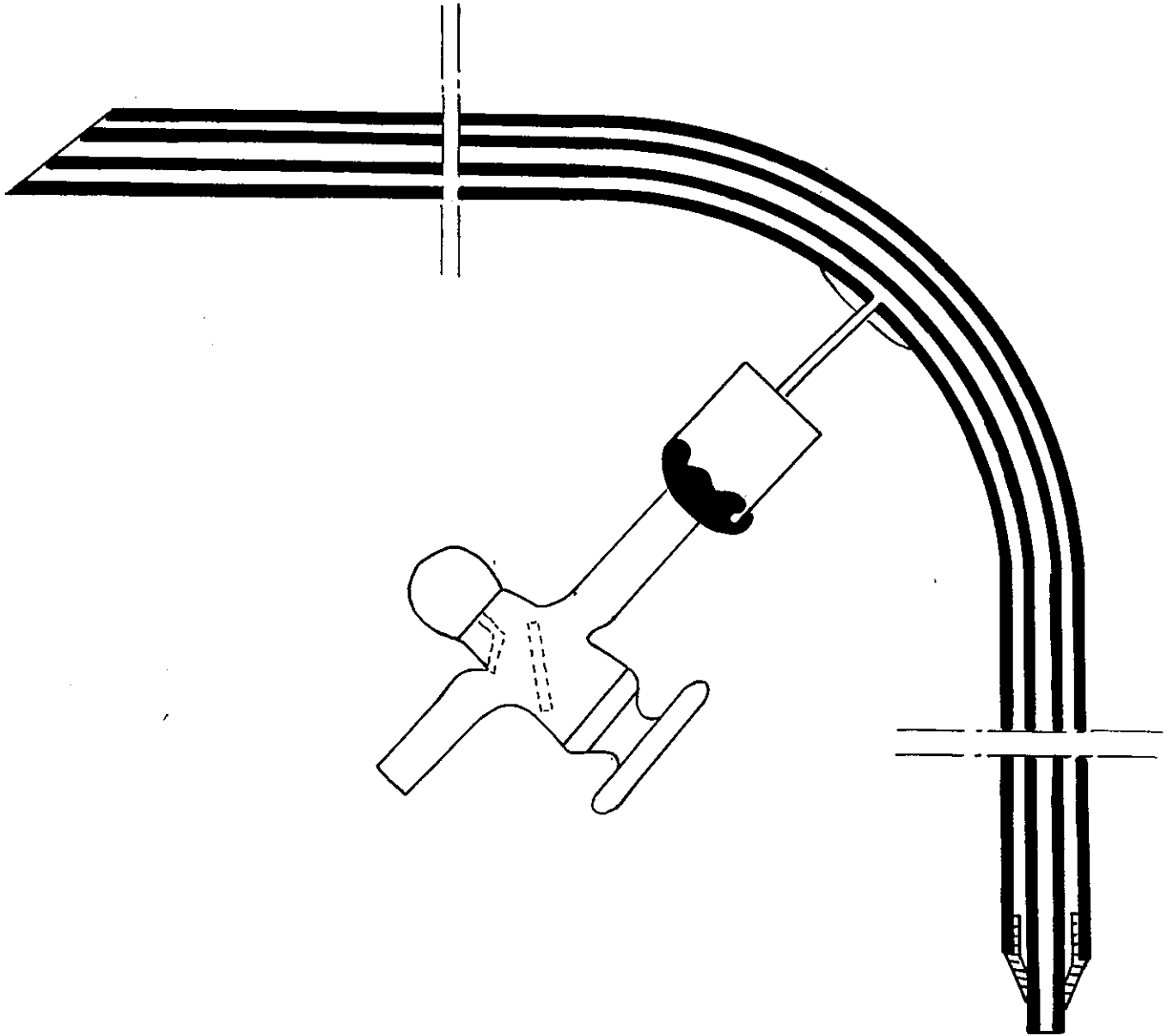
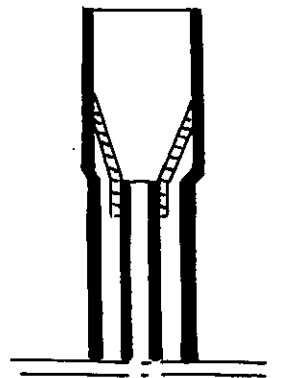


Fig. 5' - Coupe d'un siphon -



On peut alors procéder au remplissage d'hélium ou d'hydrogène liquide. Le transfert se fait à l'aide de siphons (Fig.5) reliant le réservoir d'hélium liquide au cryostat. Une surpression provenant de la vaporisation de l'hélium et produite par compressions et des détentes successives d'une vessie suffit à transvaser le liquide.

### II.2.3 - Différentes températures utilisées

On obtient une température de 20°K dans l'hydrogène liquide, et de 4,2°K dans l'hélium liquide, sous pression normale.

En pompant sur l'hydrogène on peut obtenir des températures comprises entre 20°K et 14°K (point triple), et en pompant sur l'hélium, on descend jusqu'aux environs de 1,6°K pour une pression de vapeur d'hélium de l'ordre de 5 mm de mercure (Fig. 6 & 7).

Un nouveau cryostat de verre <sup>est</sup> /actuellement en cours de réalisation en vue de mieux utiliser les possibilités de la pompe, et d'atteindre une température plus basse. Les modifications apportées dans ce but sont l'allongement du corps du cryostat pour diminuer les pertes par conduction et rayonnement, et l'élargissement du col et de toutes les canalisations de pompage, pour éviter les pertes de charge. La pompe GALILEO a un débit de 60 m<sup>3</sup>/h. La pression finale est  $2 \cdot 10^{-4}$  mmHg.

ou ?

### II.3 - Montage optique (fig.8)

La source de lumière est une lampe à ruban de tungstène d'une puissance de 160 à 170 watts qui donne un spectre continu.

Les radiations infrarouges susceptibles d'échauffer le cristal sont arrêtées par une cuve à eau distillée placée sur le trajet du faisceau lumineux, près de la lampe.

P : Pompe  
 R : Retour d'hélium  
 V : Vannes

C : Cryostat  
 M : Manomètre

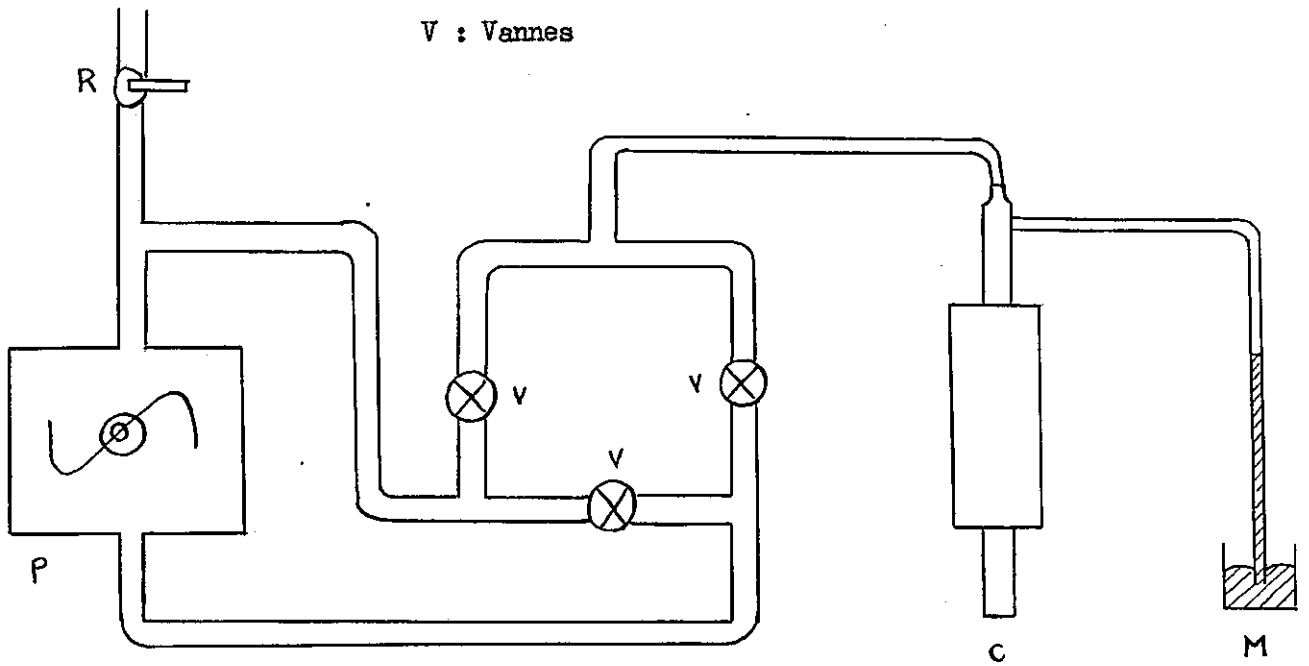


Fig.6 - Schéma du système de pompage -

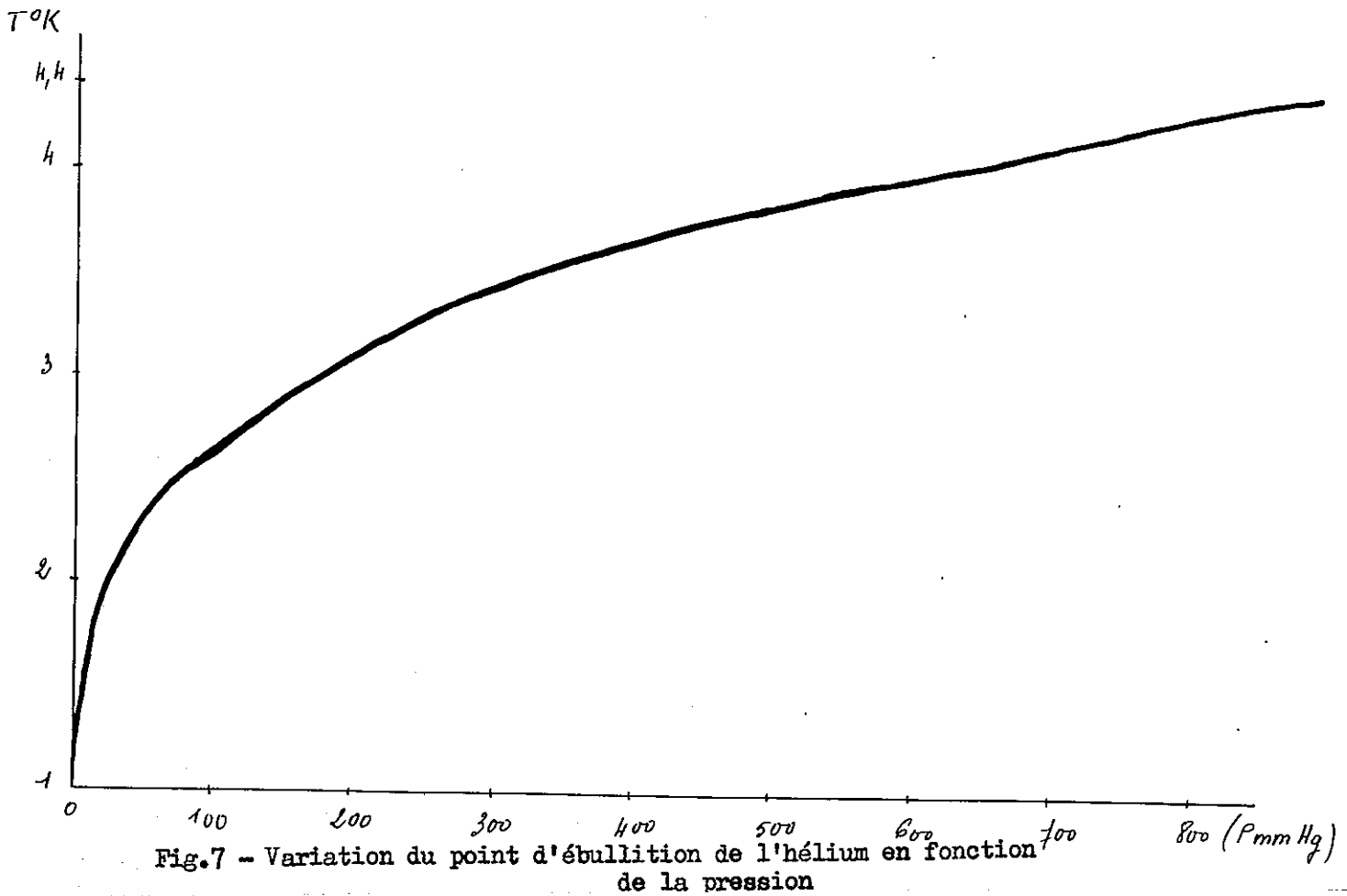
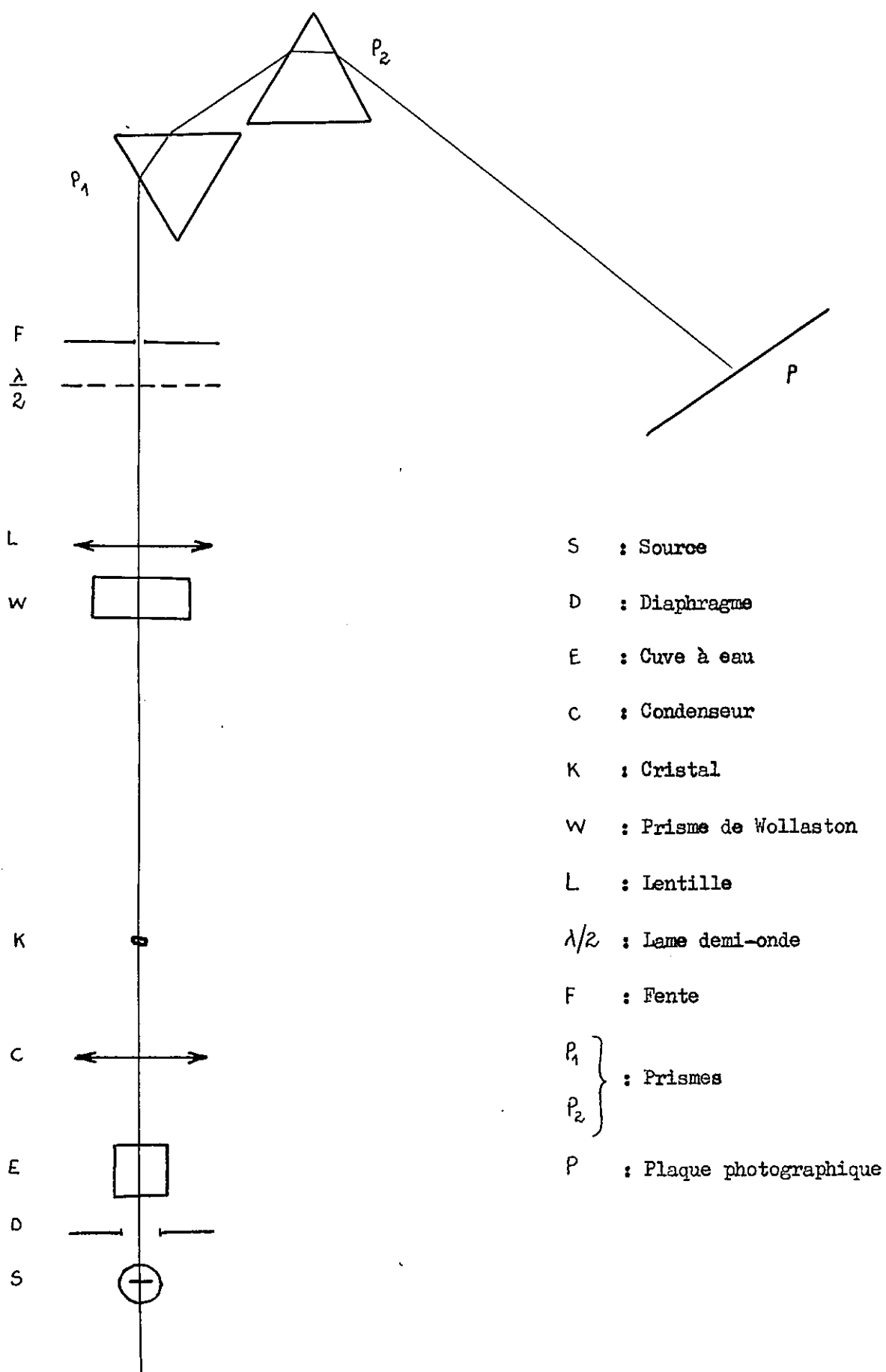


Fig.7 - Variation du point d'ébullition de l'hélium en fonction de la pression



- S : Source
- D : Diaphragme
- E : Cuve à eau
- C : Condenseur
- K : Cristal
- W : Prisme de Wollaston
- L : Lentille
- $\lambda/2$  : lame demi-onde
- F : Fente
- $P_1$  } : Prismes
- $P_2$  }
- P : Plaque photographique

Fig. 8 - Montage optique -

La source, le cristal et la fente du spectrographe sont conjugués par un condenseur et une lentille.

Afin d'observer les spectres polarisés suivant deux directions perpendiculaires, on place, assez près de la lentille, un prisme de Wollaston permettant de dédoubler le faisceau verticalement. Un des deux faisceaux correspond à la direction verticale du vecteur champ électrique, l'autre à la direction horizontale. Le spectrographe transmettant inégalement les radiations de polarisations différentes, une lamelle demi-onde placée contre la fente, rétablit l'égalité d'orientation de la polarisation dans les deux faisceaux.

Pour obtenir un bon éclaircissement du spectrographe, on règle le montage par un retour inverse de la lumière : les lentilles doivent présenter une ouverture assez grande pour que le faisceau sortant du spectrographe ne soit pas diaphragmé.

On utilise un spectrographe "HUET A. II" à deux prismes en flint très dense ( $n_D = 1,667$ ). Il permet d'explorer le spectre visible entre  $3.900 \text{ \AA}$  et le proche infrarouge photographique. La fente a 15 mm de hauteur utilisable. Elle peut être ouverte au moyen d'un tambour gradué en centièmes de millimètre. Un volet coulissant porte une série de diaphragmes. L'un d'eux, comportant deux petits trous, permet d'impressionner, sans déplacer le châssis, un spectre de référence de part et d'autre du spectre étudié. L'ouverture de l'objectif est  $\frac{F}{8}$ .

*inverse*  
La dispersion linéaire varie avec la longueur d'onde. Elle est d'environ :

13 $\text{\AA}/\text{mm}$	vers	4.200 $\text{\AA}$	:	45 $\text{\AA}/\text{mm}$	vers	5.000 $\text{\AA}$
18 "	"	4.350 "	:	66 "	"	6.500 "
27 "	"	4.800 "	:	100 "	"	8.000 "

.../...

L'image plane du spectre est inclinée d'environ  $13^\circ$  sur l'axe optique de l'appareil.

Le châssis est métallique ; un bouton cannelé, situé au-dessus de lui, commande son déplacement en hauteur. Les plaques ont le format  $9 \times 12$  cm.

On utilise des plaques LUMIERE " Superpanchro" dans le visible,

GUILLEMINOT "Superfulgur" dans le bleu et le violet,

KODAK II L, dans le rouge et le proche infrarouge.

Les spectres repères sont ceux de l'arc au fer, ou de lampes spectrales au Néon, Hélium, Cadmium ou Mercure-Cadmium, selon la région étudiée.

## II.4 - Etude des spectres

### II.4.1 - Etude au comparateur

Le comparateur permet de mesurer la distance linéaire séparant deux raies.

Si  $dL_{12}$  est la distance de deux raies repères  $r_1$  et  $r_2$  de nombres d'ondes  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ , la dispersion moyenne entre ces deux raies

est :

$$d = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{dL_{12}}$$

Si  $dL$  est la distance d'une raie  $r$  à la raie repère  $r_1$ , l'intervalle en nombre d'ondes qui les sépare est :

$$d\sigma = d \times dL$$

et le nombre d'ondes de la raie  $r$  est :

$$\sigma = \sigma_1 + d\sigma$$

*Inverse*



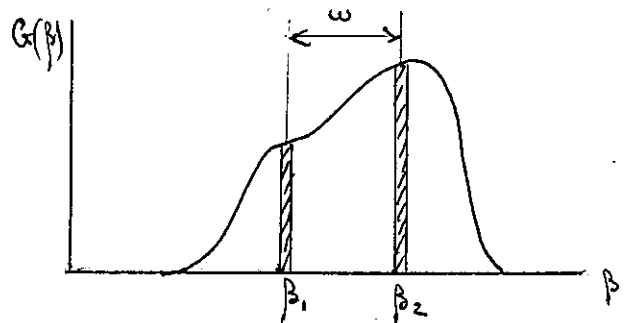
## APPLICATION DES LASERS A LA DETECTION DE BATTEMENTS ENTRE ONDES LUMINEUSES.

---

La combinaison de deux trains d'ondes de fréquences légèrement différentes est équivalente à une onde de fréquence moyenne, modulée par la différence de fréquence. C'est le phénomène de battements, qui dans le domaine des radiofréquences constitue le principe de la détection superhétérodyne.

On s'attend à ce que ce phénomène se produise également dans le domaine optique.

Considérons un spectre optique  $G(\beta)$   $G$  représentant la puissance émise par une source de lumière dans une bande spectrale unitaire, en fonction de la fréquence angulaire  $\beta$ .



On doit s'attendre à ce qu'il se produise des battements entre les différentes composantes de Fourier de ce spectre. On pourra en particulier essayer de détecter les battements ayant des fréquences radioélectriques.

Pour cela il faudra utiliser, un détecteur non linéaire, par exemple une photocellule, le courant photoélectrique étant proportionnel, dans un petit domaine de fréquences, à l'intensité lumineuse, c'est à dire au carré du champ électrique.

Pour que les fluctuations du courant photoélectrique donnent une image fidèle des battements, il faudra que la moyenne de l'intensité lumineuse soit prise sur un intervalle de temps petit par rapport à la période des battements, et que le temps d'émission d'un photoélectron soit aussi petit devant la période des battements.

Nous allons donc discuter de la possibilité d'observer ces battements dans différentes conditions de cohérence, et de composition spectrale de la source lumineuse. Nous verrons comment ce phénomène pourrait servir à étudier la forme d'une raie, ou à comparer deux raies de fréquences légèrement différentes.

Dans ces conditions soit  $I_0$  le courant photoélectrique moyen.  $G(\beta)$  sera normalisé de façon que :

$$I_0 = \int_0^\infty G(\beta) d\beta \quad (1)$$

Le carré moyen du courant correspondant aux fréquences de battements comprises entre  $\omega$  et  $\omega + \Delta\omega$ , est obtenu en composant avec des phases aléatoires les signaux produits par toutes les paires d'éléments spectraux dont la différence de fréquence est  $\omega = \beta_2 - \beta_1$  (Forester 1961) Dans le cas où les radiations sont cohérentes sur toute la surface de la photocathode.

$$\langle I^2(\omega) \rangle = 2(\Delta\omega) \int_0^\infty G(\beta) G(\beta + \omega) d\beta \quad (2)$$

La notion de cohérence introduite ici est celle que Forester (1956) a définie par la notion de corrélation entre phases. Il n'est pas nécessaire que deux radiations soient de même fréquence pour être cohérentes dans ce sens.

On peut définir une cohérence temporelle et une cohérence spatiale, selon que l'on considère pour une vibration lumineuse donnée, la corrélation des phases en un même point à des temps différents, ou au même instant en des points différents.

Dans cette dernière perspective, il faut encore distinguer des cas où les points que l'on compare sont <sup>sur</sup> la direction de propagation, ou sur les directions perpendiculaires (on pourra donc définir dans le premier cas une longueur de cohérence et dans l'autre une aire de cohérence.)

Ce qui nous intéresse ici est de savoir si les radiations tombant sur une photocathode, c'est donc l'aire de cohérence qu'il nous faut connaître.

*soit cohérentes sur toute la surface*

En deux points distants de  $l$  sur un plan de section droite du faisceau dont l'angle d'ouverture est  $\theta$ , les vibrations sont cohérentes si:

$$l \cdot \theta < \lambda$$

ce qui nous donne une aire de cohérence :  $\frac{\lambda^2}{\Omega}$  (3)

où  $\lambda$  est la longueur d'onde, et  $\Omega$  l'angle solide mesurant l'étendue angulaire du faisceau en chaque point de la cathode. (Forester, 1956)

Dans le cas usuel où la surface  $A$  de la photocathode est plus grande que l'aire de cohérence,  $\frac{\lambda^2}{\Omega}$ , il faut ajouter quadratiquement les signaux correspondant aux différents éléments, de la photocathode, de surface égale à l'aire de cohérence, en nombre égal à  $\frac{A \cdot \Omega}{\lambda^2}$ .

$$\langle I^2(\omega) \rangle = \frac{2\lambda^2}{A\Omega} (\Delta\omega) \int_0^\infty G(\beta) G(\beta+\omega) d\beta \quad (4)$$

Dans la même bande de fréquences de largeur  $\Delta\omega$ , le bruit shot est:

$$\langle I_R^2 \rangle = \frac{1}{\pi} e I_0 \Delta\omega$$

d'où le rapport signal sur bruit:

$$\frac{\langle I^2(\omega) \rangle}{\langle I_R^2 \rangle} = \frac{2\pi}{e} \cdot \frac{\lambda^2}{A\Omega} \cdot \frac{1}{I_0} \int_0^\infty G(\beta) G(\beta+\omega) d\beta \quad (5)$$

Par exemple pour une bande rectangulaire de largeur  $\delta$ , on a, pour  $\omega=0$

$$\frac{S}{B} = \frac{2\pi}{e} \cdot \frac{\lambda^2}{A\Omega} \cdot \frac{I_0}{\delta} = \frac{1}{e} \cdot \frac{\lambda^2}{A\Omega} \cdot \frac{I_0}{\delta'} \quad (6)$$

$\delta$  et  $\delta'$  étant la largeur exprimée, l'une en rad/sec, l'autre en Hz.

#### 1- Cas de battements à l'intérieur d'une seule raie.

Si le spectre est formé d'une seule raie; les battements proviendront de la composition des différents éléments de cette raie entre eux.

Les fréquences des battements seront comprises entre 0 et  $\Delta$ , largeur totale de la raie.

L'étude du spectre de fréquences du courant photoélectrique devrait permettre de reconstituer la forme de la raie. En portant dans l'équation (6) donnant le rapport signal sur bruit, une valeur de  $\frac{I_0}{A\Omega\delta}$  correspondant à ce qu'on peut obtenir avec un corps noir à 5200°K et à une longueur d'onde de 5500Å, on a

$$\frac{S}{B} = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

ce qui montre la difficulté qu'on a à appliquer cette technique aux raies ordinaires.

Par contre pour un laser, l'étendue angulaire du faisceau est beaucoup plus faible. En supposant qu'elle est due uniquement à la diffraction, avec une ouverture de 1cm de diamètre, on a, pour une longueur d'onde de 3  $\mu$

$$\theta = \frac{\lambda}{a} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ rad.}$$

et l'aire de cohérence est :

$$\frac{\lambda^2}{\Omega} = \frac{\lambda^2}{\pi\theta^2} = 0,33 \text{ cm}^2$$

La photocathode peut être contenue toute entière dans une aire de cohérence et on peut dans ce cas appliquer l'équation (2). D'autre part la

brillance est beaucoup plus grande, ce serait celle d'un corps noir à  $10^4$  degrés. Pour un laser émettant, à la longueur d'onde  $3 \mu$ , une puissance de  $10^{-3} W$  dans une raie de largeur 700Hz (Townes, 1960),

l'équation (6), où l'on remplace  $\frac{\lambda^2}{A\Omega}$  par 1, donne :  $\frac{S}{B_0} \approx 10^{16} I_0$

Une puissance de  $10^{-3} W$  correspond à  $1,5 \cdot 10^{16}$  photons/sec à  $\lambda = 3 \mu$ , soit avec un rendement photoélectrique de 0,13, un courant photoélectrique de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-4}$  Ampères. D'où le rapport signal sur bruit :

$$\frac{S}{B_0} \approx 3 \cdot 10^{12}$$

qui est considérable.

On a donc là un moyen très sensible et très simple de mesurer la largeur et la forme d'une raie de laser. La détection de fréquences de l'ordre de 1000Hz est chose facile par les moyens radioélectriques ordinaires.

## 2- Composition de deux raies différentes.

Lorsque l'on a deux raies séparées, les composantes de Fourier de chacune se composent deux à deux.

Dans le cas où leur séparation est quelque fois leur largeur nous pouvons négliger la composition des éléments appartenant à une même raie, d'une part parce que les battements

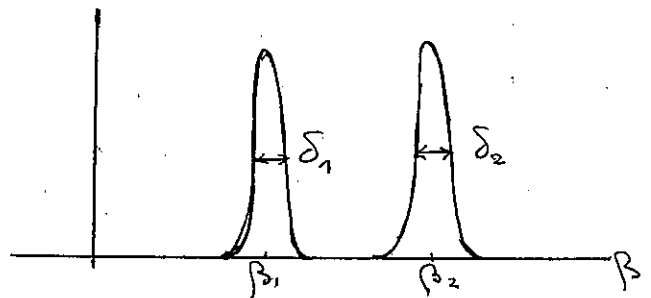
qui en résultent ~~est différent~~, ne se produisent pas dans le même domaine de fréquences, d'autre part parce que l'effet est faible, comme nous venons de le voir.

Nous considérerons donc seulement les battements, dont les fréquences sont comprises entre  $\beta_2 - \beta_1 - \delta$  et  $\beta_2 - \beta_1 + \delta$

Les deux raies sont complètement incohérentes et l'on doit utiliser l'équation (4).

Forester (1955) a réalisé une telle expérience, entre deux composantes de Zeeman de la longueur d'onde 5461Å du mercure. Leur largeur était de l'ordre de  $10^9$  Hz; leur séparation ~~est~~, de l'ordre de  $10^{10}$  Hz, est égale à la fréquence moyenne des battements.

Le rapport théorique signal sur bruit est dans ce cas de l'ordre de  $10^{-4}$  ce qui reste faible. Forester a pu mettre cependant le phénomène en évidence, en utilisant un système de détection plus complexe et en intégrant le courant de battements pendant un temps assez long. Néanmoins



la précision de l'expérience reste faible, et sa difficulté est considérable.

Une source émettant dans un domaine de fréquence très étroit, pourrait être utilisée de la même façon qu'un oscillateur local en radiofréquences. Un laser pourrait servir à constituer un tel système de détection superhétérodyne.

La lumière arrivant sur le récepteur serait donc composée dans ce cas de la raie  $G(\beta)$  et de la raie du laser, dont la forme sera représentée par une fonction de Dirac  $\delta(\beta - \beta_0)$ .

L'équation (2) devient alors  $\langle I^2(\omega) \rangle = 2 I_0 G(\beta) \Delta \omega$

où  $I_0$  est le photocourant moyen, produit principalement par la source locale.  $\Delta \omega$  est grand par rapport à la largeur

de la raie locale et on suppose que la

partie commune aux deux faisceaux, qui est la seule utile, recouvre sur la photocathode une seule aire de cohérence.

le rapport signal sur bruit est alors:

$$\frac{\langle I^2(\omega) \rangle}{\langle I_B^2 \rangle} = \frac{2\pi}{e} G(\beta)$$

exactement proportionnel à  $G(\beta)$

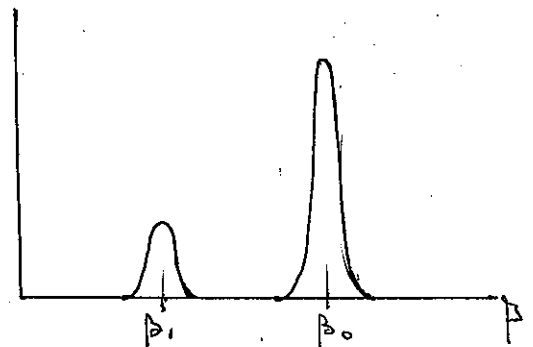
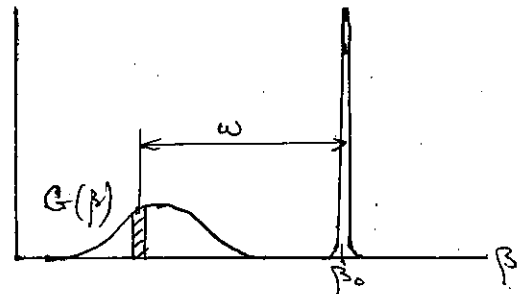
Malheureusement on n'a pas encore un signal très important. Pour la source à 5200°K, on trouve le rapport signal sur bruit égal à:  $2 \cdot 10^{-4}$ .

Les mesures sur des raies ordinaires seront donc encore difficiles; l'avantage de cette méthode réside dans le fait que le signal est rigoureusement proportionnel à l'intensité lumineuse.

### 3-Composition de deux raies de laser.

La méthode devient très intéressante lorsqu'on combine les radiations produites par deux lasers.

On utilisera l'équation (2) pour la raison que nous avons déjà exposée, relative à la faible étendue des faisceaux. Si on les suppose de forme Gaussienne avec des intensités totales  $I_0$  et  $I_1$  on a:



( 6 )

$$\langle I^2(\omega) \rangle = 2(\Delta\omega) \left( \frac{2 \text{Log } 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{I_0 I_1}{\delta} \exp \left[ - \frac{2 \text{Log } 2}{\delta^2} (\omega - \beta_0 + \beta_1)^2 \right]$$

ce qui donne pour  $\omega_0 = \beta_0 - \beta_1$ ,

$$\langle I^2(\omega_0) \rangle = 2(\Delta\omega) \left( \frac{2 \text{Log } 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{I_0 I_1}{\delta}$$

et

$$\frac{\langle I^2(\omega_0) \rangle}{\langle I_R^2 \rangle} = \frac{2}{e} (2\pi \text{Log } 2)^{1/2} \frac{I_1}{\delta} = 2,6 \cdot 10^{19} \frac{I_1}{\delta}$$

Soit avec les valeurs citées ci-dessus:

$$\frac{\langle I^2(\omega_0) \rangle}{\langle I_R^2 \rangle} = 1,9 \cdot 10^{12}$$

Si on considère qu'avec un rapport signal sur bruit égal à 5, on peut très bien identifier les battements, on pourra faire battre deux lasers situés à des distances très grandes l'une de l'autre. Il suffit que l'intensité recueillie soit  $1/4 \cdot 10^{11}$  fois l'intensité émise.

Avec une étendue angulaire du faisceau égale à  $3 \cdot 10^{-4}$  rad, si on suppose une photocathode de  $1 \text{ cm}^2$ , la distance à laquelle le faisceau s'étend sur  $4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^2$  est

$$D = \frac{\sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot 10^{11}}}{3 \cdot 10^{-4}} \approx \frac{3 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^{-4}} = 10^9 \text{ cm} = 10^4 \text{ km.}$$

En intégrant le signal sur un temps assez long ( $\sim 100$ s) on pourrait même détecter les battements à une distance de  $10^6 \text{ km}$ .

Cette méthode serait très fructueuse; elle pourrait par exemple s'appliquer à l'étude des déplacements de fréquences dus aux effets de vitesse, d'accélération ou de gravitation.

Pour une largeur relative du rayonnement du laser, prise égale à

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = 7 \cdot 10^{-12},$$

on pourrait observer des vitesses de déplacement relatif de l'ordre de  $0,2 \text{ cm/s}$ .

#### Expérience de Javan.

Avec un laser à gaz ( $0,1 \text{ mm. Hg} \xrightarrow{\text{de}} \text{Ne}$ ,  $1 \text{ mm. Hg} \xrightarrow{\text{de}} \text{He}$ ), Javan (1961) a observé des oscillations à différentes longueurs d'ondes comprises entre  $11000$  et  $12000 \text{ \AA}$  (proche infrarouge). La plus forte de ces oscillations correspondait à la longueur d'onde  $11540 \text{ \AA}$ , et la puissance émise était

15mW. La largeur de cette raie étant beaucoup plus petite que la résolution des meilleurs spectromètres ou interféromètres, il fallait, pour la mesurer, recourir à une autre méthode. La plus pratique était l'analyse du spectre de Fourier par un photomultiplicateur, répondant aux fréquences de battements.

L'observation des battements a été faite sur la raie  $11530 \text{ \AA}$ , isolée par un spectrographe à réseau, entre 0 et 100 kHz. La largeur correspondante de la raie serait comprise entre 10 et 80 kHz. D'autres battements ont été observés à des fréquences plus grandes, dépendant de l'angle des lames de Fabry-Pérot qui ferment le laser. Ceci laisse supposer que les battements se produiraient entre plusieurs modes différents oscillant simultanément et séparés par des fréquences de l'ordre du MHz. Ces battements apparaissent comme des pics sur un fond continu plat correspondant au bruit shot dans le photomultiplicateur, et le rapport signal sur bruit paraît bon, mais sans être très grand.

#### BIBLIOGRAPHIE

- FORRESTER.A.T, GUDMUNDSEN.R.A, JOHNSON.P.A, (1955). Phys.Rev.99.1691  
 FORRESTER.A.T, (1956).Am.Journ.Phys.24.192  
 FORRESTER.A.T,(1961) .J.Opt.Soc.Am.51,253  
 JAVAN.A, BENNETT.W.R, HERRIOTT.D.R, (1961).Phys.Rev.Let.6.106

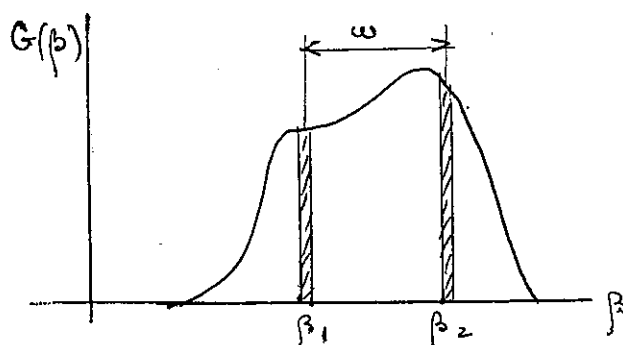
## APPLICATION DES LASERS A LA DETECTION DE BATTEMENTS ENTRE ONDES LUMINEUSES.

---

La combinaison de deux trains d'ondes de fréquences légèrement différentes est équivalente à une onde de fréquence moyenne, modulée par la différence de fréquence. C'est le phénomène de battements, qui dans le domaine des radiofréquences constitue le principe de la détection superhétérodyne.

On s'attend à ce que ce phénomène se produise également dans le domaine optique.

Considérons un spectre optique  $G(\beta)$   
 $G$  représentant la puissance émise par une source de lumière dans une bande spectrale unitaire, en fonction de la fréquence angulaire  $\beta$ .



On doit s'attendre à ce qu'il se produise des battements entre les différentes composantes de Fourier de ce spectre. On pourra en particulier essayer de détecter les battements ayant des fréquences radioélectriques.

Pour cela il faudra utiliser, un détecteur non linéaire, par exemple une phot cellule, le courant photoélectrique étant proportionnel, dans un petit domaine de fréquences, à l'intensité lumineuse, c'est à dire au carré du champ électrique.

Pour que les fluctuations du courant photoélectrique donnent une image fidèle des battements, il faudra que la moyenne de l'intensité lumineuse soit prise sur un intervalle de temps petit par rapport à la période des battements, et que le temps d'émission d'un photoélectron soit aussi petit devant la période des battements.

Nous allons donc discuter de la possibilité d'observer ces battements dans différentes conditions de cohérence, et de composition spectrale de la source lumineuse. Nous verrons comment ce phénomène pourrait servir à étudier la forme d'une raie, ou à comparer deux raies de fréquences légèrement différentes.

Dans ces conditions soit  $I_0$  le courant photoélectrique moyen. sera normalisé de façon que:

$$I_0 = \int_0^{\infty} G(\beta) d\beta \quad (1)$$



Le carré moyen du courant correspondant aux fréquences de battements comprises entre  $\omega$  et  $\omega + \Delta\omega$ , est obtenu en composant avec des phases aléatoires les signaux produits par toutes les paires d'éléments spectraux dont la différence de fréquence est  $\omega = \beta_2 - \beta_1$  (Forester 1961) Dans le cas où les radiations sont cohérentes sur toute la surface de la photocathode:

$$\langle I^2(\omega) \rangle = 2 \langle \Delta\omega \rangle \int_0^\infty G(\beta) G(\beta + \omega) d\beta \quad (2)$$

La notion de cohérence introduite ici est celle que Forester (1956) a définie par la notion de corrélation entre phases. Il n'est pas nécessaire que deux radiations soient de même fréquence pour être cohérentes dans ce sens.

On peut définir une cohérence temporelle et une cohérence spatiale, selon que l'on considère pour une vibration lumineuse donnée, la corrélation des phases en un même point à des temps différents, ou au même instant en des points différents.

Dans cette dernière perspective, il faut encore distinguer des cas où les points que l'on compare sont <sup>sur</sup> la direction de propagation, ou sur les directions perpendiculaires (on pourra donc définir dans le premier cas une longueur de cohérence et dans l'autre une aire de cohérence.)

Ce qui nous intéresse ici est de savoir si les radiations tombant sur une photocathode <sup>sont cohérentes sur toute sa surface</sup>, c'est donc l'aire de cohérence qu'il nous faut connaître.

En deux points distants de  $l$  sur un plan de section droite du faisceau dont l'angle d'ouverture est  $\Omega$ , les vibrations sont cohérentes si:

$$l \cdot \Omega < \lambda$$

ce qui nous donne une aire de cohérence  $\frac{\lambda^2}{\Omega}$  (3)

où  $\lambda$  est la longueur d'onde, et  $\Omega$  l'angle solide mesurant l'étendu angulaire du faisceau en chaque point de la cathode. (Forester, 1956).

Dans la cas usuel où la surface  $a$  de la photocathode est plus grande que l'aire de cohérence,  $\frac{\lambda^2}{\Omega}$ , il faut ajouter quadratiquement les signaux correspondant aux différents éléments de la photocathode, de surface égale à l'aire de cohérence, en nombre égal à  $\frac{A\Omega}{\lambda^2}$ .

$$\langle I^2(\omega) \rangle = \frac{2\lambda^2}{A\Omega} (\Delta\omega) \int_0^\infty G(\beta) G(\beta+\omega) d\beta \quad (4)$$

Dans la même bande de fréquences de largeur  $\Delta\omega$ , le bruit shot est:

$$\langle I_R^2 \rangle = \frac{1}{\pi} e I_0 \Delta\omega$$

d'où le rapport signal sur bruit:

$$\frac{\langle I^2(\omega) \rangle}{\langle I_R^2 \rangle} = \frac{2\pi}{e} \cdot \frac{\lambda^2}{A\Omega} \cdot \frac{1}{I_0} \int_0^\infty G(\beta) G(\beta+\omega) d\beta \quad (5)$$

Par exemple pour une bande rectangulaire de largeur  $\delta$ , on a, pour  $\omega=0$

$$\frac{S}{B} = \frac{2\pi}{e} \cdot \frac{\lambda^2}{A\Omega} \cdot \frac{I_0}{\delta} = \frac{1}{e} \cdot \frac{\lambda^2}{A\Omega} \cdot \frac{I_0}{\delta'}$$

$\delta$  et  $\delta'$  étant la largeur exprimée, l'une en rad/sec, l'autre en Hz.

### 1- Cas de battements à l'intérieur d'une seule raie.

Si le spectre est formé d'une seule raie; les battements proviendront de la composition des différents éléments de cette raie entre eux.

Les fréquences des battements seront comprises entre 0 et  $\Delta$ , largeur totale de la raie.

L'étude du spectre de fréquences du courant photoélectrique devrait permettre, de reconstituer la forme de la raie. En portant dans l'équation (6) donnant le rapport signal sur bruit, une valeur de  $\frac{I_0}{A\Omega\delta}$  correspondant à ce qu'on peut obtenir avec un corps noir à 5200°K et à une longueur d'onde de 5500Å, on a

$$\frac{S}{B} = 1,9 \cdot 10^{-8}$$

ce qui montre la difficulté qu'on a à appliquer cette technique aux raies ordinaires.

Par contre pour un laser, l'étendu angulaire du faisceau est beaucoup plus faible. En supposant qu'elle est due uniquement à la diffraction, avec une ouverture de 1cm de diamètre, on a, pour une longueur d'onde de 3  $\mu$

$$\theta = \frac{\lambda}{a} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$$

et l'aire de cohérence est

$$\frac{\lambda^2}{\Omega} = \frac{\lambda^2}{\pi\theta^2} = 0,33 \text{ cm}^2$$

La photocathode peut être contenue toute entière dans une aire de cohérence et on peut dans ce cas appliquer l'équation (2). D'autre part la

brillance est beaucoup plus grande, ce serait celle d'un corps noir à  $10^{11}$  degrés. Pour un laser émettant, à la longueur d'onde  $3 \mu$ , une puissance de  $10^{-3}$  W dans une raie de largeur 700 Hz (Townes, 1960),

L'équation (6), où l'on remplace  $\frac{\lambda^2}{4\pi^2}$  par 1, donne

$$\frac{S}{B} \approx 10^{16} I_0.$$

Une puissance de  $10^{-3}$  W correspond à  $1,5 \cdot 10^{16}$  photons/sec à  $3 \mu$ , soit avec un rendement photoélectrique de 0,13, un courant photoélectrique de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-4}$  Ampères. D'où le rapport signal sur bruit:

$$\frac{S}{B} \approx 3 \cdot 10^{12},$$

qui est considérable.

On a donc là un moyen très sensible et très simple de mesurer la largeur et la forme d'une raie de laser. La détection de fréquences de l'ordre de 1000 Hz est chose facile par les moyens radioélectriques ordinaires.

## 2- Composition de deux raies différentes.

Lorsque l'on a deux raies séparées, les composantes de Fourier de chacune se composent deux à deux.

Dans le cas où leur séparation est quelque fois leur largeur nous pouvons négliger la composition des éléments appartenant à une même raie, d'une part parce que les battements

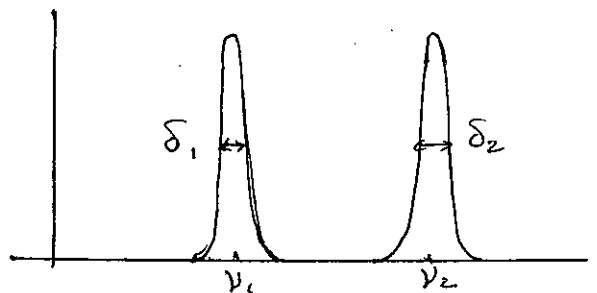
qui en résultent ~~est différent~~, ne se produisent pas dans le même domaine de fréquences, d'autre part parce que l'effet est faible, comme nous venons de le voir.

Nous considérerons donc seulement les battements, dont les fréquences sont comprises entre  $\nu_2 - \nu_1 - \delta$  et  $\nu_2 - \nu_1 + \delta$ .

Les deux raies sont complètement incohérentes et l'on doit utiliser l'équation (4).

Forester (1955) a réalisé une telle expérience, entre deux composantes de Zeeman de la longueur d'onde 5461 Å du mercure. Leur largeur était de l'ordre de  $10^9$  Hz; leur séparation est de l'ordre de  $10^{10}$  Hz, est égale à la fréquence moyenne des battements.

Le rapport théorique signal sur bruit est dans ce cas de l'ordre de  $10^{-4}$  ce qui reste faible. Forester a pu mettre cependant le phénomène en évidence, en utilisant un système de détection plus complexe et en intégrant le courant de battements pendant un temps assez long. Néanmoins



la précision de l'expérience reste faible, et sa difficulté est considérable.

Une source émettant dans un domaine de fréquence très étroit, pourrait être utilisée de la même façon qu'un oscillateur local en radiofréquences. Un laser pourrait servir à constituer un tel système de détection superhétérodyne.

La lumière arrivant sur le récepteur serait donc composée dans ce cas de la raie  $G(\beta)$  et de la raie du laser, dont la forme sera représentée par une fonction de Dirac  $\delta(\beta - \beta_0)$ .

L'équation (2) devient alors  $\langle I^2(\omega) \rangle = 2I_0 G(\beta) \Delta\omega$

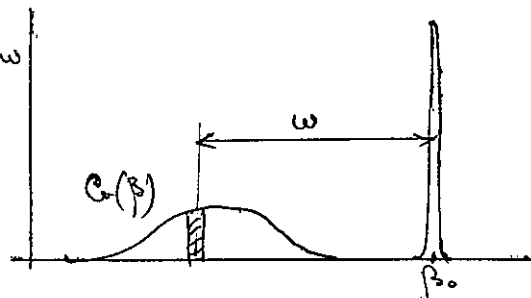
où  $I_0$  est le photocourant moyen, produit principalement par la source locale.  $\Delta\omega$

est grand par rapport à la largeur

de la raie local et on suppose la

partie commune aux deux faisceaux qui est la seule utile recouvre sur la photocathode une seule aire de cohérence.

le rapport signal sur bruit est alors:



exactement proportionnel à

Malheureusement on n'a pas encore un signal très important. Pour la source à 5200°K, on trouve le rapport signal sur bruit égale à:  $2 \cdot 10^{-4}$ .

Les mesures sur des raies ordinaires seront donc encore difficiles; l'avantage de cette méthode réside dans le fait que le signal est rigoureusement proportionnel à l'intensité lumineuse.

### 3-Composition de deux raies de laser.

La méthode devient très intéressante lorsqu'on combine les radiations produites par deux lasers.

On utilisera l'équation (2) pour la

raison que nous avons déjà exposée,

relative à la faible étendue des

faisceaux. Si on les suppose

de forme Gaussienne avec des

intensités totales et on a:

ce qui donne pour

et

Soit avec les valeurs citées ci-dessus:

Si on considère qu'avec un rapport signal sur bruit égal à 5, on peut très bien identifier les battements, on pourra faire battre deux lasers situés à des distances très grandes l'une de l'autre. Il suffit que l'intensité recueillie soit  $1/4 \cdot 10^{11}$  fois l'intensité émise.

Avec une étendue angulaire du faisceau égale à  $3 \cdot 10^{-4}$  rad, si on suppose une photocathode de , la distance à laquelle le faisceau s'étend sur  $4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^2$  est

En intégrant le signal sur un temps assez long ( 100s) on pourrait même détecter les battements à une distance de  $10^6 \text{ km}$ .

Cette méthode serait très fructueuse; elle pourrait par exemple s'appliquer à l'étude de déplacement de fréquence dus aux effets de vitesse, d'accélération ou de gravitation.

Pour une largeur relative du rayonnement du laser, prise égale à

on pourrait observer des vitesses de déplacement relatif de l'ordre de  $0,2 \text{ cm/s}$ .

#### Expérience de Javan.

Avec un laser à gaz (0,1mm.Hg 2Ne, 1mm.Hg 2He), Javan(L961) a observé des oscillations à différentes longueurs d'ondes comprises entre 11000 et 12600 Å (proche infrarouge). La plus forte de ces oscillations correspondait à la longueur d'onde 11540 Å, et la puissance émise était

15mW. La largeur de cette raie étant beaucoup plus petite que la résolution des meilleurs spectromètres ou interféromètres, il fallait pour la mesurer recourir à une autre méthode. La plus pratique était l'analyse du spectre de Fourier par un photomultiplicateur, répondant aux fréquences de battements.

L'observation des battements a été faite sur la raie  $11530 \text{ \AA}$ , isolée par un spectrographe à réseau, entre 0 et 100 kHz. La largeur correspondante de la raie serait comprise entre 10 et 80 kHz. D'autres battements ont été observés à des fréquences plus grandes dépendant de l'angle des lames de Fabry-Pérot qui ferment le laser. Ceci laisse supposer que les battements se produiraient entre plusieurs modes différents oscillant simultanément et séparés par des fréquences de l'ordre du MHz. Ces battements apparaissent comme des pics sur un fond continu plat correspondant au bruit shot dans la photomultiplicateur, et le rapport signal sur bruit paraît bon, mais sans être très grand.

#### BIBLIOGRAPHIE

- FORRESTER.A.T, GUDMONDSEN.R.A, JOHNSON.P.A, (1955). Phys.Rev. 99.1691  
FORRESTER.A.T, (1956). Ann Journ. Phys. 24.192  
FORRESTER.A.T, (1961) .J.Opt.Soc.Am. 51.253  
JAVAN.A, BENNETT.W.R, HERRIOTT.D.R, (1961). Phys.Rev.Let. 6.106

### III - ANTI-FERROMAGNETISME.

#### III.1 - Théorie simple de la Susceptibilité au-dessus du point de Néel

##### III.1.1 - Substances paramagnétiques

Les ions paramagnétiques possèdent un moment magnétique propre  $m_p$ .  
Un champ magnétique extérieur  $H$  tend à orienter ces moments parallèlement à lui, tandis que l'agitation thermique tend à détruire cet ordre.

L'énergie magnétique de l'ion dans le champ est :

$$W = -mH \cos \theta$$

étant l'angle que font le moment magnétique  $m$  et le champ  $H$ .

D'après la statistique de Boltzmann, le nombre d'ions dont le moment propre fait avec le champ extérieur un angle compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  est :

$$n_{\theta} d\theta = 2\pi \sin \theta d\theta \cdot e^{-\frac{W}{kT}} = 2\pi \sin \theta d\theta \cdot e^{-\frac{mH \cos \theta}{kT}}$$

$k$  : constante de Boltzmann.

On en déduit que lorsque  $\frac{H}{T}$  est suffisamment petit, la susceptibilité magnétique  $\chi$  suit la loi de Curie :

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1)$$

avec la constante de Curie :

$$C = \frac{Nm^2}{3k} \quad (2)$$

$N$  : nombre d'Avogadro.

##### III.1.2 - Substances ayant un point de Curie ferromagnétique ou antiferromagnétique

A température suffisamment basse, les corps paramagnétiques deviennent généralement ferromagnétiques ou antiferromagnétiques. Il se produit donc une transition. La température à laquelle elle se produit s'appelle,

.../...

selon le cas, point de Curie, ou point de Néel.

Weiss a expliqué ce phénomène de la manière suivante.

En dessous du point de Curie (Néel) une interaction entre atomes voisins oriente les spins parallèlement (antiparallèlement) les uns aux autres. Un atome paramagnétique est soumis, non seulement à l'excitation imposée  $H$ , mais encore à une excitation résultant de l'aimantation du corps elle-même : c'est le champ moléculaire (ou champ de Weiss) que l'on suppose proportionnel à l'aimantation :

$$H_E = T J \quad (3)$$

D'après la mécanique ondulatoire, ce champ de Weiss prend son origine dans une énergie d'échange entre atomes voisins, qui dépend du sens mutuel des spins.

$T$  sera pris positif dans le cas de l'antiferromagnétisme et négatif dans le cas du ferromagnétisme.

a) Loi de Curie-Weiss.

Considérons donc un réseau d'ions magnétiques cubique simple ou cubique centré (fig. 9a et 9b) et divisons-le en deux sous-réseaux  $a$  et  $b$ . Les plus proches voisins d'un atome  $a$  sont des atomes  $b$ . Nous appellerons  $\mathcal{M}_a$  le moment magnétique propre d'un atome  $a$ , et  $\mathcal{M}_b$  celui d'un atome  $B$ .

Soit  $J_b$  l'aimantation résultant de l'orientation des spins des atomes du sous-réseau  $b$ .

Un atome  $a$  est donc soumis, éventuellement, à un champ magnétique extérieur  $H$ , et à une excitation supplémentaire, due, si on ne tient compte que de l'action des plus proches voisins, à l'aimantation du sous-réseau  $b$ , le champ moléculaire :  $-T J_b$ .



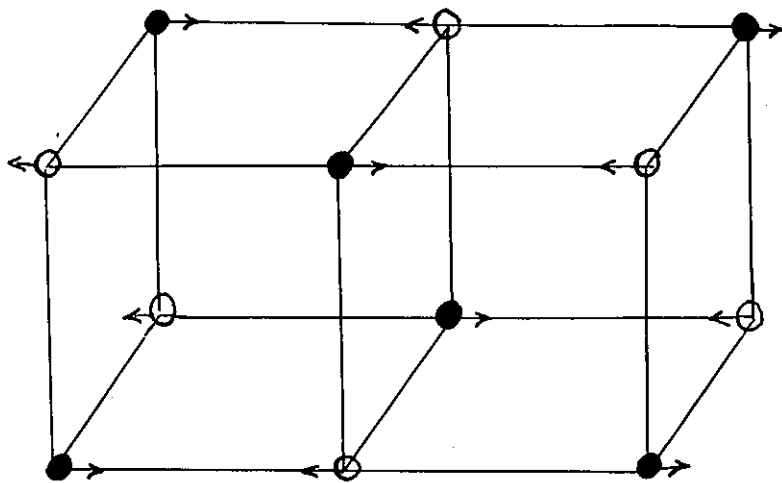


Fig. 9a -  
Réseau cubique simple.

● → a →  
⊙ ← b ←

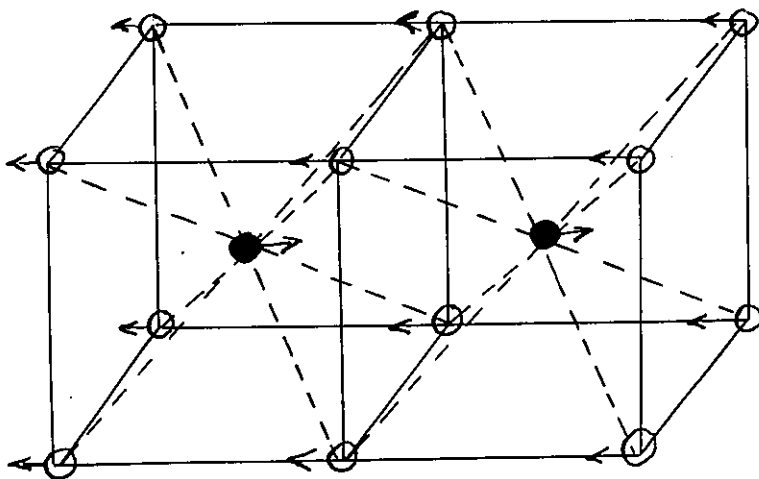


Fig. 9b -  
Réseau cubique centré  
de 1ère espèce.

● → a<sub>1</sub> →  
⊙ ← a<sub>2</sub> ←  
⊙ ← b<sub>1</sub> ←  
⊙ → b<sub>2</sub> →

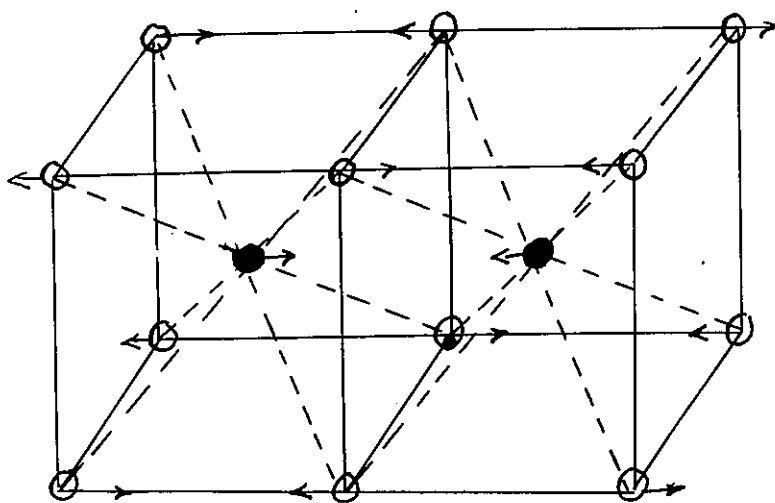


Fig. 9c -  
Réseau cubique centré  
de 2ème espèce.

Sous l'action de ces deux champs, le sous-réseau a prend une aimantation  $J_a$ .

On applique la loi de Curie des paramagnétiques, aux deux sous-réseaux séparément, en tenant compte du Champ de Weiss, et en prenant dans la valeur de la constante de Curie (2) :

$$N_a = N_b = \frac{N}{2} \text{ au lieu de } N,$$
$$\text{donc } \frac{C}{2} \text{ au lieu de } C :$$

pour le sous-réseau a :

$$\frac{J_a}{H - T J_b} = \frac{C}{2 T} \quad (4)$$

pour le sous-réseau b :

$$\frac{J_b}{H - T J_a} = \frac{C}{2 T} \quad (5)$$

Soit en résolvant en  $J = J_a + J_b$

$$J = \frac{C}{2T} (2H - T J)$$

$$(1 + T \frac{C}{2T}) = \frac{C}{T} H$$

d'où la susceptibilité :

$$\chi = \frac{J}{H} = \frac{C}{T(1 + \frac{TC}{2T})}$$

$$\chi = \frac{C}{T + \frac{TC}{2}}$$

On trouve la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T + \theta} \quad (6)$$

avec

$$\theta = \frac{TC}{2} \quad (7)$$

$\theta$  est positif pour les antiferromagnétiques  
est négatif pour les ferromagnétiques.

b) Point de Curie

C'est le point en dessous duquel les sous-réseaux a et b possèdent une aimantation spontanée, même en l'absence de champ extérieur.

Il faut donc que, avec  $H = 0$ , les deux équations (4) et (5) aient une solution non nulle ; pour cela il faut que le déterminant du système homogène :

$$\begin{cases} J_a = -\frac{T_c}{2T} J_b \\ J_b = -\frac{T_c}{2T} J_a \end{cases} \quad (8)$$

soit nul,

soit  $\frac{T_c}{2T} = 1$  ; alors  $J_a = -J_b$

ou  $\frac{T_c}{2T} = -1$  ;  $J_a = J_b$

La température de Curie est donc :

$$T_c = \pm \frac{TC}{2} \quad (9)$$

On voit que  $T_c = \pm \theta$

Dans le cas du ferromagnétisme,  $T$  et  $\theta$  étant négatifs on aura  $T_c = -\theta$  (10) - (fig.10b)

Et la loi (6) pourra s'écrire :

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (11)$$

On retrouve ainsi la forme connue de la loi de Curie - Weiss dans le cas du ferromagnétisme.

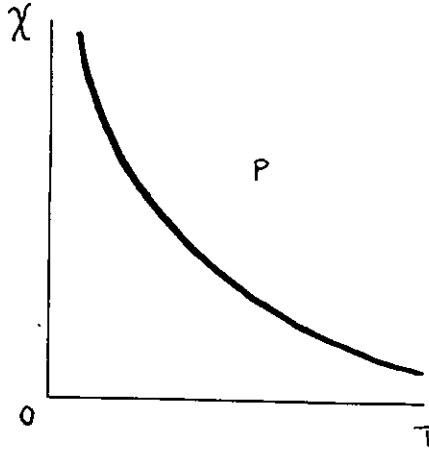
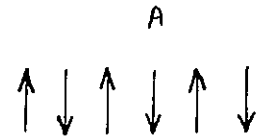
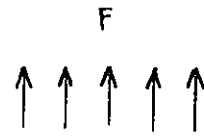
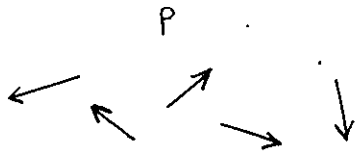


Fig.10a - Paramagnétisme

$$\chi = \frac{C}{T}$$

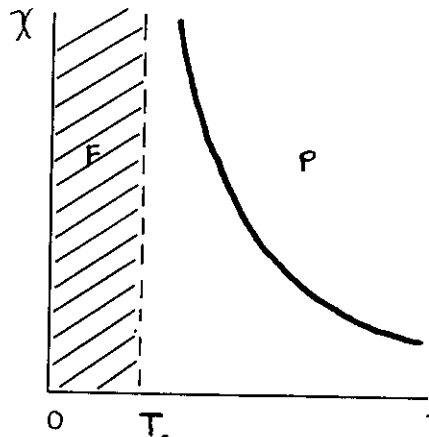


Fig.10b - Ferromagnétisme

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}$$

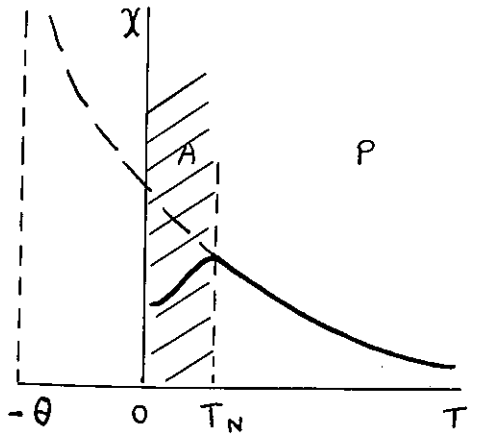


Fig.10c - Antiferromagnétisme

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}$$

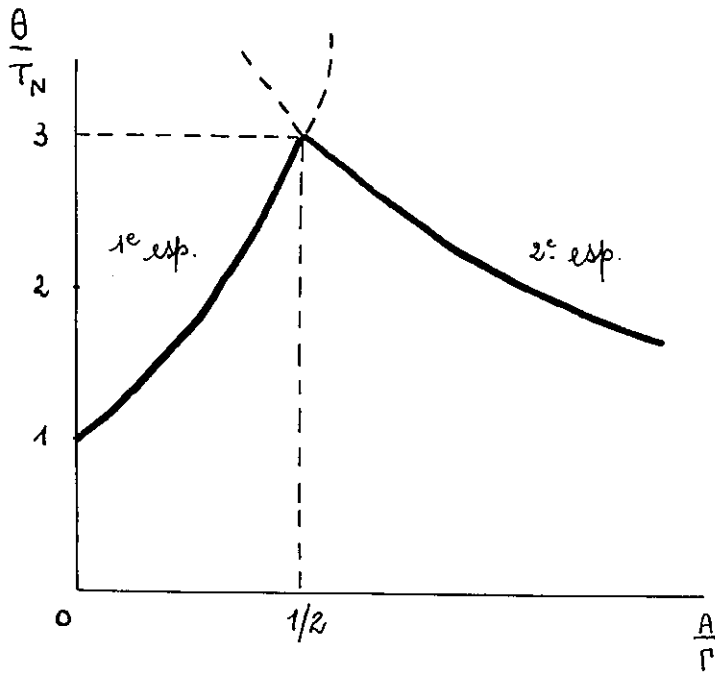


Fig.11 - Comparaison des deux arrangements possibles des spins dans un réseau cubique centré.

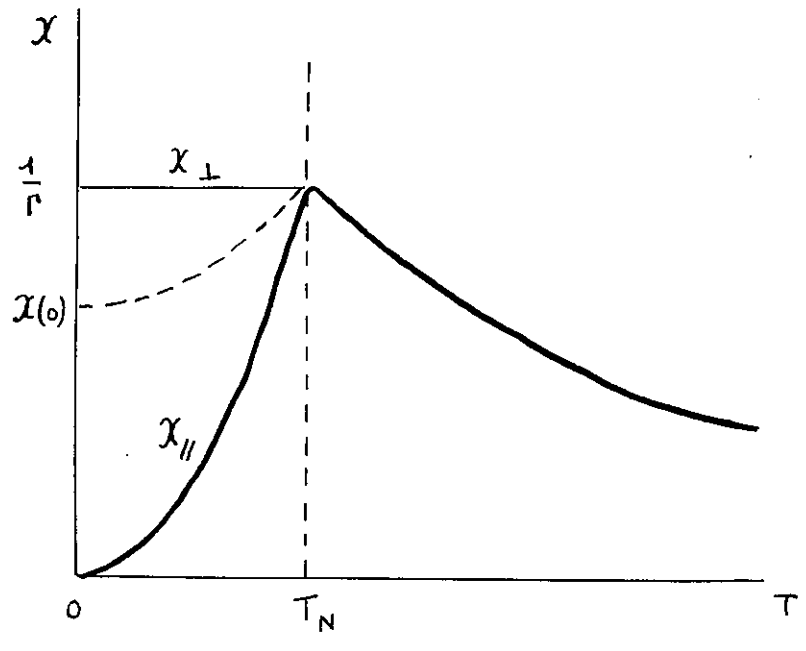


Fig.12 - Susceptibilité parallèle et susceptibilité perpendiculaire.

Les mesures de susceptibilité permettent de calculer les coefficients  $C$  et  $\theta$  de la loi de Curie - Weiss, et de déterminer le point  $T_c$ . Les résultats relatifs au ferromagnétisme montrent que la susceptibilité est bien représentée par une loi du type  $\chi = C/T + \theta$  et que  $\theta$  est bien égal en valeur absolue à  $T_c$ .

### III.1.3 - Antiferromagnétisme

#### Interaction avec les 1<sup>ers</sup> et 2<sup>es</sup> voisins

Par contre, l'expérience a prouvé que si la susceptibilité des corps antiferromagnétiques suit aussi une loi du type  $\chi = \frac{C}{T + \theta}$ , les valeurs de  $T_N$  et  $\theta$  sont différentes.

Pour améliorer la théorie, nous allons tenir compte de l'interaction, non seulement avec les plus proches voisins, mais aussi avec les 2<sup>es</sup> voisins (Van Vleck, 1950).

Considérons le cas du réseau cubique centré avec un arrangement antiferromagnétique de première espèce (fig.9b), les plus proches voisins d'un atome  $a$  appartiennent au sous-réseau  $b$ , et donnent un terme d'interaction  $-TJ_b$ . Ses deuxièmes voisins, par contre, appartiennent tous au sous-réseau  $a$ , et donnent donc lieu à un terme  $-AJ_a$ .

#### a) Loi de Curie - Weiss

Les équations (4) et (5) précédentes, traduisant la loi de Curie, deviennent donc :

$$J_a = \frac{C}{2T} (H - TJ_b - AJ_a) \quad (12)$$

$$J_b = \frac{C}{2T} (H - TJ_a - AJ_b) \quad (13)$$

.../...

soit en résolvant en  $J = J_a + J_b$ ,

$$J = \frac{c}{2T} [2H - (T+A)J]$$

$$J \left[ 1 + (T+A) \frac{c}{2T} \right] = \frac{c}{T} H$$

$$\begin{aligned} \text{d'où } \chi = \frac{J}{H} &= \frac{c}{T \left[ 1 + (T+A) \frac{c}{2T} \right]} \\ &= \frac{c}{T + (T+A) \frac{c}{2}} \end{aligned}$$

$$\text{soit : } \chi = \frac{c}{T + \theta} \quad (6) \quad \text{avec} \quad \theta = (T+A) \frac{c}{2} \quad (14)$$

b) Point de Néel

En faisant  $H = 0$  dans (12) et (13), on a :

$$\begin{cases} J_a = \frac{c}{2T} (-TJ_b - AJ_a) \\ J_b = \frac{c}{2T} (-TJ_a - AJ_b) \end{cases} \quad (15)$$

On n'a de solution que si le déterminant de ce système est nul, ce qui donne :

$$T_N = (T-A) \frac{c}{2}, \quad (16)$$

$$\text{On a alors } J_a = -J_b$$

Cette fois,  $\theta$  et  $T_N$  ne sont plus égaux ; leur rapport vaut :

$$\frac{\theta}{T_N} = \frac{T+A}{T-A} \quad (17)$$

...../...

$\theta$  est donc supérieur à  $T_N$  (fig.10c)

Prédominance de l'Interaction avec les deuxièmes voisins

Cependant  $\frac{\theta}{T_N}$  ne peut pas devenir très grand, car lorsque le rapport  $\frac{A}{T}$  devient supérieur à une certaine valeur, il est énergétiquement plus avantageux d'avoir une structure différente du réseau.

En effet, considérons le réseau cubique centré de seconde espèce où les spins de chacun des deux sous-réseaux a et b sont alternés (fig.9c). Dans cet arrangement, un atome a son spin antiparallèle à celui de tous des deuxièmes voisins, et à celui de la moitié de ses plus proches voisins, et parallèle à celui des autres plus proches voisins.

Pour grouper les spins orientés de la même façon, nous diviserons à nouveau chaque sous-réseau a et b en deux  $a_1$  et  $a_2$  d'une part,  $b_1$  et  $b_2$  d'autre part.

a) Loi de Curie - Weiss

Les équations (12) et (13) deviennent maintenant, en prenant  $N_{a_1}, N_{a_2}, N_{b_1}, N_{b_2} = \frac{N}{4}$  dans la valeur de la constante de Curie,

et en tenant compte du fait que tous les deuxièmes voisins d'un ion  $a_1$  sont des ions  $a_2$ , alors que ses plus proches voisins sont des ions  $b_1$  et  $b_2$  en nombre égal :

$$J_{a_1} = \frac{c}{hT} (H - 2AJ_{a_2} - T'J_{b_1} - T'J_{b_2}),$$

$J_{a_2}, J_{b_1}, J_{b_2}$  étant donnés par des équations analogues

Soit avec  $J_a = J_{a_1} + J_{a_2}$ , et  $J_b = J_{b_1} + J_{b_2}$

$$(18) \begin{cases} J_{a_1} = \frac{C}{4T} (H - 2AJ_{a_2} - TJ_b) \\ J_{a_2} = \frac{C}{4T} (H - 2AJ_{a_1} - TJ_b) \end{cases}$$

$$(19) \begin{cases} J_{b_1} = \frac{C}{4T} (H - 2AJ_{b_2} - TJ_a) \\ J_{b_2} = \frac{C}{4T} (H - 2AJ_{b_1} - TJ_a) \end{cases}$$

donc

$$J_a = \frac{C}{2T} (H - AJ_a - TJ_b)$$

$$J_b = \frac{C}{2T} (H - AJ_b - TJ_a)$$

d'où  $\chi = \frac{C}{T + \theta}$  (6) avec  $\theta = (T + A) \frac{C}{2}$  (14) comme précédemment.

b) Point de Néel

Pour la valeur du Point de Néel on trouve au contraire un résultat différent.

Il y a autant de premiers voisins au spin parallèle que de premiers voisins au spin antiparallèle. Donc l'action résultante des plus proches voisins est nulle.

Ce qu'on peut encore écrire :

$$J_{a_1} = - J_{a_2}$$

$$J_{b_1} = - J_{b_2}$$

Donc, en particulier :  $J_b = J_{b_1} + J_{b_2} = 0$

En annulant de plus le champ H, les équations (18) et (19) deviennent :



$$(20) \begin{cases} J_{a_1} = \frac{C}{HT} (-2AJ_{a_2}) \\ J_{a_2} = \frac{C}{HT} (-2AJ_{a_1}) \end{cases}$$

$$(21) \begin{cases} J_{b_1} = \frac{C}{HT} (-2AJ_{b_2}) \\ J_{b_2} = \frac{C}{HT} (-2AJ_{b_1}) \end{cases}$$

Donc  $J_{a_1} = \frac{2AC}{HT} J_{a_1}$

la même équation étant valable pour  $J_{a_2}$ ,  $J_{b_1}$ ,  $J_{b_2}$ .

D'où  $T_N = \frac{AC}{2}$  (22)

Le rapport  $\frac{\theta}{T_N}$  vaut alors

$$\frac{\theta}{T_N} = \frac{T+A}{A} \quad (23)$$

Comparaison des deux types de réseaux

L'arrangement véritable est celui pour lequel l'énergie est minimale, c'est-à-dire encore celui pour lequel le point de Néel est le plus élevé ; cela indique en effet une plus grande stabilité de la liaison antiferromagnétique. C'est donc encore celui pour lequel  $\frac{\theta}{T_N}$  est le plus petit.

On a deux courbes :

$$\frac{\theta}{T_N} = \frac{T+A}{T-A} = \frac{1 + \frac{A}{T}}{1 - \frac{A}{T}}$$

pour l'arrangement de première espèce,

et 
$$\frac{\theta}{T_N} = \frac{T+A}{A} = \frac{1 + \frac{A}{T}}{\frac{A}{T}}$$

pour l'arrangement de deuxième espèce

qui se coupent pour la valeur  $\frac{A}{T} = \frac{1}{2}$  (fig.11) .../...

Pour  $\frac{A}{T} \equiv \frac{1}{2}$ , le rapport  $\frac{\theta}{T_N}$  est maximal et égal à :

$$\left( \frac{\theta}{T_N} \right)_M = 3 \quad (24)$$

La théorie est analogue pour le réseau cubique à faces centrées et on trouve la même loi de Curie - Weiss (6).

Le rapport  $\frac{\theta}{T_N}$  a un maximum égal à 5 pour  $\frac{A}{T} = \frac{3}{4}$

D'une manière générale, la susceptibilité d'un corps antiferromagnétique suit, au-dessus du point de Néel, une loi de Curie - Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T + \theta}$$

avec  $\theta$  positif et supérieur à  $T_N$ .

### III.2 - Aimantation en dessous du point de Néel

#### III.2.1 - Susceptibilité parallèle et susceptibilité perpendiculaire (fig.12)

En dessous du point de Néel, il faut tenir compte de l'orientation relative du champ magnétique et de la direction d'antiferromagnétisme.

Nous aurons, en particulier, à distinguer le cas où ces directions sont parallèles et le cas où elles sont perpendiculaires : nous aurons donc une "susceptibilité parallèle" :  $\chi_{//}$  et une "susceptibilité perpendiculaire" :

$\chi_{\perp}$  (Nagamiya, Yosida, Kubo - 1955).

La susceptibilité mesurée d'un échantillon en poudre sera :

$$\chi = \frac{1}{3} \chi_{//} + \frac{2}{3} \chi_{\perp} \quad (25)$$

Précisons tout d'abord ce que nous appellerons la direction d'antiferromagnétisme  $\Delta$ , en considérant le modèle à deux sous-réseaux.

En champ nul,  $J_a$  et  $J_b$  sont antiparallèles, et définissent la direction  $\Delta$ .

En présence d'un champ magnétique,  $J_a$  et  $J_b$  peuvent être déviés, et nous définirons en général la direction d'antiferromagnétisme comme celle du vecteur :

$$\frac{J_a}{|J_a|} - \frac{J_b}{|J_b|} \quad (26)$$

(bissectrice extérieure)

qui coïncide avec celle du vecteur  $J_a - J_b$  si l'angle de  $J_a$  et  $-J_b$  est petit, ou si leur module est sensiblement le même.

a) Susceptibilité perpendiculaire :  $H \perp \Delta$

$J_a$  et  $J_b$  sont déviés dans la direction du champ et font un angle  $\phi$  avec la direction d'antiferromagnétisme  $\Delta$ .

A l'équilibre, le couple exercé sur  $J_a$  est nul, soit :

$$\begin{aligned} J_a \times (H + H_E) &= J_a \times (H - A J_a - T J_b) \\ &= J_a \times H - J_a \times T J_b \\ &= |J_a| |H| \cos \phi - T |J_a| |J_b| \sin 2\phi = 0 \\ |J_b| \sin 2\phi &= 2 |J_b| \sin \phi \cos \phi = \frac{1}{T} |H| \cos \phi \\ 2 |J_b| \sin \phi &= \frac{1}{T} |H| \end{aligned}$$

Or, le premier membre est l'aimantation totale, si  $|J_a| = |J_b|$ .

La susceptibilité perpendiculaire est donc :

$$\chi_{\perp} = \frac{J}{H} = \frac{1}{T} = c^{ste} \quad (27)$$

La loi de Curie - Weiss donne pour  $T = T_N$  :

$$\chi(T_N) = \frac{c}{T_N + \theta} = \frac{c}{T_N} = \frac{1}{T} = \chi_{\perp}$$

donc  $\chi_{\perp} = \chi(T_N) = c^{ste} \quad (28)$

b) Susceptibilité parallèle  $H // A$

Lorsque le champ magnétique appliqué est grand, il se produit un découplage des spins, mais tant que  $H$  n'est pas trop grand,  $J_a$  et  $J_b$  restent alignés sur  $A$  ; quand on fait croître  $H$ , dans le sens de  $J_a$ , par exemple,  $J_a$  croît aux dépens de  $J_b$ , et l'aimantation est

$$J = |J_a| - |J_b|$$

et la susceptibilité parallèle est :

$$\chi_{\parallel} = \frac{|J_a| - |J_b|}{|H|} ; \quad (29)$$

les calculs de Van Vleck (1941) montrent que c'est une fonction croissante de  $T$ , qui est nulle pour  $T = 0$ . En effet, les spins étant tous parallèles ou antiparallèles au champ, aucun moment ne s'exerce sur eux.

$$\chi_{\parallel}(0) = 0$$

Pour  $T = T_N$ ,  $\chi_{\parallel}(T_N) = \chi(T_N) = \frac{1}{T}$

La susceptibilité moyenne au zéro absolu est donc :

$$\chi(0) = \frac{2}{3} \chi(T_N)$$

ou  $\frac{\chi(0)}{\chi(T_N)} = \frac{2}{3} \quad (30)$

.../...

Toutefois, ceci n'est qu'une première approximation ; la valeur de ce rapport dépend en fait de l'arrangement. Nous nous contenterons de dire que ce rapport est compris entre  $2/3$  et  $1$ .

Nous pourrions caractériser l'anisotropie de la susceptibilité par le nombre :

$$\alpha = 1 - \frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}} \quad (31) \quad (\text{fig.13})$$

Ce nombre peut servir à caractériser le degré d'arrangement des moments élémentaires.

A  $T = 0$ ,  $\alpha = 1$ , on a un état totalement ordonné ; l'agitation thermique, qui produit le désordre, est nulle.

A  $T \geq T_N$ ,  $\alpha = 0$  on a un état complètement désordonné puisqu'on est dans le domaine paramagnétique.

La forme de la courbe donnant  $\alpha$  en fonction de la température est semblable à celle de l'aimantation spontanée de chaque sous-réseau qui est une fonction de Brillouin.

### III.2.2 - Effets d'anisotropie

La direction d'antiferromagnétisme n'est pas quelconque dans un cristal, c'est une direction particulière telle que le terme d'énergie dû aux couplages magnéto-cristallins, soit minimal (cf. Nagamiya, Yosida, Kubo, 1955).

Ce terme d'énergie, dit énergie d'anisotropie, dépend de la direction de  $\Delta$  par rapport aux axes du cristal. Soient  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ses cosinus directeurs.

.../...

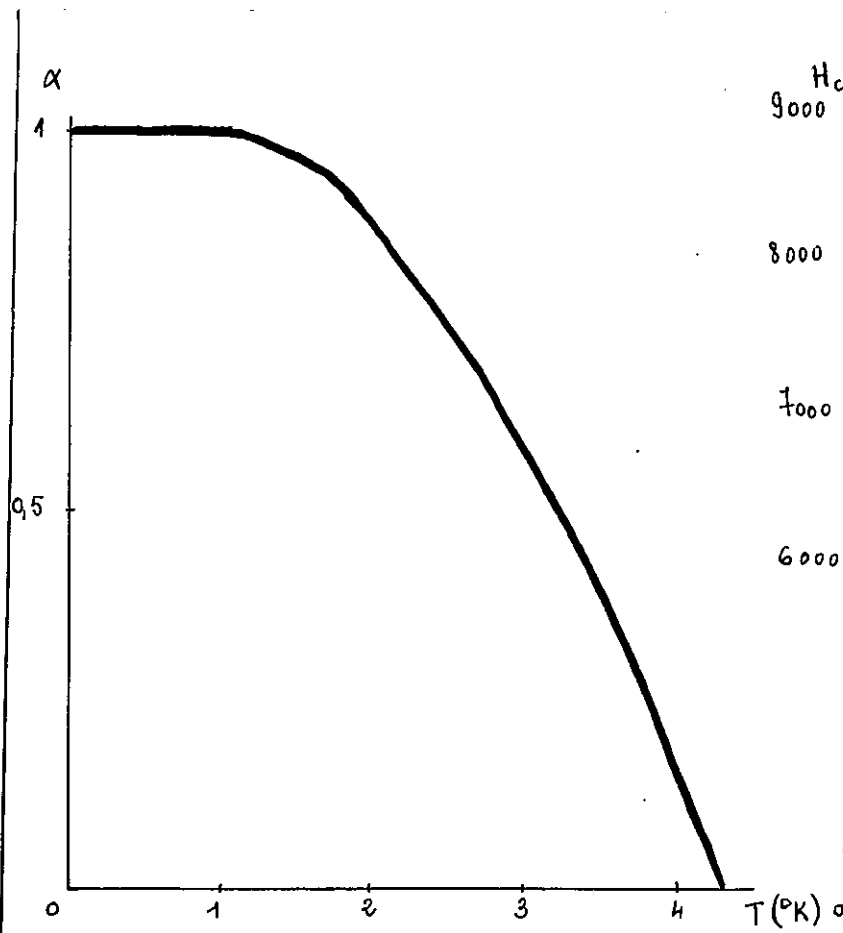


Fig.13 -  $\alpha = 1 - \frac{\chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}}$  pour  $\text{Cu Cl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$   
 (d'après Van den Handel, Gijsman et Poulis, 1952)

$(2H_E H') = \alpha H_c^2 = 2KT$   
 ( $\varnothing^2$ )

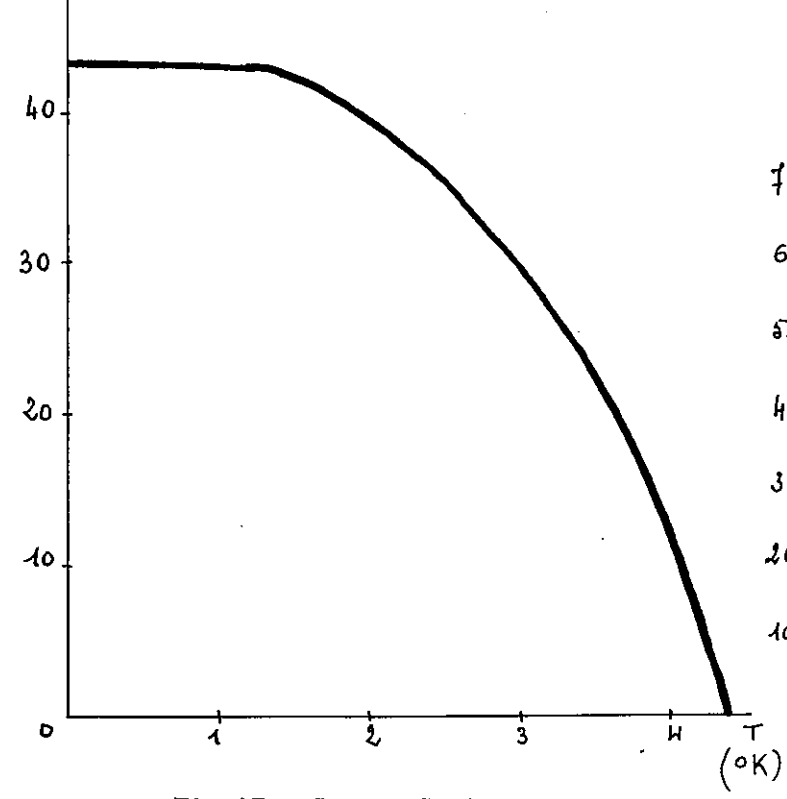


Fig.15 - Cas de  $\text{Cu Cl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$

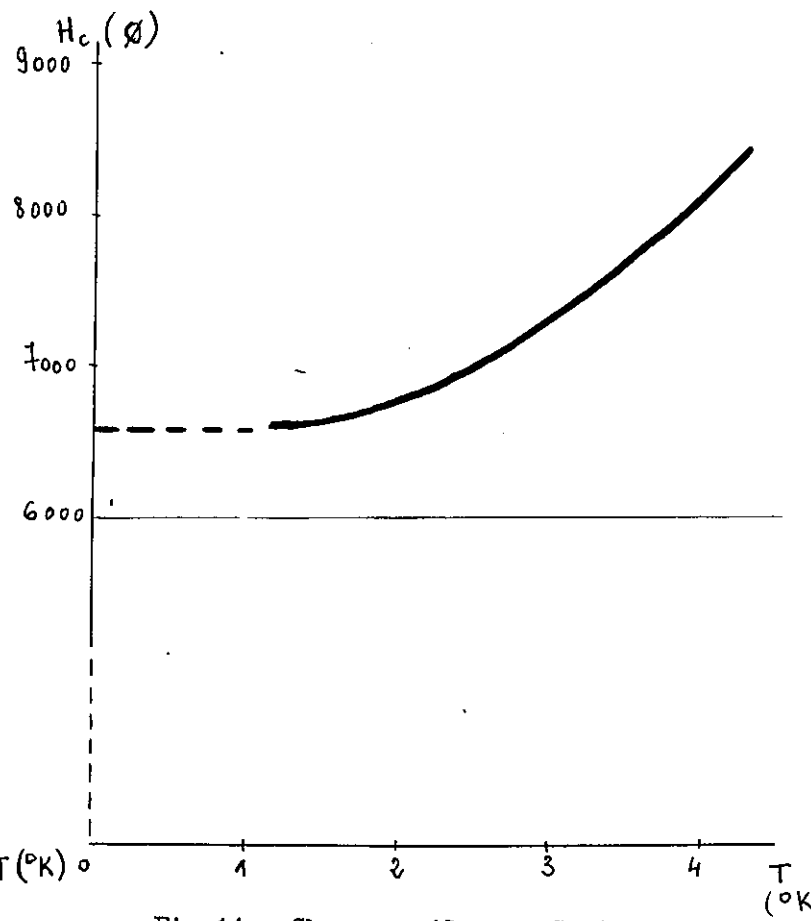


Fig.14 - Champ seuil pour  $\text{Cu Cl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$   
 (d'après Poulis, Gorter, 1955)

$(2H_E H')^{1/2} (\varnothing)$

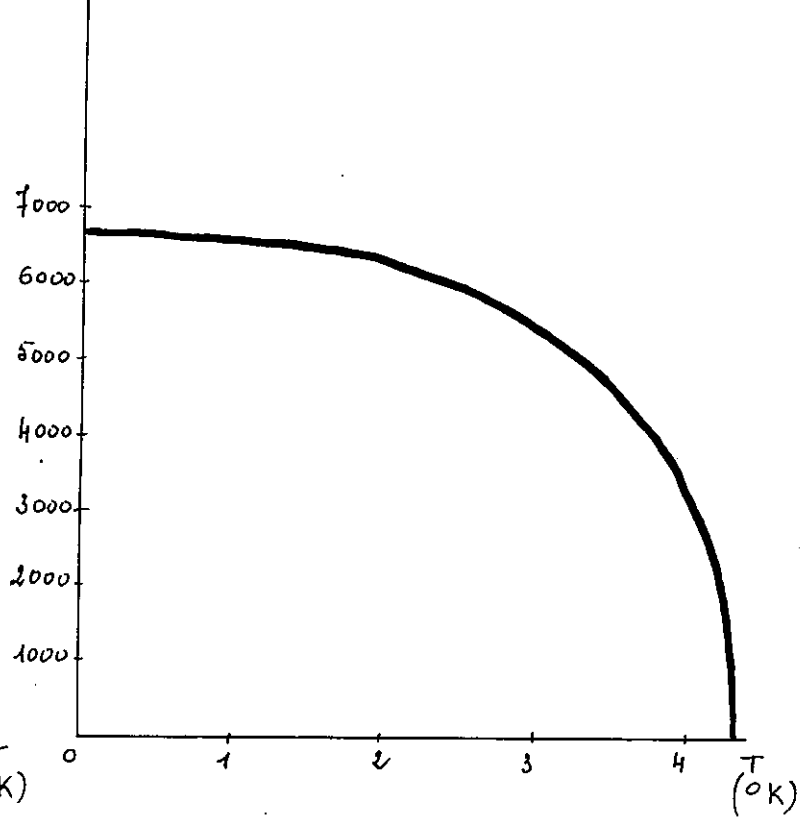


Fig.16 - Cas de  $\text{Cu Cl}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$

Ainsi, pour un cristal uniaxe, l'énergie d'anisotropie par unité de volume est :

$$E' = -K\gamma^2, \quad (32)$$

l'axe du cristal étant pris parallèle à  $z$ .

Ce terme est toujours très inférieur à l'énergie d'échange.

On peut aussi définir un "champ magnétique d'anisotropie" en posant :

$$\delta E' = -H'_a \cdot \delta J_a - H'_b \cdot \delta J_b, \quad (33)$$

$J_a$  et  $J_b$  étant supposés constants en grandeur, et variables en direction, en même temps que  $\Delta$  qui les supporte, produisant ainsi la variation  $\delta E'$ .

Avec  $H'_a = -H'_b$  et  $\delta J_a = -\delta J_b$ , on a :

$$\delta E' = -2H'_a \delta J_a,$$

soit pour un cristal uniaxe :

$$\delta E' = -2J_a (H'_{ax} \delta \alpha + H'_{ay} \delta \beta + H'_{az} \delta \gamma)$$

D'après (33), cette variation est égale à

$$\delta E' = -2K\gamma d\gamma$$

$$\text{d'où } H'_{ax} = H'_{ay} = 0 \quad \text{et} \quad H'_{az} = \frac{K}{J_a} \gamma \quad (34)$$

### III.2.3. - Phénomène de découplage - Champ seuil

Lorsqu'on applique un champ magnétique perpendiculairement à la direction d'antiferromagnétisme  $\Delta$ , nous avons vu (§ III.2.1,a) que les moments élémentaires sont déviés, et nous en avons déduit la valeur de  $\chi_{\perp}$ .

Lorsque le champ appliqué est parallèle à  $\Delta$ , les phénomènes sont plus compliqués, car il se produit un découplage des moments atomiques

au-dessus d'une valeur  $H_c$  du champ, ces moments prenant une orientation perpendiculaire à  $\Delta$ .

Soit donc l'énergie d'anisotropie par unité de volume :

$$E' = -K \gamma^2 = -K \cos^2 \phi$$

$\phi$  étant l'angle de l'axe privilégié  $z$  du cristal et de la direction  $\Delta$ .

$K$  étant positif, cette énergie est minimale quand  $\phi = 0$ , c'est-à-dire quand  $\Delta$  coïncide avec l'axe  $z$ .

L'énergie magnétique, lorsque l'on applique un champ parallèle à  $z$  est  $E_{//} = -K - \chi_{//} \frac{H^2}{2}$  lorsque la direction d'aimantation est parallèle à  $z$  (35)

et  $E_{\perp} = -\chi_{\perp} \frac{H^2}{2}$  lorsqu'elle lui est perpendiculaire.

$\chi_{//}$  étant inférieur à  $\chi_{\perp}$ , il y a une valeur  $H_c$  de  $H$ , à partir de laquelle  $E_{\perp}$  devient plus petit que  $E_{//}$ .

Cette valeur est

$$H_c = \left( \frac{2K}{\chi_{\perp} - \chi_{//}} \right)^{1/2} \quad (36)$$

ou encore 
$$H_c = \left( \frac{2K}{\chi_{\perp}(1 - \frac{\chi_{//}}{\chi_{\perp}})} \right)^{1/2} = \left( \frac{2KT'}{\alpha} \right)^{1/2} \quad (37)$$

Or dans le cas d'un uniaxe, où  $\Delta$  est confondu avec l'axe  $z$ ,

$$\gamma = 1 \text{ et d'après (34) } K = H' \cdot J_a$$

D'autre part,  $H_E = T' J_a$

en négligeant l'interaction avec les deuxièmes voisins.

$$\text{Donc } 2T'K = 2 \frac{H_E}{J_A} \cdot H' J_a = 2 H_E H' \quad (38)$$



(37) s'écrit donc encore :

$$H_0 = \left( \frac{2 H_E H'}{\alpha} \right)^{1/2}$$

soit :  $2 H_E H' = \alpha H_C^2$  (39)

Lorsque le champ magnétique passe par la valeur  $H_0$ , les moments atomiques cessent d'être alignés sur  $\Delta$  et lui deviennent brusquement perpendiculaires. Ce phénomène est désigné par les Américains sous le nom de "spin flopping".

Le champ-seuil croît avec la température jusqu'au voisinage du point de Néel, où sa valeur est théoriquement  $\sqrt{3}$  fois sa valeur pour  $T = 0$  dans le cas d'un modèle à deux sous-réseaux (fig.14) - (cf : Poulis, Goster, 1955).

Des valeurs de  $\alpha$  et  $H_0$ , on peut déduire la variation de  $2 H_E H'$  en fonction de la température (fig.15), ainsi que celle de  $(2 H_E H')^{1/2}$  (fig.16), qui est une fonction de Brillouin.

Cette quantité peut aussi servir à mesurer le degré d'arrangement puisqu'elle dépend de l'aimantation spontanée des sous-réseaux.

### III.3 - Méthodes expérimentales d'étude de l'antiferromagnétisme -

#### III.3.1 - Mesure des susceptibilités

La mesure de la susceptibilité moyenne en fonction de la température permet de déterminer le point de Néel pour lequel on observe un maximum, et les constantes  $C$  et  $\theta$  de la loi de Curie - Weiss. On connaît donc ainsi le rapport  $\frac{\theta}{T_N}$ .

En mesurant les susceptibilités parallèlement aux différents axes d'un monocristal, on peut déterminer la direction d'antiferromagnétisme  $\Delta$  et, connaissant  $\chi_{//}$  et  $\chi_{\perp}$ , on a

$$T = \frac{1}{\chi_{\perp}} \quad \text{et} \quad \alpha = 1 - \frac{\chi_{//}}{\chi_{\perp}}$$

### III.3.2 - Diffraction des Neutrons

La diffraction des rayons X permet de connaître les structures cristallines. En particulier elle montre que les couplages de spins, dans la phase antiferromagnétique, peuvent produire une légère déformation du cristal. Ainsi un cristal cubique de  $MnO$ , subit une contraction dans la direction  $(1,1,1)$  et devient légèrement rhomboédrique, (cf. Nagamiya, Yosida, Kubo, 1955). Mais elle ne rend pas compte de l'orientation des spins.

Le rapport  $\frac{\theta}{T_N}$  dépend, nous l'avons vu, de la façon dont on partage le réseau en sous-réseaux. Mais la mesure de ce rapport est insuffisante pour déterminer la structure antiferromagnétique. En effet, pour une valeur donnée de  $\frac{\theta}{T_N}$  inférieure à  $\left(\frac{\theta}{T_N}\right)_M$  il peut exister deux valeurs de  $\frac{A}{T}$ , correspondant à des arrangements différents.

La diffraction des neutrons, résultant de l'interaction du spin du neutron avec le moment de l'ion magnétique permet d'étudier l'arrangement des spins. Cet effet dépend de l'orientation des spins des ions magnétiques, et l'existence de sous-réseaux donne lieu à des raies supplémentaires dans l'étude par la méthode de Debye-Sherrer (Shull, Strouser, Wollan, 1951).

Le caractère et l'intensité de ces raies permet de déduire la structure des sous-réseaux, la direction d'antiferromagnétisme et le degré d'orientation.

En particulier, la mesure de leur intensité constitue une évaluation de l'aimantation spontanée de chaque sous-réseau.

III.3.3 - Résonance antiferromagnétique

Les techniques de la résonance paramagnétique appliquées à l'état antiferromagnétique peuvent apporter quelques renseignements.

Dans un champ extérieur  $H_0$  appliqué dans l'état paramagnétique, un niveau dégénéré subit un effet Zeeman, et un champ oscillant de fréquence perpendiculaire à  $H_0$  induit des transitions entre deux sous-niveaux

lorsque  $h \nu = g \beta H_0$  (40)

$h$  : constante de Planck

$\beta$  : magnéton de Bohr

$g$  : facteur de Landé du niveau

Dans l'état antiferromagnétique, Kittel (1951) et Nagamiya (1951) ont montré, en étudiant la théorie de la résonance de spin électronique d'un tel système, que la résonance a lieu lorsque :

$h \nu = g \beta (H^2 + 2 H_E H')^{1/2}$  pour  $H \perp \Delta$

soit encore lorsque le champ variable  $H$  a la valeur :

$H = (H_0^2 - 2 H_E H')^{1/2}$  (41)

par là

On a donc un déplacement du champ de résonance, vers les champs plus faibles lorsque l'on passe par  $T_N$ .

On peut déduire de cette étude les valeurs de  $g$  dans différentes orientations, la valeur du champ critique  $H_c$ , et la direction d'antiferromagnétisme.

III.3.4 - Résonance magnétique nucléaire des Protons

Soient  $\mu$  le moment magnétique et  $S \frac{h}{2\pi}$  le moment cinétique de rotation d'un noyau et soit  $\gamma$  leur rapport :

$\gamma = \frac{\mu}{S \frac{h}{2\pi}}$  (42)

.../...

Un noyau composé d'un seul proton (noyau d'hydrogène) aura un spin nucléaire  $S = \frac{1}{2}$ , donc :

$$S \frac{h}{2\pi} = \frac{h}{4\pi}$$

et la séparation de ses deux niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique  $H$  est :  $2\mu H$ , soit encore :

$$2\mu H = 2\gamma S \frac{h}{2\pi} \quad H = \frac{\gamma hH}{2\pi}$$

La résonance magnétique nucléaire se produit quand est satisfaite la condition :

$$h \nu = \frac{\gamma hH}{2\pi}$$

$$\text{soit : } 2\pi \nu = \gamma H \quad (43)$$

$\nu$  étant la fréquence d'un champ oscillant perpendiculaire à  $H$ .

L'absorption d'énergie par une substance contenant des protons, par exemple des molécules d'eau  $H_2O$ , est visible à l'oscillographe comme un pic dans un diagramme représentant l'absorption en fonction du champ statique  $H$ .

La largeur et la structure de ce pic d'absorption dépendent des interactions magnétiques des protons avec les moments voisins, qui modifient le champ magnétique effectif ; on peut alors écrire

$$2\pi \nu = \gamma (H_0 + H_d),$$

où  $H_0$  est le champ statique et  $H_d$  le champ local dû aux interactions.

Les plus importantes sont les interactions proton-proton dans la molécule d'eau, et les interactions du proton avec les ions paramagnétiques, ces dernières dépendant de la température. Compte tenu de ces deux sortes d'interactions, la résonance magnétique des protons dans une molécule d'eau de cristallisation d'un sel paramagnétique devrait normalement présenter quatre pics.

Le diagramme de résonance obtenu en reportant la position des fréquences de résonance pour différentes orientations du champ statique  $H_0$  dans le cristal montre en effet quatre raies pour  $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$ , à  $14^\circ\text{K}$ , température à laquelle la composé est paramagnétique (Poullis, Hardeman, 1952).

En dessous du point de Néel ( $4,31^\circ \text{K}$  pour  $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$ ), le nombre des raies dans le diagramme de résonance est doublé, et ce diagramme est symétrique par rapport à la position de la fréquence centrale de résonance des protons dans la molécule d'eau libre. Cette symétrie se comprend en supposant que les ions paramagnétiques se partagent en deux sous-réseaux de spins antiparallèles.

En champ faible, les spins restent sensiblement parallèles à la direction d'antiferromagnétisme, quelle que soit celle du champ magnétique  $H$ .

Ceci conduit à une périodicité de  $2\pi$  dans le diagramme de résonance.

En champ fort (supérieur au champ seuil), les moments magnétiques atomiques tournent avec  $H_0$ , mais en lui restant sensiblement perpendiculaires, ce qui donne lieu à une périodicité de  $\pi$ .

Ceci permet de déterminer le champ seuil.

Ce champ seuil dépend de la température ; jusqu'à  $T_N$ , c'est une fonction croissante de la température.

Enfin, la séparation des raies de résonance, proportionnelle à  $H_d$  et, par suite, à l'aimantation spontanée de chaque sous-réseau, dépend de la température et mesure le degré d'orientation des spins.

### III.3.5 - Chaleur spécifique - Coefficient de Dilatation - Compressibilité

Le passage du paramagnétisme à l'antiferromagnétisme est un changement de phase du second ordre : c'est-à-dire, par définition, une transition telle qu'au point de Néel, les dérivées partielles premières de la fonction de Gibbs soient continues, mais les dérivées secondes discontinues

Soit :  $G = H - T S$   
 $= U + p v - T S$ , la fonction de Gibbs.

Sa différentielle est :

$$d G = d Q - p d v + (v d p + p d v) - S d T - T d S$$

$$d G = v d p - S d T \quad (44)$$

On a donc :

$$S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad \text{et} \quad v = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (45)$$

Dans une transition du premier ordre, il existe une chaleur latente

$$L = T (S_f - S_i) \neq 0$$

il se produit une variation de volume  $v_f \neq v_i$

donc :  $\left( \frac{\partial G_f}{\partial T} \right)_p \neq \left( \frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_p$

et :  $\left( \frac{\partial G_f}{\partial p} \right)_T \neq \left( \frac{\partial G_i}{\partial p} \right)_T$

Au contraire, dans une transition du second ordre, supposée effectuée à température et pression constantes, il n'y a pas de chaleur latente, ni de variation de volume.

Les dérivées premières de la fonction de Gibbs sont continues en  $T_N$ , cependant, elles y présentent un point anguleux, c'est-à-dire que les dérivées secondes sont discontinues.

Ainsi, compte tenu de (45) et de

$$d S = \frac{C}{T} d T + \frac{h}{T} d p \quad (46)$$

.../...

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = - \chi v \\ \frac{\partial^2 G}{\partial p \cdot \partial T} = \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \alpha v \end{array} \right. \quad (47)$$

sont discontinues,

donc

$$\begin{array}{ccc} C_{p f} & \neq & C_{p i} \\ \chi_f & \neq & \chi_i \\ \alpha_f & \neq & \alpha_i \end{array}$$

La discontinuité des dérivées secondes correspond donc à une discontinuité :

- de la chaleur spécifique (Fig.17)
- du coefficient de compressibilité,
- du coefficient de dilatation,
- et des quantités directement liées à ces grandeurs.

La variation d'entropie avec la température (Fig.18)

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT,$$

mesure la croissance du désordre.

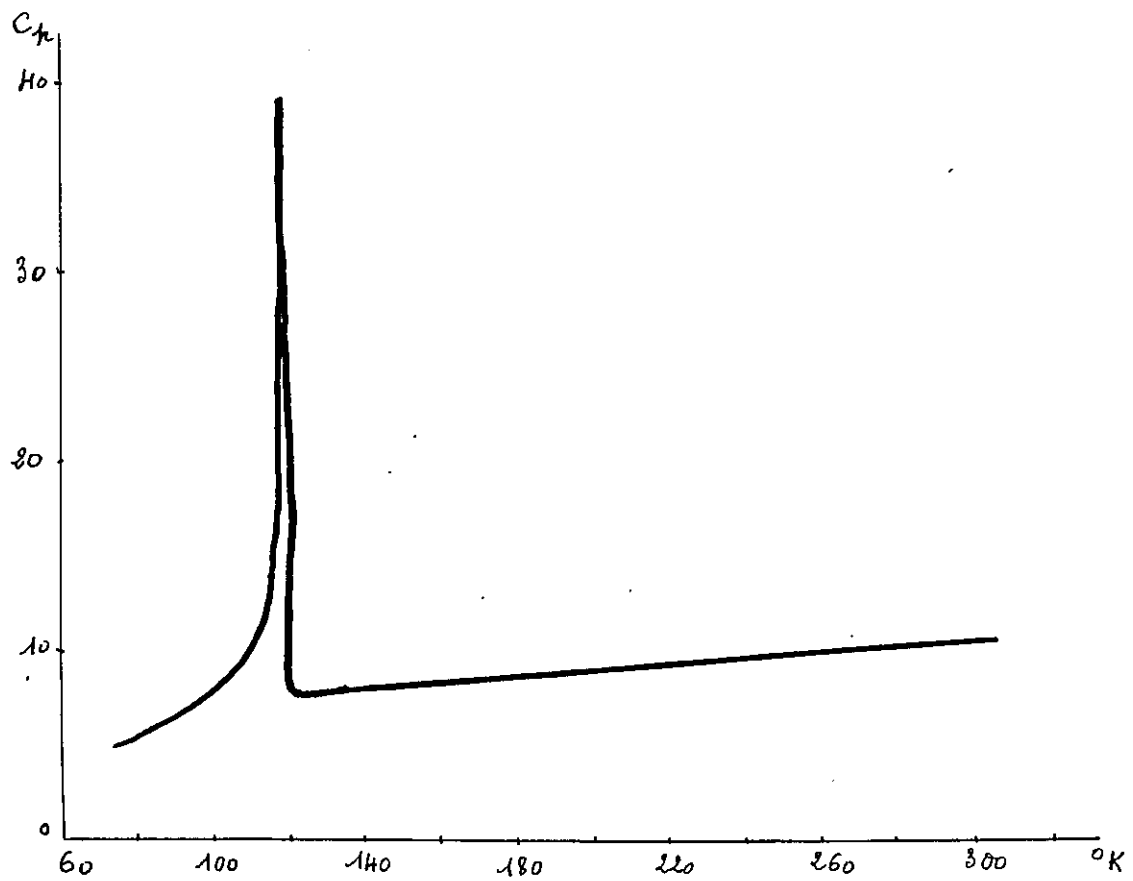


Fig. 17 - Chaleur spécifique de MnO (D'après Millar, 1928)

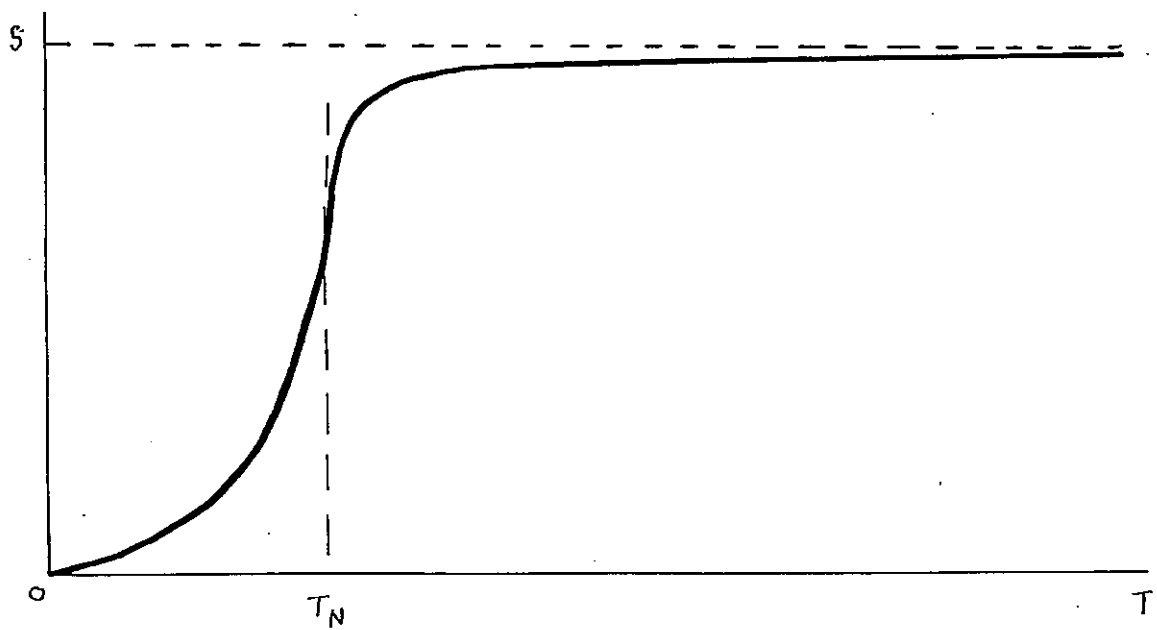


Fig.18 - Variation de l'entropie en fonction de la température

$$dS = \frac{C_p}{T} dT$$



### III.3.6 - Déplacement des raies d'absorption optique

Il est évident que l'établissement d'un ordre dans les spins affecte les niveaux d'énergie des atomes, ou des ions, qui composent le cristal.

En effet, le champ moléculaire  $H_E$ , dans l'état antiferromagnétique, provoque une sorte d'effet Zeeman.

Ainsi deux niveaux d'énergie électronique entre lesquels se produit une transition optique sont décomposés chacun en  $2S + 1$  sous-niveaux, l'écartement de deux sous-niveaux adjacents est :

$$\Delta \nu = g \beta H \quad (48)$$

La raie d'origine simple dans l'état paramagnétique se décompose donc dans l'état antiferromagnétique.

Dans le cas du  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (Tsujikawa, Kanda, 1958), par exemple, on a le schéma de la figure 19.

A  $1,4^\circ K$ , température légèrement inférieure à la température de Néel ( $1,62^\circ K$ ) pour un écartement de  $0,84 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à un champ moléculaire de l'ordre de  $9.000 \text{ G}$  ( $g \approx 2$ ), le rapport des populations de deux sous-niveaux consécutifs, est comme 10 à 4,4, ce qui explique qu'on ne verra que deux composantes principales, correspondant aux deux niveaux de départ les plus bas :

- l'une, la plus intense, déplacée de  $\Delta \nu$  vers les plus courtes longueurs d'onde,
- l'autre, beaucoup moins intense, non déplacée (Fig.19), en grande partie cachée par la largeur de la raie ( $3 \text{ à } 4 \text{ cm}^{-1}$ ).

Inversement, la mesure du déplacement de la raie peut permettre si l'on connaît  $g$ , d'évaluer le champ moléculaire.

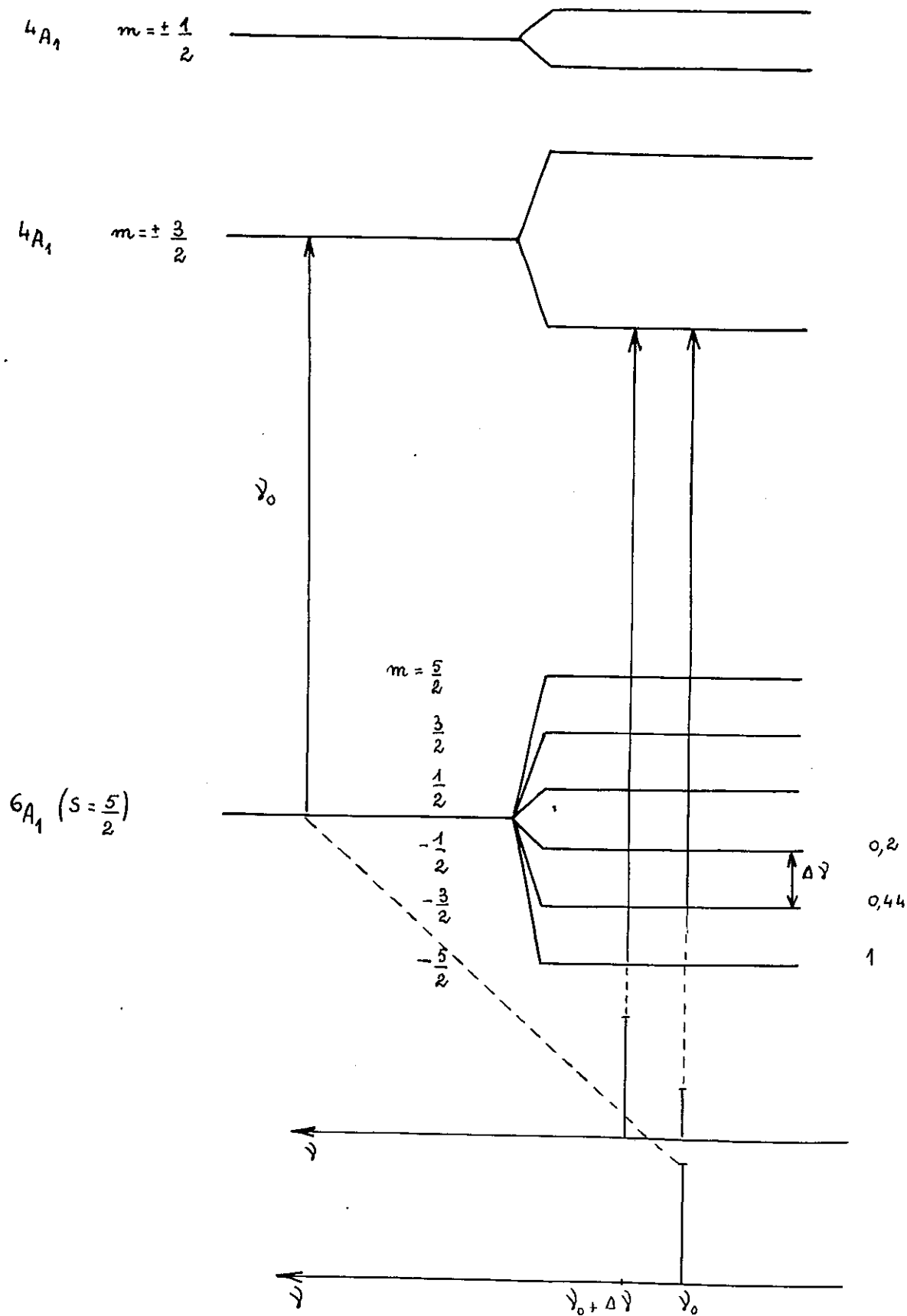


Fig.19 - Déplacement des raies d'absorption optique -

IV - ETUDES DES PROPRIETES DE  $\text{Co Cl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  -

IV.1 - Structure Cristalline -

Le cristal de  $\text{Co Cl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  est monoclinique prismatique, et appartient au groupe  $C_{2h}^3 - C2/m$ . C'est un cristal de couleur rouge foncé, sa densité est  $d = 1,924 \text{ g/cm}^3$ .

Les dimensions de la maille (Mizuno, 1960) sont :

$$a = 10,34 \text{ \AA}$$

$$b = 7,06 \text{ \AA}$$

$$c = 6,67 \text{ \AA}$$

$$\text{Soit } a : b : c = 1,47 : 1 : 0,945$$

L'angle des axes  $a, c$  est :

$$\beta = 122^\circ 20'$$

La formule se trouve deux fois dans la maille élémentaire ( $z = 2$ ).

Les faces naturelles présentées par le cristal sont (Groth, 1906)

(Fig.20) :

$$(a) : (1,0,0)$$

$$(c) : (0,0,1)$$

$$(m) : (1,1,0) \text{ et } (1,\bar{1},0)$$

$$(\sigma) : (2,0,\bar{1})$$

Les angles qu'elles font entre elles sont :

$$(a), (c) : 122^\circ 20'$$

$$(c), (\sigma) : 106^\circ 20'$$

$$(\sigma), (a) : 131^\circ 20'$$

$$(m), (m) : 102^\circ 40'$$

Il y a un clivage parfait parallèlement à la face  $(c) : (0,0,1)$  et un clivage imparfait parallèlement aux faces  $(m)$  .

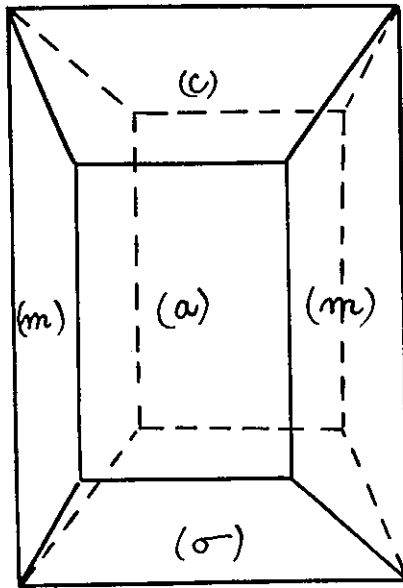


Fig.20 - Cristal de  $\text{Co Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  -

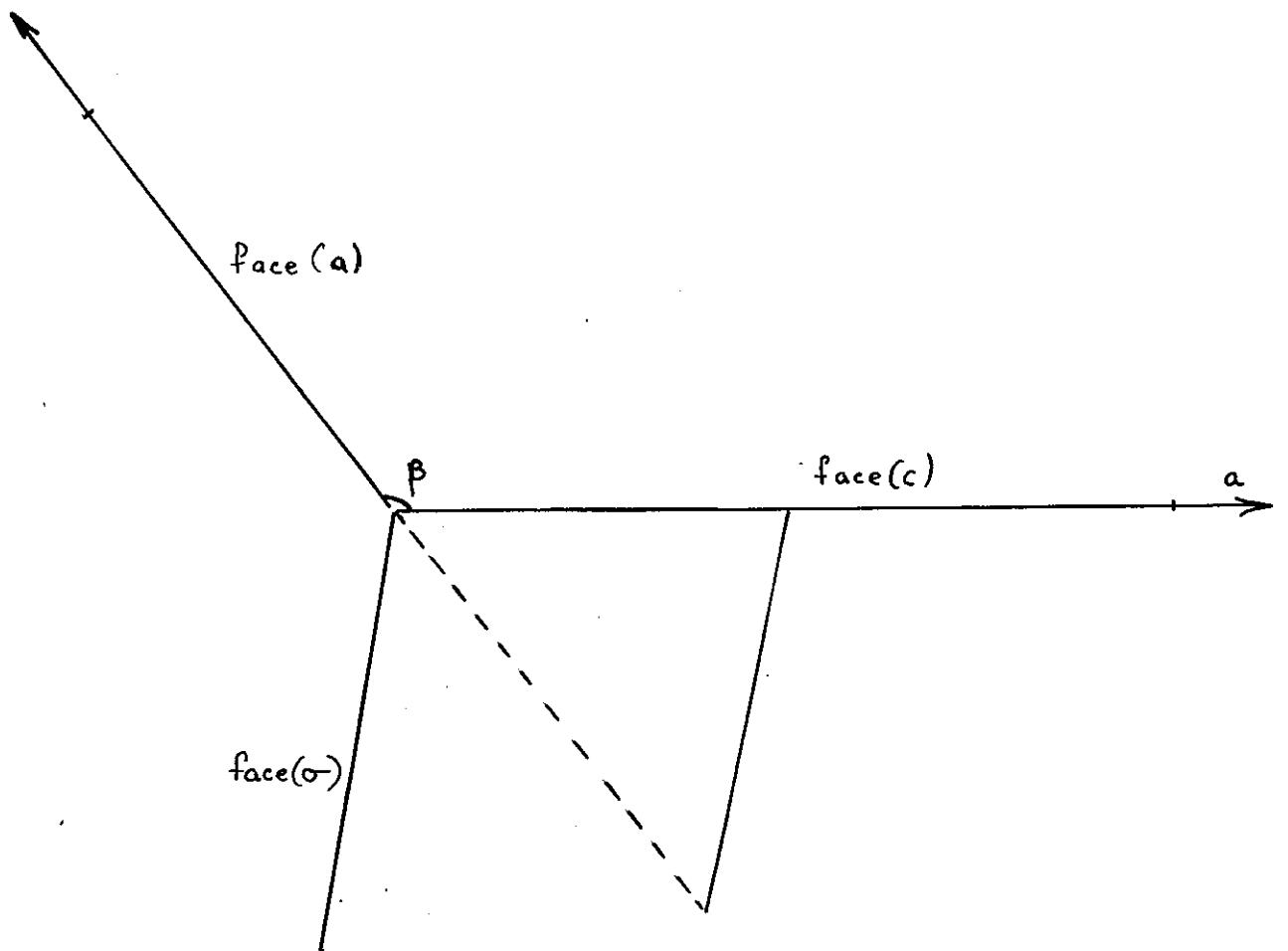


Fig.21 - Plan des axes a et c -

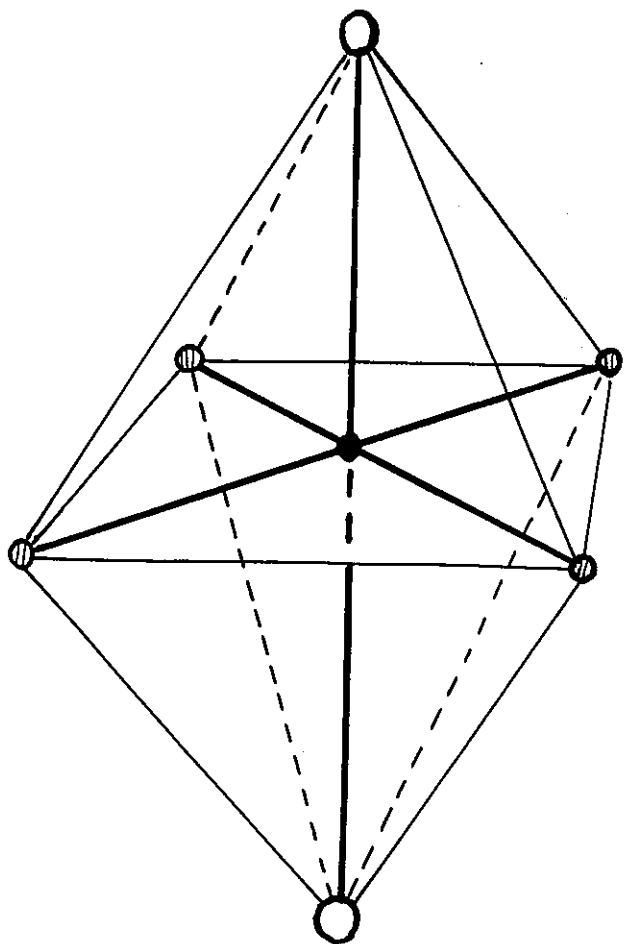
Les positions des atomes sont résumées dans les tableaux ci-dessous :

TABLEAU II			
	(0, 0, 0) ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ) +		
2 Co en (a)	: 0, 0, 0		
4 Cl en (i)	: x, 0, z ; $\bar{x}$ , 0, $\bar{z}$		
8 O <sub>I</sub> en (j)	: x, y, z ; x, $\bar{y}$ , z ; $\bar{x}$ , y, $\bar{z}$ ; $\bar{x}$ , $\bar{y}$ , $\bar{z}$		
4 O <sub>II</sub> en (i)	: x, 0, z ; $\bar{x}$ , 0, $\bar{z}$		
avec			
	x	y	z
pour Co	0	0	0
Cl	0,274	0	0,171
pour O <sub>I</sub>	0,0312	± 0,208	0,251
O <sub>II</sub>	0,288	0	0,702

L'ion  $\text{Co}^{2+}$  est entouré d'un octaèdre formé de deux ions  $\text{Cl}^-$  et de quatre atomes d'oxygène  $\text{O}_I$  appartenant à des molécules d'eau. Ces quatre atomes d'oxygène forment presque un carré dont le plan est perpendiculaire à l'axe  $\text{Cl}^- - \text{Co}^{2+} - \text{Cl}^-$  (fig.22). On a donc le groupe  $(\text{Co Cl}_2, 4 \text{H}_2\text{O})$ , les deux autres molécules d'eau (atomes d'oxygène  $\text{O}_{II}$ ) de la formule sont relativement libres.

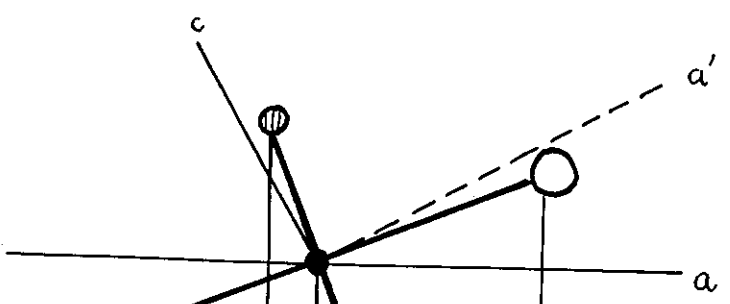
Les dimensions de cet octaèdre sont les suivantes :

Co - Cl	: 2,43 Å	
Co - O <sub>I</sub>	: 2,12 Å	
Cl - O <sub>I</sub>	: 3,22 Å	
cotés du "carré" des H <sub>2</sub> O	: 2,94 et 3,05 Å	.../...

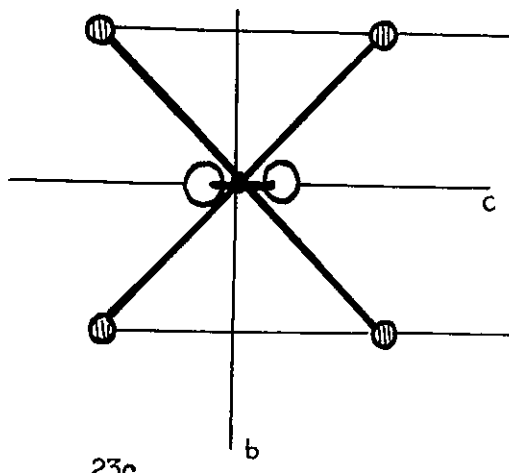


- $Co^{2+}$
- $Cl$
- ⊙  $H_2O$  (atome d'oxygène  $O_i$ )

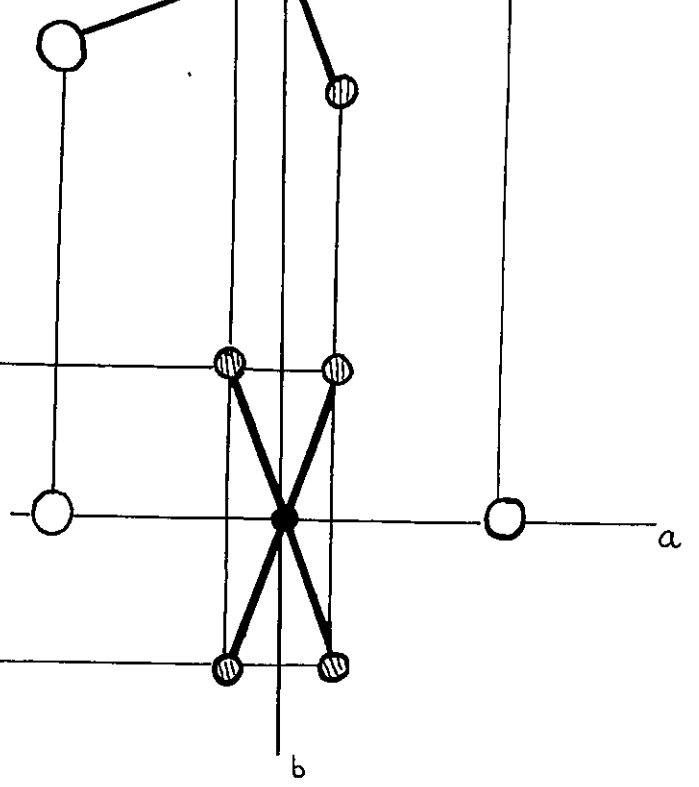
Fig.22 - Entourage octaédrique de l'ion  $Co^{2+}$



23a



23c



23b

Fig.23 - Projections de l'octaèdre élémentaire sur les plans :  
 a) : (a,c) ; b) : (a,b) ; c) : (b,c)

Les projections sur les plans (a,c), (a,b) et (b,c) (fig.23) montrent que l'orientation des octaèdres dans la maille est telle que l'axe des ions de chlore est dans le plan des axes a et c, presque perpendiculaire à la face (a) : (1,0,0).

Plus exactement l'écart angulaire entre le plan des  $H_2O$  (perpendiculaire à l'axe des  $Cl^-$ ) et l'axe c est voisin de  $10^\circ$ . Donc l'axe des  $Cl^-$  et l'axe a font un angle d'environ  $23^\circ$  (fig.23a).

La structure est composée de couches atomiques parallèles au plan (0,0,1) (fig.24). Dans ce plan des liaisons hydrogène du type  $O_I - H - O_{II}$  joignent les groupes  $(Co Cl_2, 4 H_2O)$ , ce qui explique le clivage parfait parallèle à (0, 0, 1).

#### IV.2 - Etude de l'ion $Co^{2+}$

##### IV.2.1 - Niveaux d'énergie dans un champ cubique -

L'état fondamental de l'ion libre, qui a sept électrons d, est un état  $^4F_{9/2}$ . La valeur de L est égale à 3, et la dégénérescence orbitale totale,  $2L + 1$ , est égale à 7.

De par la structure cristalline, que nous venons de voir, le champ cristallin entourant les ions  $Co^{2+}$  est octaédrique, et a une symétrie cubique approchée à laquelle s'ajoute une légère déformation orthorhombique due au fait que le carré formé par les molécules d'eau n'est pas exactement un carré.

Sous l'action d'un champ cubique le niveau de base est décomposé en trois niveaux séparés, deux triplets F et un singulet A (théorie des groupes, Bethe, 1929).

A priori, les électrons se trouvent sur une des orbitales relatives à un électron d (fig.25) et pouvant être représentés par des fonctions angulaires de la forme :

.../...





Fig.25 - Orbitales d'un électron d -

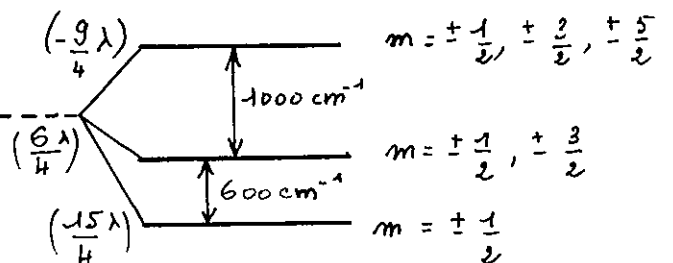
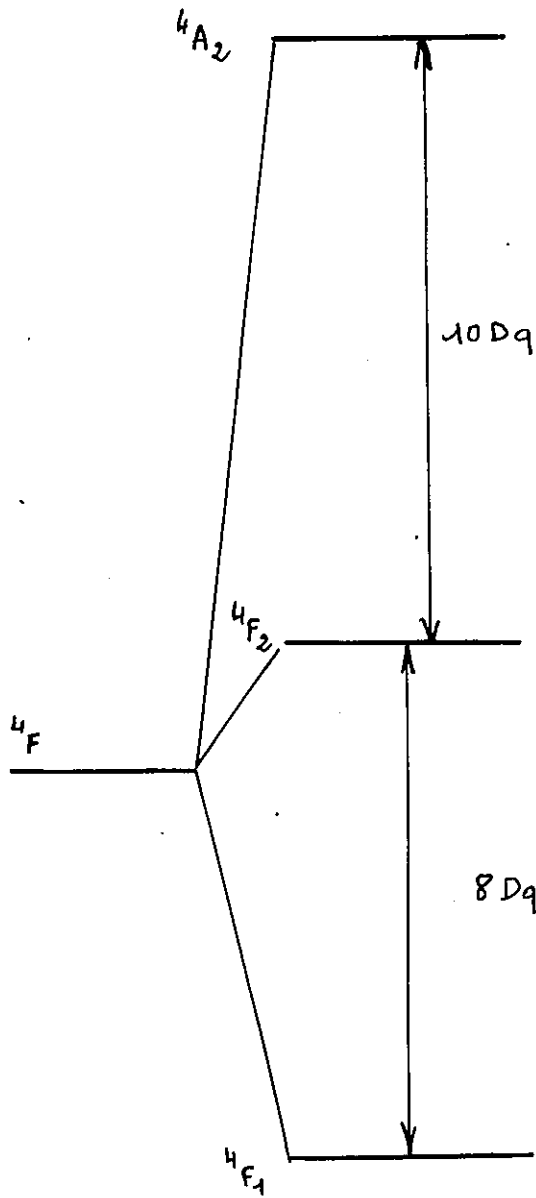
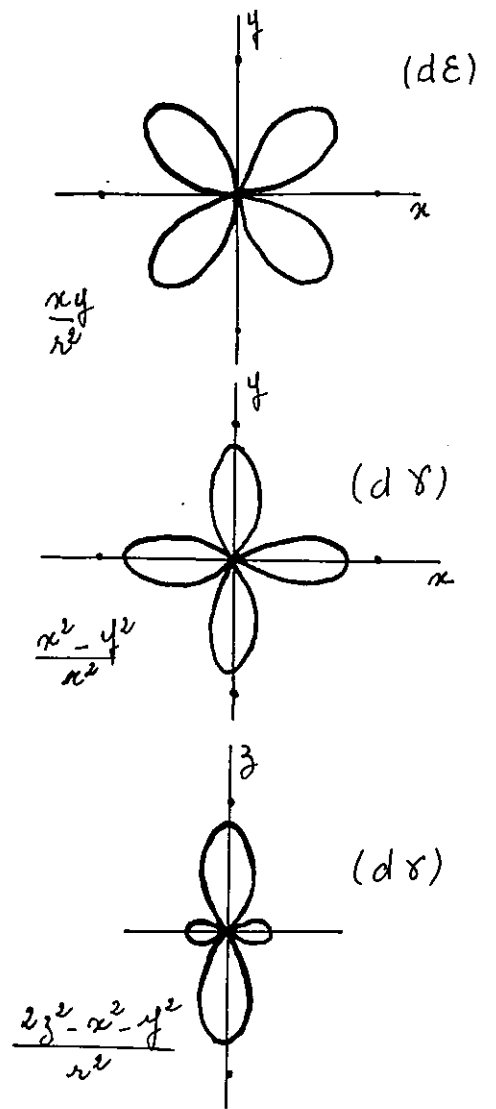


Fig.26 - Décomposition du niveau de base  $4F_{9/2}$  par un champ cubique. (Low, 1960)

Fig.27 - Décomposition du niveau fondamental  $4F_1$  par le couplage spin-orbite, et un champ non cubique. (Low, 1960)

$$xy/r^2 ; yz/r^2 ; zx/r^2 ; x^2 - y^2/r^2 ; 2z^2 - (x^2 + y^2)/r^2.$$

Pour l'ion libre ces orbitales ont même énergie. Dans le cristal, chaque ion est entouré de charges négatives dont on a représenté la position, sur la figure 25, par des points sur les axes, et l'on comprend que ces trois premières orbitales, appelées  $d \epsilon$ , où les fortes densités électroniques évitent les charges négatives, correspondent à une énergie inférieure à celle des autres orbitales, appelées  $d \gamma$ . Ceci explique la séparation du terme fondamental. Le champ cristallin est caractérisé par le paramètre  $Dq$ , que l'on prend égal au dixième de la différence d'énergie des orbitales  $d \epsilon$  et  $d \gamma$  (Tanabe, Sugano, 1954). La configuration du niveau de base est  ${}^4F_1 (d \epsilon^5 d \gamma^2)$  : trois électrons se placent chacun sur une orbitale  $d \epsilon$ , deux sur une orbitale  $d \gamma$ , puis les deux qui restent viennent compléter deux des orbitales  $d \epsilon$ , conformément au principe de Pauli, et à la règle de Hund.

Les deux autres niveaux provenant de la décomposition par le champ cubique du niveau de base de l'ion libre sont le triplet  ${}^4F_2 (d \epsilon^4 d \gamma^3)$  et le singulet  ${}^4A_2 (d \epsilon^3 d \gamma^4)$  (fig.26).

Les positions relatives des niveaux excités dans le champ cubique, (fig.28) sans tenir compte de l'interaction entre configurations, ni du couplage spin-orbite, sont résumées dans le tableau suivant, où  $Dq$  représente le paramètre du champ cristallin ;  $B$  et  $C$  sont les paramètres de Racah (Tanabe, Sugano, 1954).

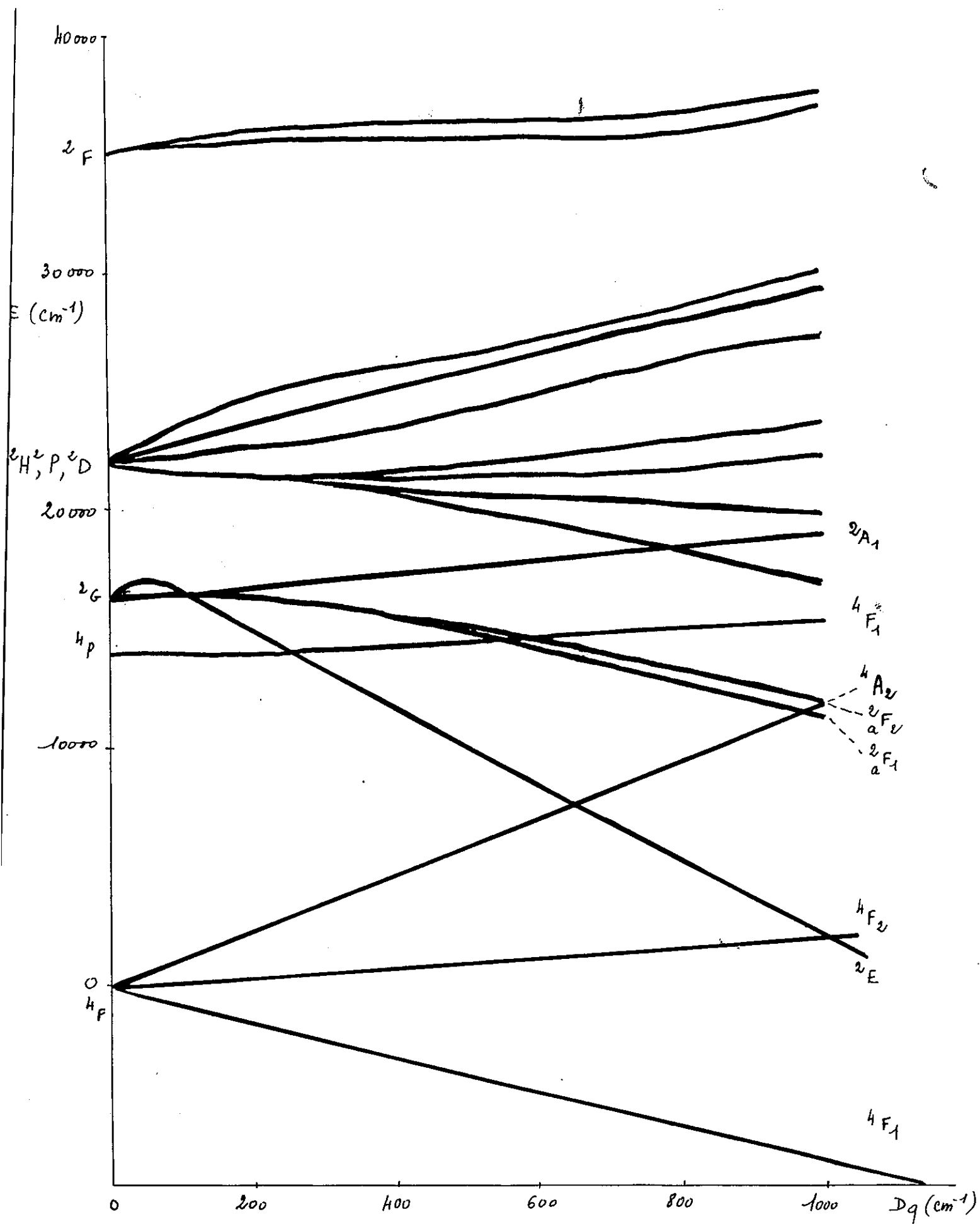


Fig.28 - Niveaux excités de  $\text{Co}^{2+}$  dans un champ cubique - d'après Low, 1958

TABLEAU III - Niveaux d'énergie de  $\text{Co}^{2+}$  dans un champ cubique

$4_F$	$4_{F_1}$	$d \varepsilon^5 d\gamma^2$	$- 8Dq - 12B$
	$4_{F_2}$	$d \varepsilon^4 d\gamma^3$	$2Dq - 15B$
	$4_{A_2}$	$d \varepsilon^3 d\gamma^4$	$12Dq - 15B$
$4_P$	$4_{F_1}$	$d \varepsilon^4 d\gamma^3$	$2Dq - 3B$
$2_G$	$2_{A_1}$	$d \varepsilon^4 d\gamma^3$	$2Dq - 11B + 3C$
	$2_E$	$d \varepsilon^6 d\gamma$	$-18Dq - 8B + 4C$
	$a^2_{F_1}$	$d \varepsilon^5 d\gamma^2$	$- 8Dq - 6B + 3C$
	$a^2_{F_2}$	$d \varepsilon^5 d\gamma^2$	$- 8Dq - 2B + 3C$
$2_H, 2_P$	$b^2_{F_1}$	$d \varepsilon^5 d\gamma^2$	$- 8Dq - 2B + 3C$
$2_D, 2_F$	$b^2_{F_2}$	$d \varepsilon^5 d\gamma^2$	$- 8Dq + 6B + 5C$
	$a^2_{F_1}$	$d \varepsilon^4 d\gamma^3$	$2Dq - 6B + 3C$
	$b^2_{F_1}$	$d \varepsilon^4 d\gamma^3$	$2Dq + 3C$
	$a^2_{F_2}$	$d \varepsilon^4 d\gamma^3$	$2Dq - 6B + 3C$
	$b^2_{F_2}$	$d \varepsilon^4 d\gamma^3$	$2Dq + 4B + 3C$

La figure 30 représente de plus des niveaux dont les énergies sont solutions de déterminants du quatrième et cinquième ordre. Le calcul numérique de Pappalardo (1959) comporte les valeurs suivantes des paramètres :

.../... ..

$$B = 770 \text{ cm}^{-1} \quad C = 4,6 B \quad (\text{Tanabe, Sugano, 1954})$$

$$Dq = 910 \text{ cm}^{-1}$$

IV.2.2. - Décomposition du niveau fondamental  $^4F_1$  dans un champ non cubique

Sous l'influence de la partie non cubique du champ cristallin et du couplage spin-orbite, le triplet de base est séparé en trois composantes, dont les dégénérescences de spin sont 2, 4 et 6 en partant du niveau le plus bas (fig.27). Les positions de ces sous-niveaux sont, en prenant comme zéro la position du triplet  $^4F_1$  :

$$m = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2} \quad ; \quad \pm \frac{5}{2} \quad : \quad - \frac{9}{4} \lambda$$

$$m = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2} \quad : \quad \frac{6}{4} \lambda$$

$$m = \pm \frac{1}{2} \quad : \quad \frac{15}{4} \lambda$$

avec  $\lambda = -178 \text{ cm}^{-1}$  (constante de couplage spin-orbite) (Low, 1960).

Les séparations de ces composantes sont donc de l'ordre de 600 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ . A température ordinaire et à basse température, seul le niveau de base, correspondant à  $m = \pm \frac{1}{2}$ , est peuplé.

On n'observe aucune transition de résonance paramagnétique entre ces composantes. Seul le doublet de base peut être étudié par cette méthode. Le spin effectif du niveau de base sera donc pris égal à  $I/2$ .

IV.2.3. - Spectre d'absorption

Le spectre d'absorption de  $\text{Co Cl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$  a été étudié par Pappalardo (1959) à 90° K, 78° K et 20° K sur un monocristal, et par Ferguson (1960) à 78°K sur un monocristal taillé parallèlement au plan de clivage, et en lumière polarisée.

Leurs résultats sont consignés dans le tableau suivant :

.../...  
.../...

TABLEAU IV -

SPECTRE D'ABSORPTION DE Co Cl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O

Bande	Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> ) d'après :				larg. 20°K	Intens. 20°K	
	Papparlado 20°K (fig.29)	Papparlado 78°K	Ferguson 78°K (± 20 cm <sup>-1</sup> )	Papparlado			
A <sub>1</sub>	18 370	18 420				0,9	
A <sub>2</sub>	18 900	18 860				1	
B <sub>0</sub>		19 830	19 850 20 030				
B <sub>1</sub>	20 175 (épaule 20 215)	20 170	20 120 (a pol.) 20 130 (b pol.)	65		0,4	
B <sub>2</sub>	20 260	20 250	20 230 (a pol.) 20 250 (b pol.)	70		1	
C <sub>1</sub>	20 420	20 405	20 410	100			
C <sub>2</sub>	20 620	?	20 580				
C <sub>3</sub>	20 880	20 815	20 850	300			
E	{ 21 525 21 710 21 960 222 150 23 420 23 590 23 890 24 150 24 785	de 21 400 .....					
		à 24 400					
		24 840		80			
		25 000	25 030				
		25 440	25 420				
		F	26 300				

*densité optique*

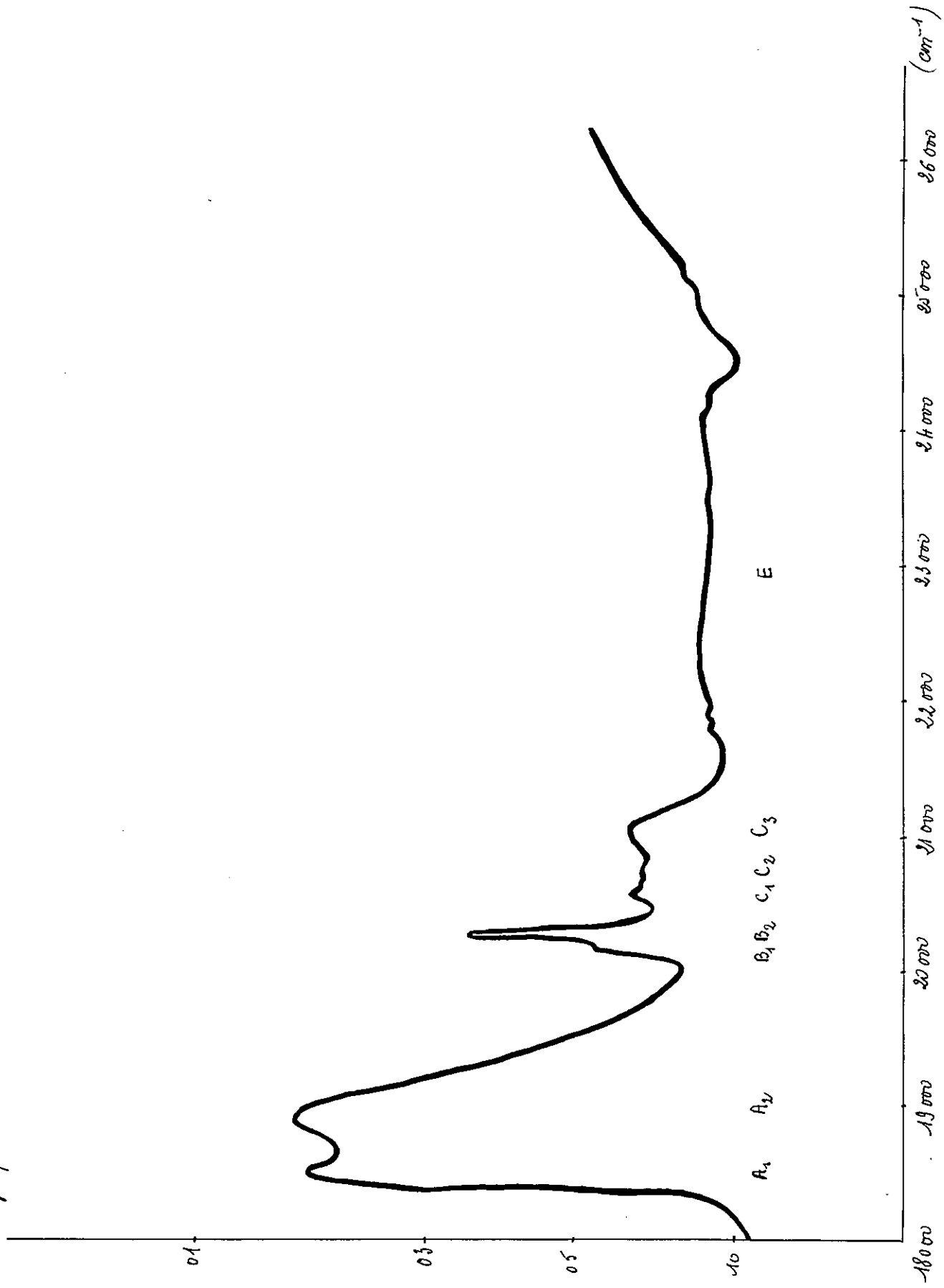


Fig.29 - Spectre d'absorption de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (d'après Pappalardo, 1959) -

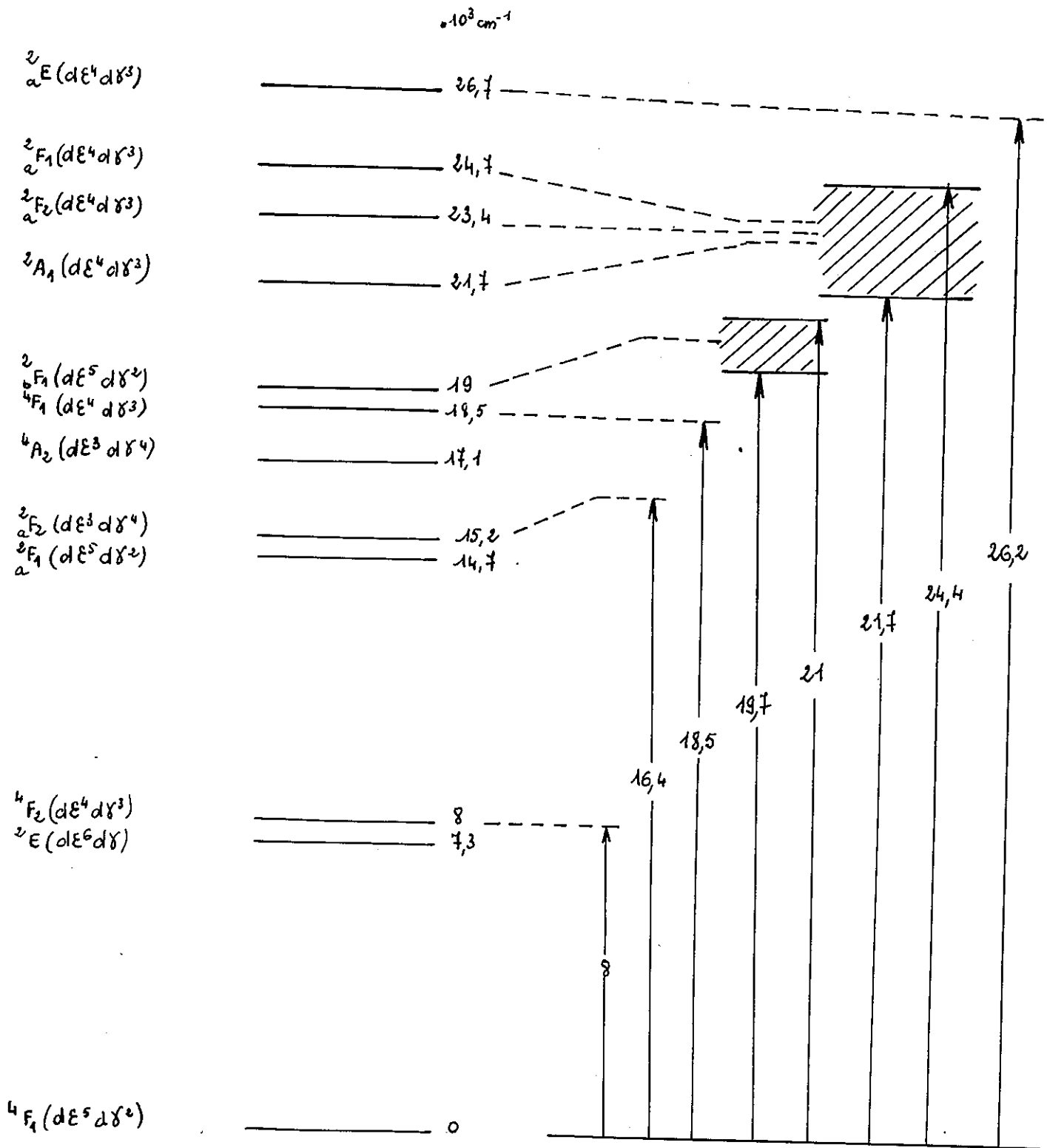


Fig.30 - Interprétation du spectre de  $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  par Pappalardo -1959 -



Le spectre est très anisotrope. Les résultats de Ferguson montrent en particulier que la large bande située à  $22\ 000\ \text{cm}^{-1}$ , lorsque la polarisation est perpendiculaire à l'axe  $b$ , disparaît complètement lorsque la polarisation est parallèle à  $b$ .

L'interprétation de Pappalardo est donnée par la figure 30.

En particulier, les deux auteurs attribuent les raies fines de la région de  $20\ 000\ \text{cm}^{-1}$  à des transitions relatives au niveau  ${}^2F_1 ({}^2P) (d\epsilon^5 d\gamma^2)$ .

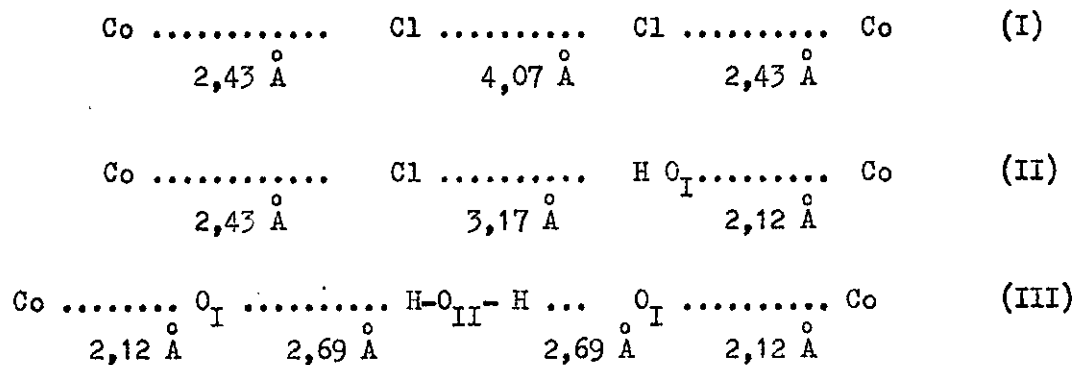
#### IV.3 - Propriétés Antiferromagnétiques de $\text{Co Cl}_2 \cdot 6\ \text{H}_2\text{O}$

##### IV.3.1 - Chaleur spécifique

Les mesures de chaleur spécifique présentées par Robinson et Friedberg (1960) montrent qu'il existe une anomalie du type  $\lambda$  à la température de  $2,29^\circ\ \text{K}$  (Fig.31). Cette température, que nous prendrons comme point de Néel, correspond au point de discontinuité de la courbe.

Cette valeur est relativement grande pour un sel où les ions magnétiques sont aussi dilués (cf. Fig. 1 & 2).

Haseda (1960) suppose que la position des ions  $\text{Cl}^-$  dans l'octaèdre élémentaire facilite le passage de l'interaction d'échange entre les spins des ions magnétiques. Entre deux ions  $\text{Co}^{2+}$  d'un même plan  $(0, 0, 1)$  on pourrait avoir les liaisons :



.../...

$C_p$  (cal/° mole)

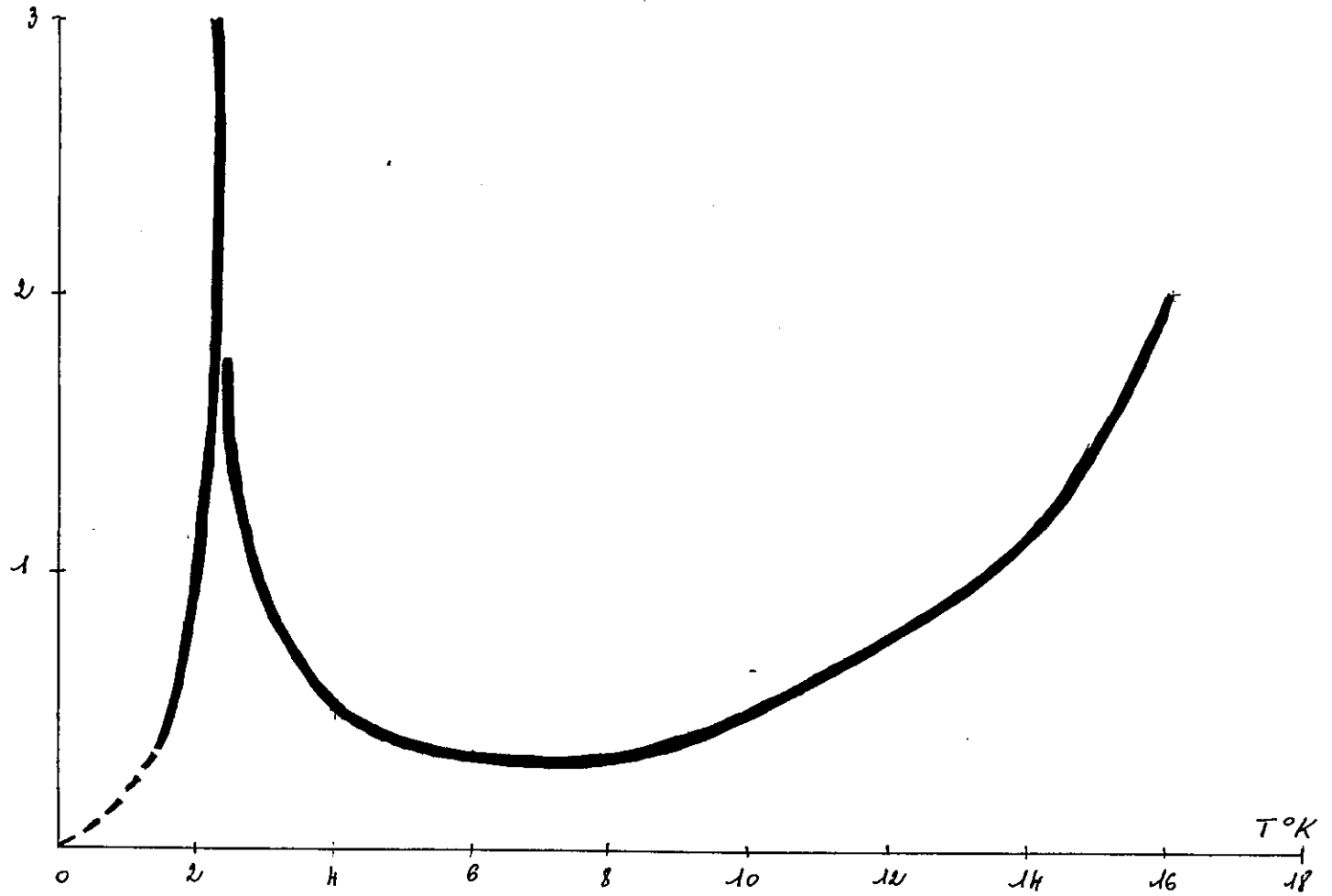


Fig.31 - Chaleur spécifique de  $\text{Co Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (d'après Robinson et Friedberg, 1960)

$S$  (J/° mole)

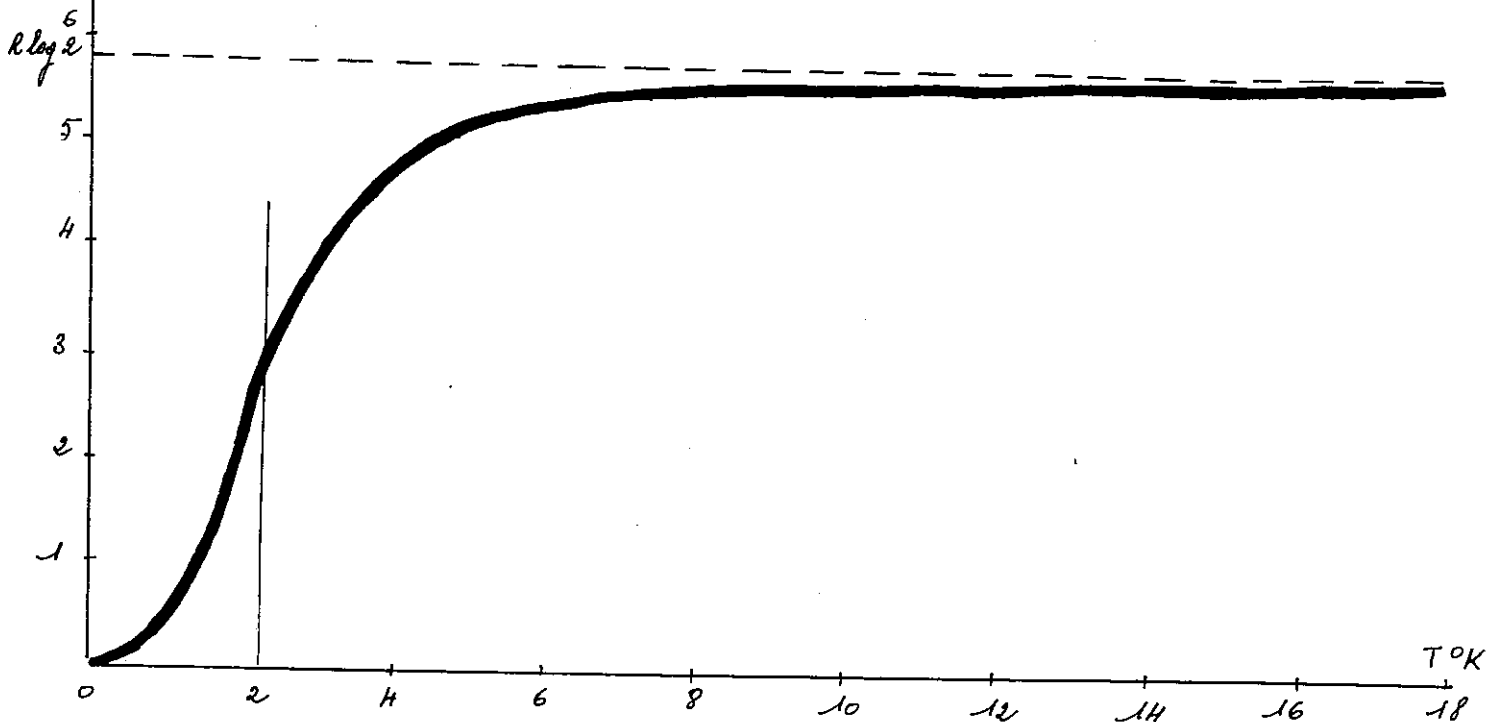
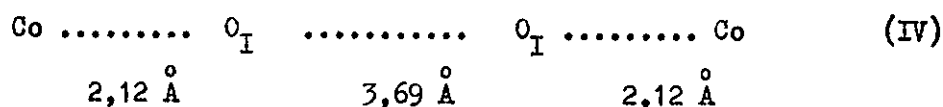


Fig.32 - Variation de l'entropie magnétique en fonction de la température (d'après Robinson et Friedberg, 1960)

Entre deux ions  $\text{Co}^{2+}$  situés dans deux plans  $(0,0,1)$  adjacents, on aurait :



mais l'existence d'un clivage parfait parallèlement à  $(0,0,1)$  semble indiquer que cette dernière sorte de liaison est faible. La plus grande partie de l'interaction viendrait donc des passages (I), (II) et peut-être (III).

La variation d'entropie magnétique entre les états totalement ordonné et totalement désordonné est :

$$\Delta S = \int_0^{\infty} \frac{C_{\text{mag}}}{T} dT ,$$

où  $C_{\text{mag}}$  est la contribution magnétique à la chaleur spécifique.

D'après l'interprétation statistique de l'entropie et le troisième principe de la thermodynamique, ce doit être :

$$\Delta S = R \text{ Log } w_0 ,$$

quel que soit le mécanisme de la transition ;  $w_0 = 2S + 1$  est la dégénérescence du niveau de base,  $S$  étant le spin électronique effectif de l'ion dans l'état fondamental, et  $R$  la constante des gaz parfaits.

On trouve :

$$\Delta S = 5,80 \text{ Joules/mole.degré.}$$

Cette valeur est égale à mieux de 1 % près à

$$R \text{ Log } (2S + 1)$$

$$\text{avec } S = 1/2$$

Cette valeur concorde avec celle que l'on déduit de l'influence du champ cristallin sur les niveaux électroniques. L'octaèdre est déformé et le champ a une symétrie inférieure à la symétrie cubique.

Puisque la constante de Curie s'explique :

$$C = \frac{N \mu^2}{3 k} \quad (\text{cf. \u00e9q.2})$$

ou plus exactement :

$$C = \frac{N g^2 \mu^2 S(S+1)}{3 k}$$

On en d\u00e9duit :

$$g = 5,3 \quad (\text{valeur moyenne})$$

La persistance d'un ordre \u00e0 courte distance au-dessus du point de N\u00e9el est particuli\u00e8rement prononc\u00e9e dans cette substance, puisque la fraction de l'entropie magn\u00e9tique gagn\u00e9e au-dessus du point de N\u00e9el est 0,52, comme le montre la courbe (Fig.32) :

$$S(T) = \int_0^{\infty} \frac{C_{\text{mag}}}{T} dT$$

On peut aussi \u00e9valuer l'\u00e9nergie mise en jeu dans la transition :

$$W = \int_0^{\infty} C_{\text{mag}} dT$$

Si on consid\u00e8re un syst\u00e8me contenant une mole d'ions magn\u00e9tiques de spin  $S$ , coupl\u00e9es par \u00e9change \u00e0  $z$  voisins identiques, dans l'approximation o\u00f9 l'\u00e9tat fondamental antiferromagn\u00e9tique correspond \u00e0 un arrangement antiparall\u00e8le parfait, et en supposant que l'interaction entre deux moments

voisins est de la forme  $A_{jk} S_j S_k$ , on a :

$$W = N z |J| S^2$$

o\u00f9  $|J|$  est la valeur absolue de l'int\u00e9grale d'\u00e9change et  $N$  le nombre d'Avogadro.

Soit encore :

$$\frac{|J| z}{k} = \frac{W}{R S^2}$$

$R = Nk$  : Constante des gaz parfaits.

On trouve dans le cas de  $\text{Co Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  :

$$\frac{|J| z}{k} = 9,8$$

La th\u00e9orie du champ mol\u00e9culaire de Van Vleck pr\u00e9voit :

$$\frac{|J| z}{k} = \frac{3 T_N}{S(S+1)}$$

.../...

ce qui donne dans le cas présent :

$$\frac{|J|z}{k} = 9,2$$

La concordance est assez bonne.

#### IV.3.2 - Susceptibilité magnétique

Les mesures de susceptibilité sur le chlorure de cobalt hexahydraté en poudre exécutées par Haseda et Kanda en 1957 révèlent une anomalie aux environs de 3°K.

Elles ont été suivies de mesures sur des monocristaux par Haseda (1960) et par Flippen et Friedberg (1960) dans différentes orientations par rapport au champ magnétisant (Fig.33).

On remarque une anisotropie de la susceptibilité au-dessus du point de Néel.

On désignera par  $a'$  un axe perpendiculaire aux axes  $b$  et  $c$ , donc voisin de la direction de l'axe des ions  $Cl^-$  dans l'octaèdre. La susceptibilité  $\chi_{a'}$ , lorsque le champ est dirigé selon l'axe  $a'$ , est nettement inférieure à  $\chi_b$  et  $\chi_c$ , ces deux dernières étant sensiblement égales.

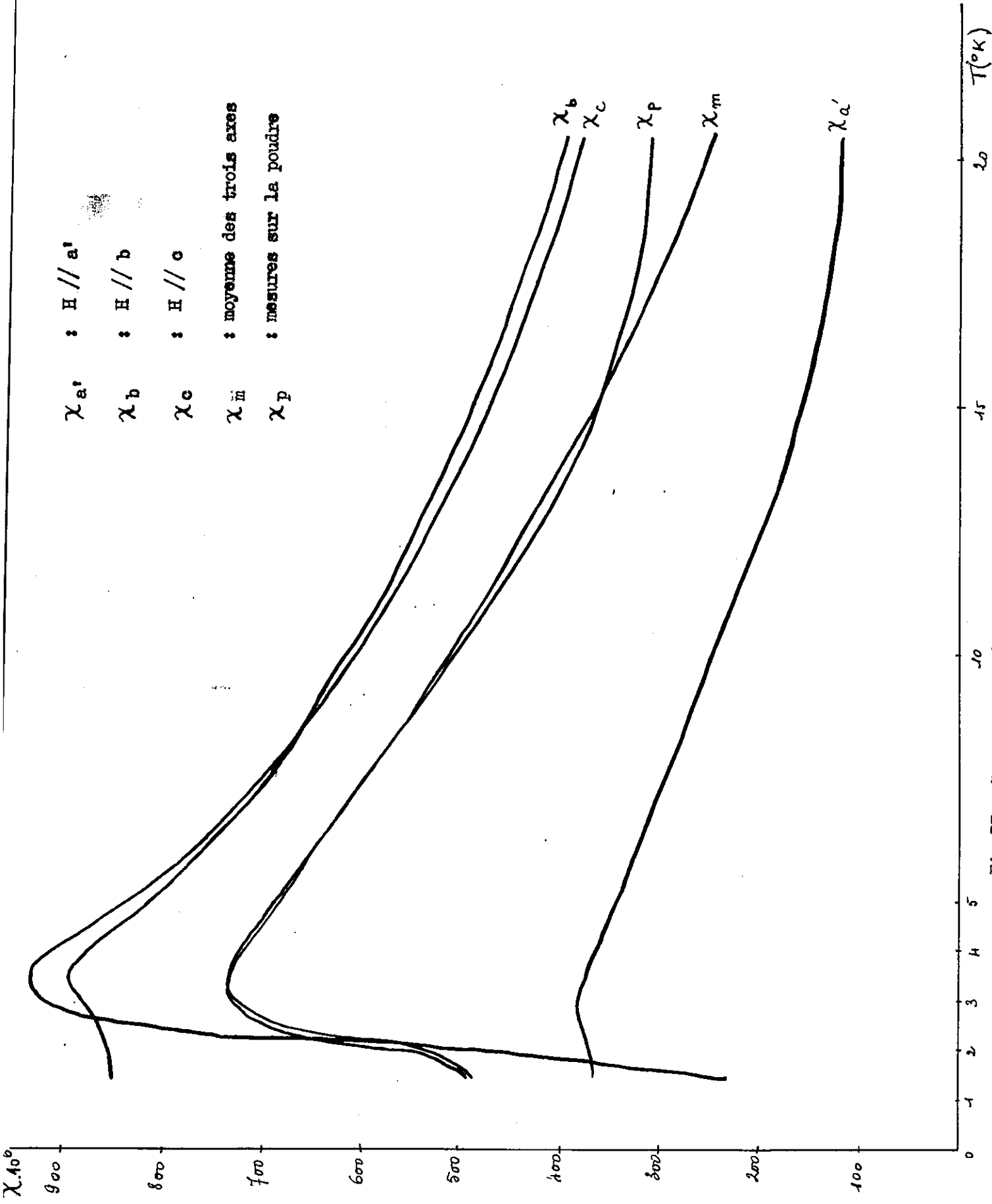
Les valeurs correspondantes de  $g$ , calculées en utilisant la loi de Curie - Weiss avec  $\theta = 3,3^\circ K$ , sont les suivantes :

$$\begin{aligned} g_{a'} &= 2,9 \\ g_b &= 4,9 \\ g_c &= 4,9 \end{aligned}$$

La précision de ces valeurs est limitée par le fait que le domaine de validité de la loi de Curie - Weiss est petit, de 20°K à 4°K environ.

Le maximum de la courbe se situe, selon l'orientation, entre 3 et 3,5°K, donc légèrement au-dessus du point de Néel. Ce décalage est dû à la persistance d'un ordre à courte distance, au-dessus du point de Néel.

.../...



$\chi_{a'}$  : H // a'  
 $\chi_b$  : H // b  
 $\chi_c$  : H // c  
 $\chi_m$  : moyenne des trois axes  
 $\chi_p$  : mesures sur le poudre

Fig. 33 \* Susceptibilité magnétique de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (d'après Haseda, 1960)

En dessous du point de Néel,  $\chi_a$  et  $\chi_b$  restent sensiblement constants, tandis que  $\chi_c$  décroît très vite, quand on abaisse la température.

La direction d'antiferromagnétisme est donc l'axe c (cf. § III.2.1), qui est presque dans le plan des molécules d'eau de l'octaèdre, selon une médiane du "carré".

La figure 36 montre la variation de  $\alpha = 1 - \frac{\chi_{//}}{\chi_{\perp}} = 1 - \frac{\chi_c}{\chi_b}$ , en fonction de la température.

#### IV.3.3. - Résonance antiferromagnétique

Date (1961) a observé avec  $\text{Co Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , par résonance magnétique, de très larges bandes d'absorption à la fréquence de 35 GHz pour une température de 4,2°K.

Les valeurs principales de  $g$ , qu'il en a déduites, sont :

$$g_a = 2,9$$

$$g_b = 5,0$$

$$g_c = 4,0$$

Une différence appréciable se manifeste pour  $g_c$  entre ces valeurs et celles déduites des mesures de susceptibilité de Haseda. Ceci serait dû à la persistance d'un ordre à courte distance, même vers 4°K. La résonance purement antiferromagnétique a été observée en-dessous de 2,1°K. Le champ critique a été trouvé égal à 7,2 K à 1,5°K.

#### IV.3.4 - Résonance magnétique des Protons

Les résultats relatifs à  $\text{Co Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , obtenus par Sugarawa (1959) à 2,08°K peuvent être représentés par des diagrammes caractéristiques d'un corps antiferromagnétique (Fig.34), avec une périodicité spatiale de 360°. (cf. . § III.3.4.).

.../...

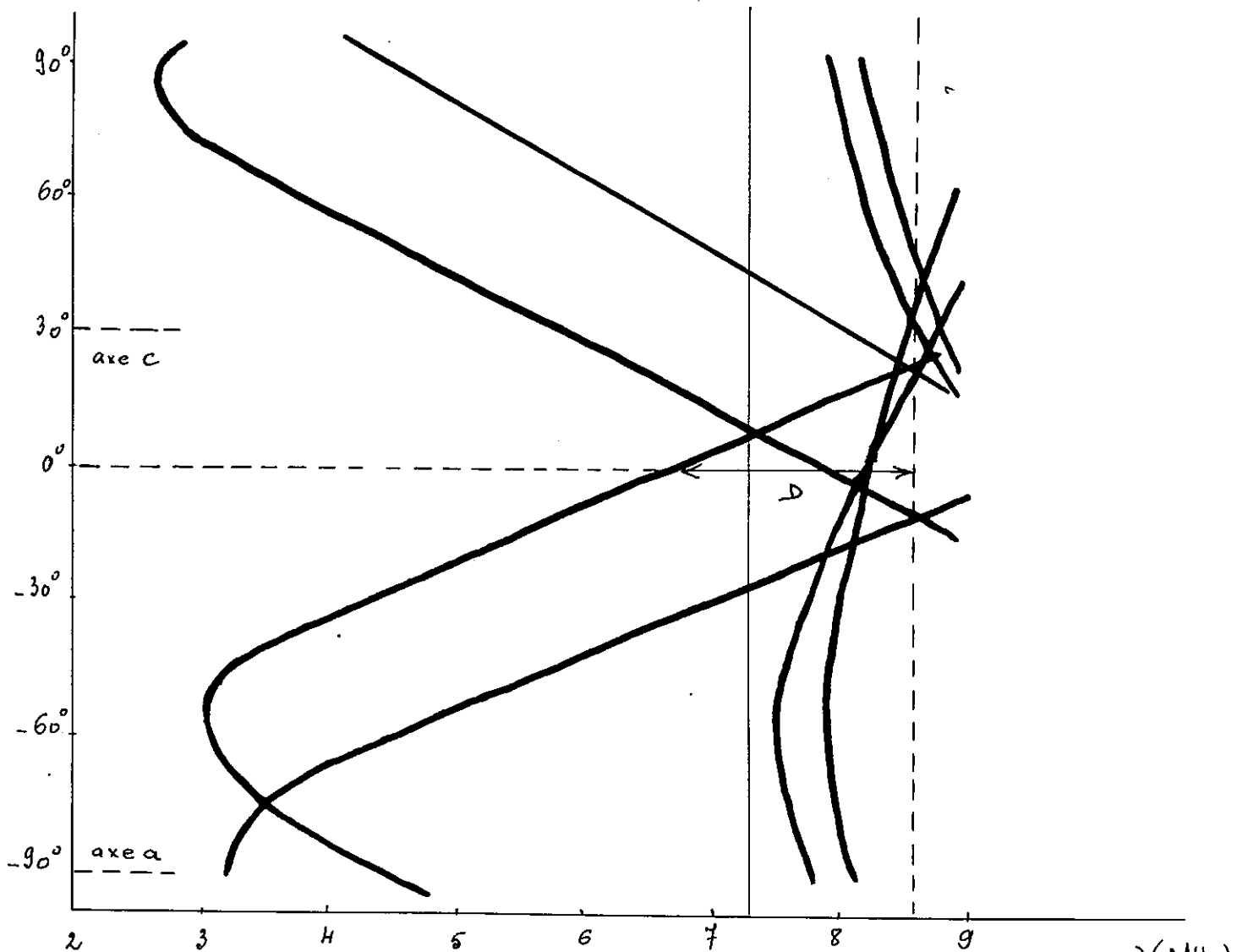


Fig. 34 - Résonance magnétique des protons pour  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (d'après Sugarawa, 1959)

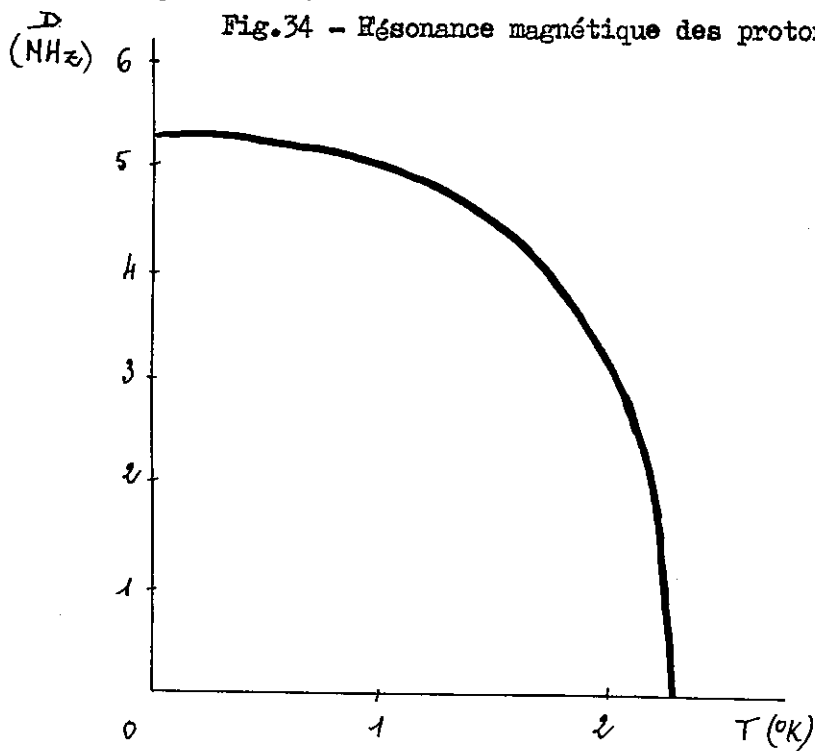


Fig. 35 - Déplacement d'une raie de résonance (Sugarawa, 1959)

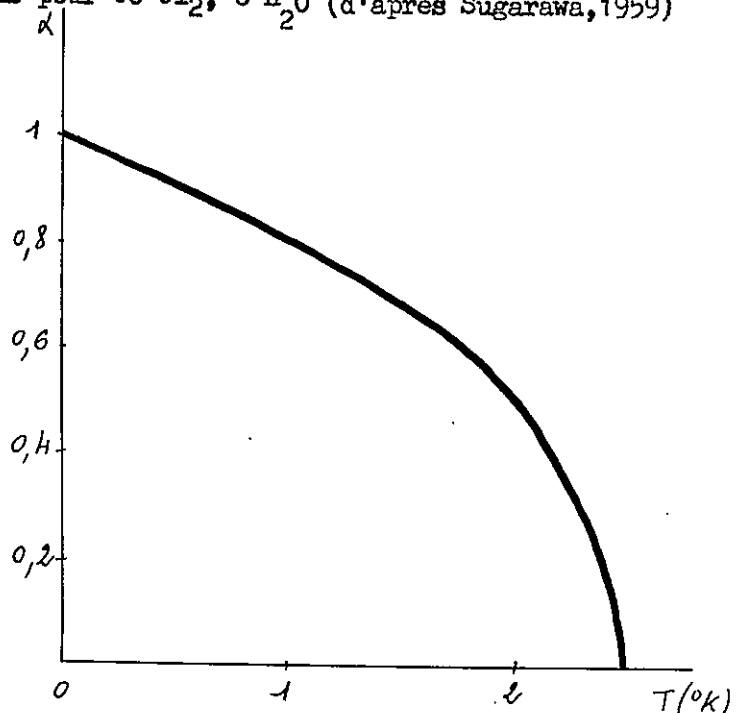


Fig. 36 - Variation de  $\Delta$  en fonction de la température.



Ils suggèrent en outre que la maille contient des protons non équivalents ; certains sont localisés près de l'ion paramagnétique, d'autres loin de lui. Ceci concorde avec la structure décrite par Mizuno (1960).

La variation en fonction de la température du déplacement  $D$  de la fréquence de résonance extrême, quand le champ extérieur est appliqué perpendiculairement à l'axe  $a$  dans le plan  $(a,c)$ , est montrée dans la figure 35.

V - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

V.1 - Cristaux

V.1.1 - Préparation

Les cristaux de  $\text{Co Cl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  ont été préparés par évaporation de solutions aqueuses saturées neutres.

Dans un premier essai, pratiqué à  $14^\circ\text{C}$ , température d'une cave, on a obtenu une croissance en lamelles, parallèles à la face (c). Nous n'avons pas pu obtenir de cristal homogène de taille suffisante, les lamelles se superposant les unes aux autres.

Il a fallu placer les solutions dans une étuve, à environ  $30^\circ\text{C}$ , pour que poussent de gros monocristaux, sans croissance préférentielle parallèlement au plan de clivage.

V.1.2. - Taille des lames cristallines

Nous avons pris dans nos premières expériences une lamelle parallèle au plan de clivage (face c), contenant donc les axes a et b, que nous appellerons C.

Après avoir obtenu un monocristal de  $\text{Co Cl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$ , identifié ses faces, nous avons taillé trois lames (Fig.37 et 38) :

- lame N° 1 : parallèle à la face (a) : plan des axes b et c.  
épaisseur : 1,8 mm
- lame N° 2 : parallèle au plan des axes a et c : nous définirons dans ce plan l'axe a', perpendiculaire à l'axe c, - a, b, c, forment un trièdre trirectangle -  
épaisseur : 1,6 mm
- lame N° 3 : parallèle au plan des axes a' et b.  
épaisseur : 2,1 mm.

V.1.3 - Propriétés optiques des lames

Le cristal de  $\text{Co Cl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$  est biaxe.

D'après Groth (1906), le plan des axes optiques est le plan des axes

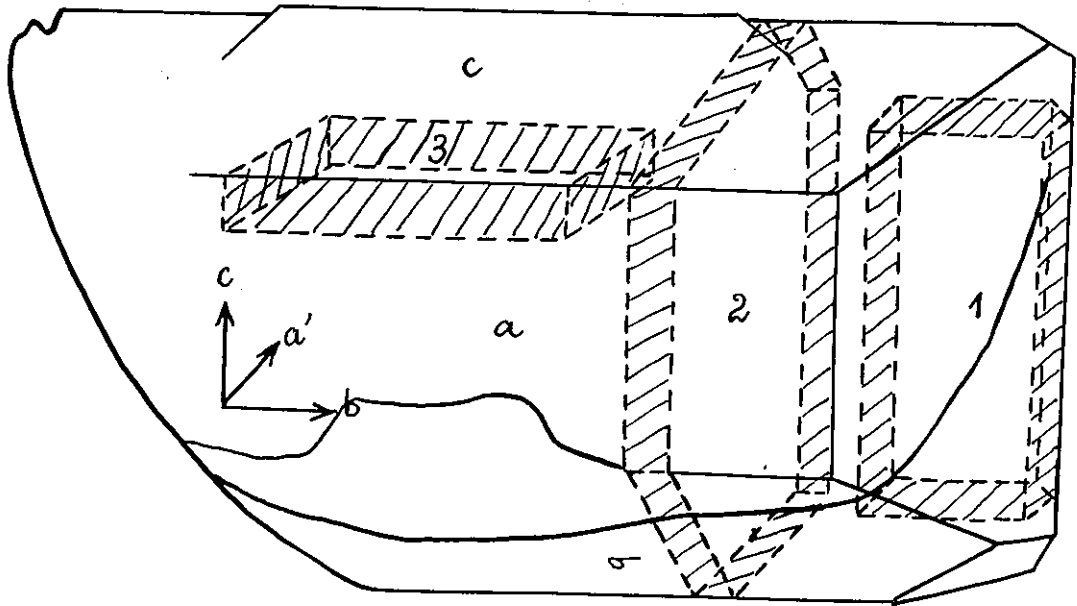
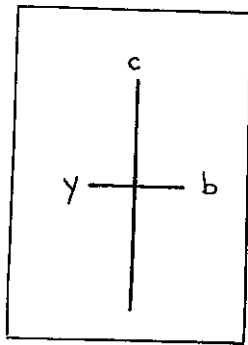
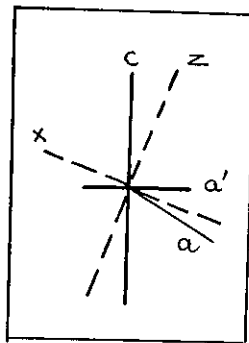


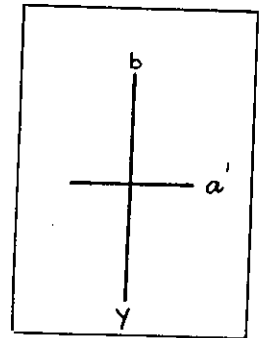
Fig.37 - Cristal de  $\text{Co Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  - Taille des lames -



Lame N° 1



Lame N° 2



Lame N° 3

Fig.38 - Lames cristallines -

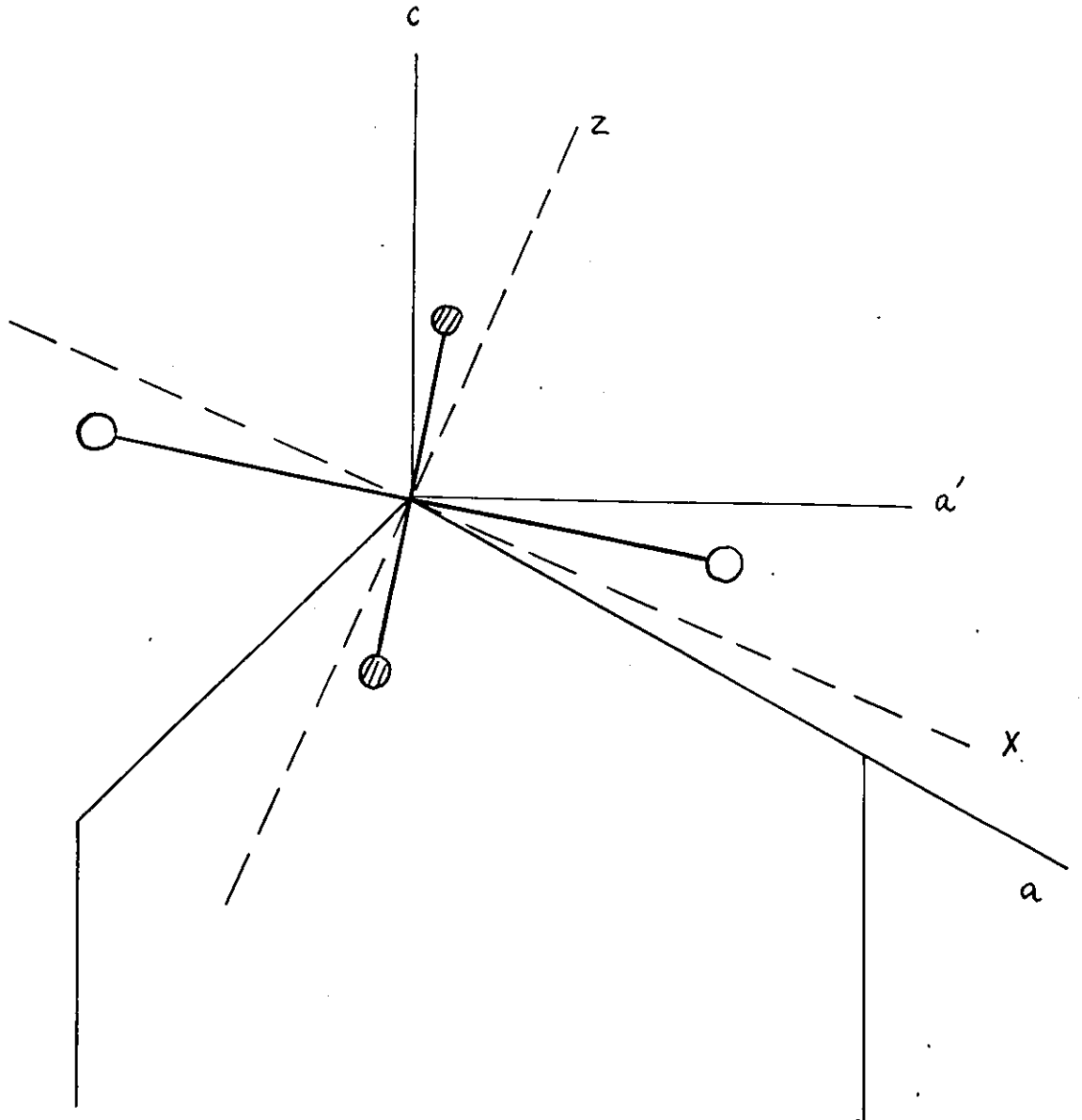


Fig.39 - Plan des axes a et c -

a et c : (0,1,0) , la bissectrice aigue faisant un angle petit avec l'axe a.

Nous trouvons en effet dans le plan d'une lame cristalline parallèle à (0,1,0) une ligne neutre que nous désignerons par X, qui se trouve à environ 8 degrés de l'axe a, dans l'angle obtus (a, c). La direction X est voisine (environ 14°) de la direction de l'axe des ions Cl<sup>-</sup> de l'octaèdre (Fig.39).

Nous appellerons Z la bissectrice obtuse, et Y, parallèle à l'axe b, le troisième axe de symétrie de l'ellipsoïde des indices.

Les lignes neutres ne se déplaçant pas quand on refroidit le cristal jusqu'à 4,2°K.

V.2 - Spectre d'absorption - V.2.1 - Polarisation

Nous avons obtenu le spectre d'absorption en lumière polarisée de ces différentes lames, à différentes températures, comprises entre 1,6°K et 20°K.

On distingue deux spectres nettement différents (Fig.40 et 41) correspondant, l'un à la direction du vecteur champ électrique parallèle à X, l'autre aux directions parallèles à Y et à Z.

Dans la lame N° 1 on obtient des spectres correspondant à :

$$\begin{array}{l} E // b \\ \text{et} \\ E // c \end{array} \quad \text{soit} \quad \begin{array}{l} E_y^2 \\ \approx \frac{3}{4} E_z^2 + \frac{1}{4} E_x^2 \end{array}$$

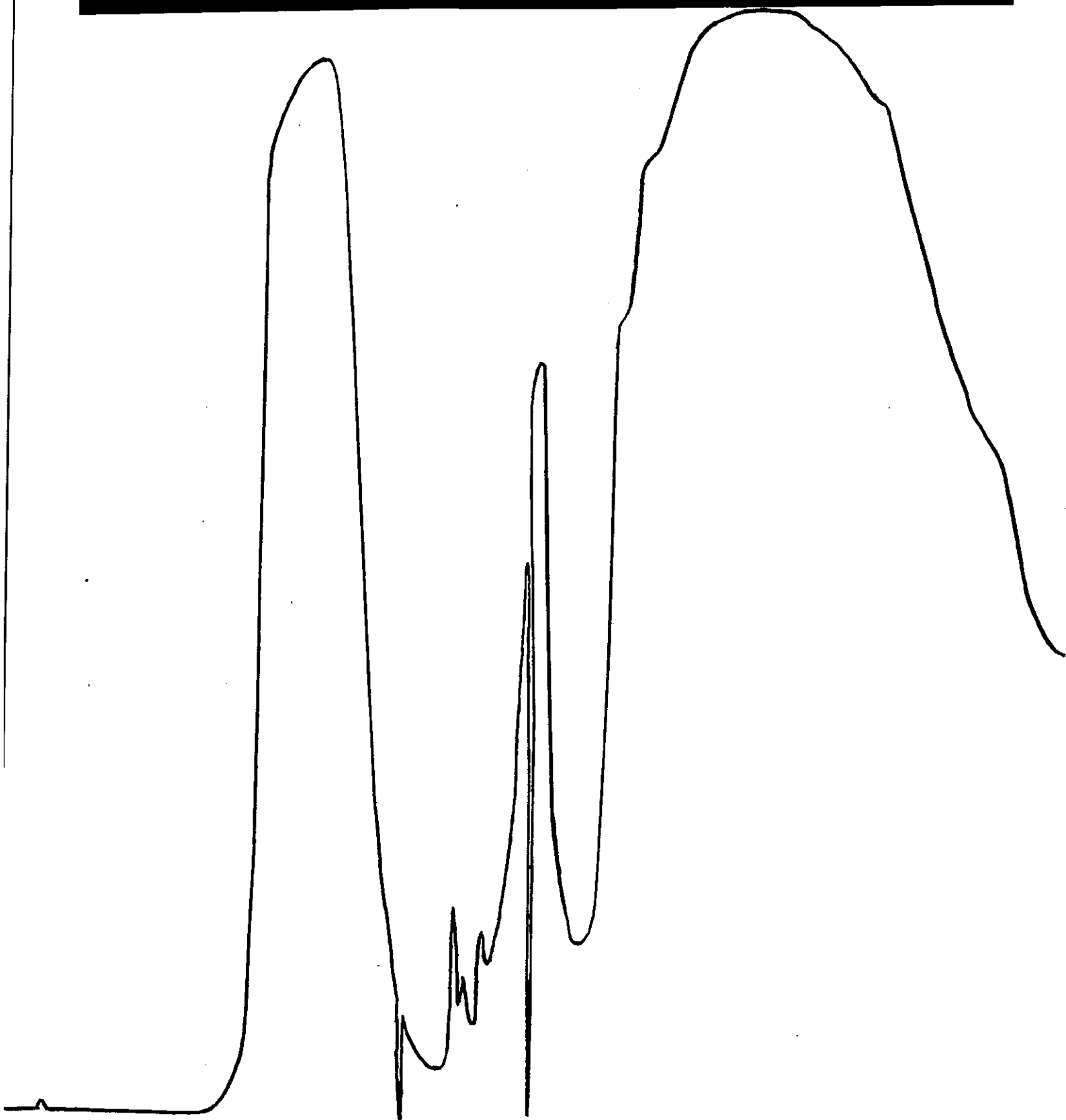
Dans la lame N° 2

$$\begin{array}{l} E // a' \\ E // c \end{array} \quad \begin{array}{l} \approx \frac{3}{4} E_x^2 + \frac{1}{4} E_z^2 \\ \approx \frac{3}{4} E_z^2 + \frac{1}{4} E_x^2 \end{array}$$

Dans la même lame, orientée de façon que la ligne neutre X soit horizontale :

$$\begin{array}{l} E_x^2 \\ E_z^2 \end{array}$$

.../...

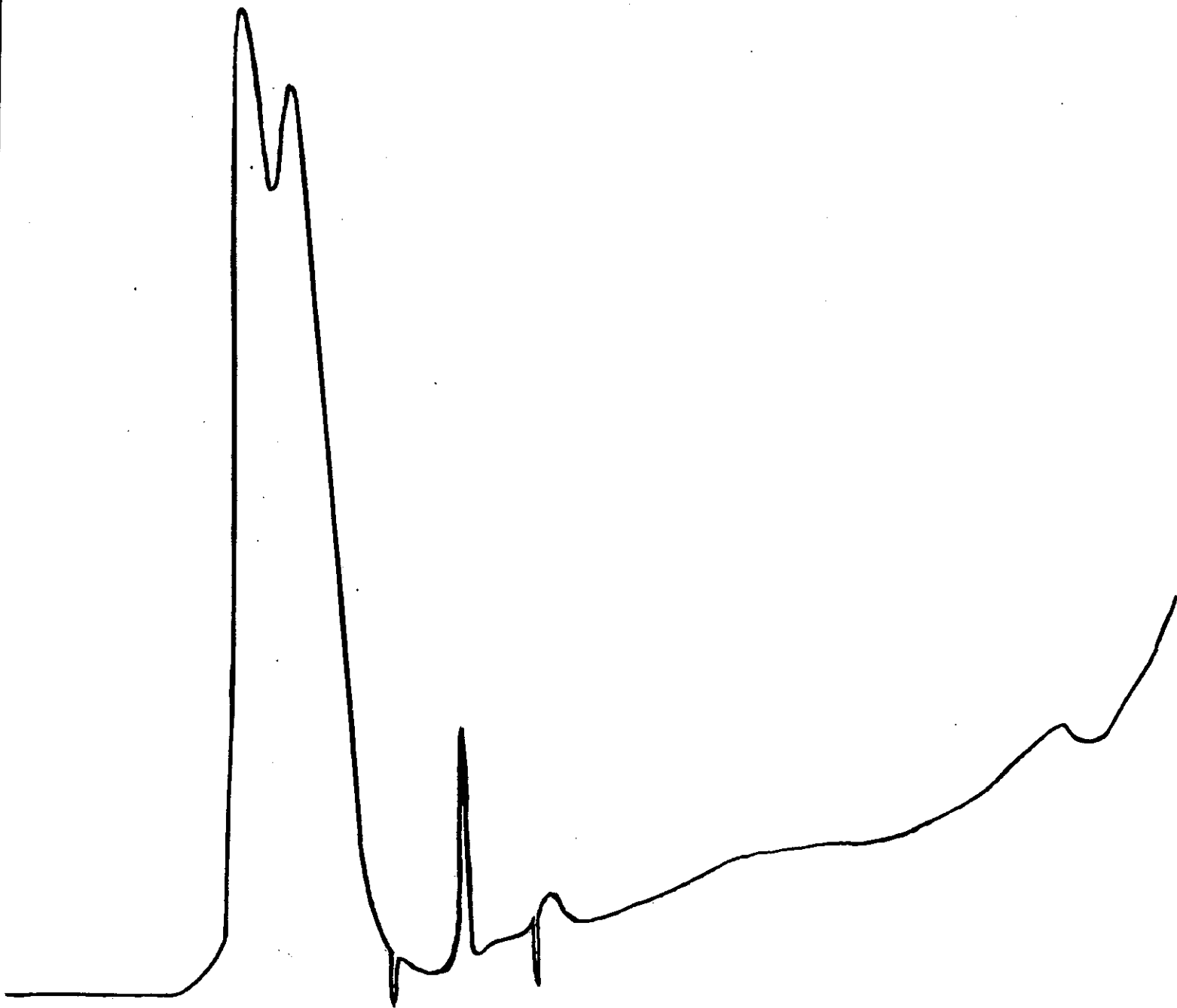
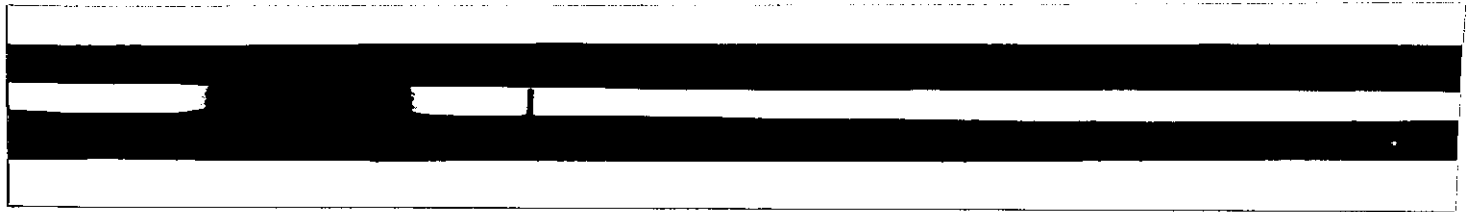


A

B<sub>1</sub> B<sub>2</sub> C<sub>1</sub> C<sub>3</sub>

E

Fig.40 - Spectre d'absorption de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à  $4,2^\circ\text{K}$  (E // X)



A<sub>1</sub> A<sub>2</sub> B<sub>1</sub> B<sub>2</sub> C<sub>1</sub> C<sub>2</sub> C<sub>3</sub> E

Fig.41 - Spectre d'absorption de  $\text{Co Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  à  $4,2^\circ\text{K}$  (E // Y )

Dans la lame N° 3 :

$$E // a'$$

$$\approx \frac{3}{4} E_x^2 + \frac{1}{4} E_z^2$$

$$E // b$$

$$E_y^2$$

Dans la lamelle C parallèle au plan de clivage :

$$E // a$$

$$\# E_x^2$$

$$E // b$$

$$E_y^2$$

Ce sont ces deux derniers spectres que représentent les figures 40 & 41.

### V.2.2 - Régions d'absorption -

Le tableau suivant donne le nombre d'onde central  $\sigma$  des différentes bandes, ainsi qu'une appréciation de leur largeur  $\Delta$  et de leur intensité  $I$  à 4,2°K, pour une lame parallèle au plan de clivage (face c). (Fig.40 & 41).

Les deux faisceaux sont polarisés de façon que dans l'un le vecteur champ électrique soit parallèle à l'axe a ( $E \# E_x$ ), dans l'autre parallèle à l'axe b ( $E_y$ )



TABLEAU V - Régions d'absorption de  $\text{Co Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

RAIE	E // b ( $E_y$ )			E // a ( $E_x$ )		
	$\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	l	I	$\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	l	I
A <sub>1</sub>	18 550	~ 500	1	18 800	~ 900	1
A <sub>2</sub>	18 950	~ 500	0,9			
B <sub>1</sub>	20 060	} ~ 50	0,05	20 175	} ~ 70	0,2
	20 215 (épaule)					
B <sub>2</sub>	20 265		0,25	20 250		0,1
C <sub>1</sub>	20 430	} ~ 70	0,01	20 435		0,15
C <sub>2</sub>	20 640		0,01			
C <sub>3</sub>	20 970	~ 250	0,03	20 925	~ 300	0,75
E				~ 22 000	7000	1

L'incertitude est de  $10 \text{ cm}^{-1}$  pour les bandes les plus fines.

V.3 - Mesure de déplacement antiferromagnétique

V.3.1 - Choix d'une raie -

Nous avons donc quatre raies fines : B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> dans le spectre  $E_x$  et B<sub>2</sub> dans le spectre  $E_y$  (ou  $E_z$ ).

Nous avons choisi pour nos mesures la raie B<sub>2</sub> dans  $E_y$  et  $E_z$  qui est relativement plus fine, plus intense et plus isolée que les autres.

Sa largeur est 35 à 40  $\text{cm}^{-1}$  (Fig.42).

.../...

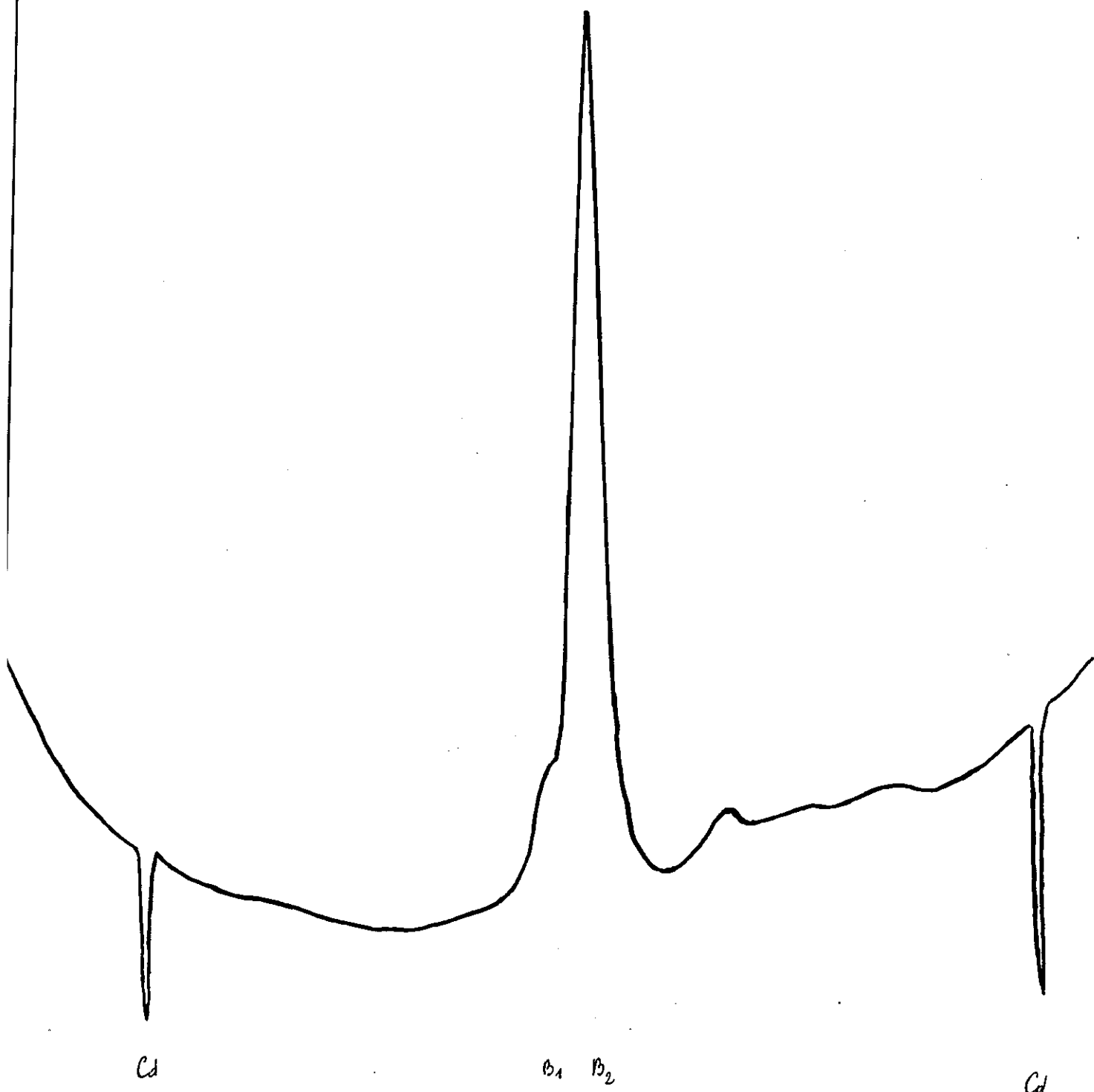


Fig.42 - Bande  $B_2$  , dans le spectre  $E_y$  -

V.3.2. - Spectres de référence -

La bande étant assez large, il nous fallait pouvoir déceler un déplacement de l'ordre du  $\text{cm}^{-1}$ . Nous avons donc fait nos mesures sur des enregistrements agrandis de la région où se situe la raie  $B_2$ , obtenus au microphotomètre. Le spectre de référence devait, pour améliorer la précision, être impressionné sur le spectre du cristal lui-même. Il devait donc comporter des raies encadrant bien la raie  $B_2$ , mais ne se superposant pas à elle. Le spectre du fer est beaucoup trop fâcheux. Les spectres du cadmium et de l'hélium pouvaient convenir.

Les raies de l'hélium prises pour repères sont les raies  $19\,341,9\text{ cm}^{-1}$  et  $20\,317,4\text{ cm}^{-1}$ . Mais une raie faible, qu'il est difficile d'éviter, se superpose à la raie  $B_2$  très près de son sommet.

Nous avons donc pris, dans la plupart de nos mesures, les raies  $19\,662,5\text{ cm}^{-1}$  et  $20\,833,7\text{ cm}^{-1}$  du cadmium comme repères.

La distance de ces deux raies étant assez grande, et la dispersion du spectrographe n'étant pas exactement linéaire dans une échelle de nombre d'ondes, nous avons dû procéder à un étalonnage.

Une courbe de dispersion a été établie entre ces deux raies, en utilisant les spectres du cadmium, de l'hélium et du fer (Fig.43).

Fig. 43 - Etalonnage du spectrographe -

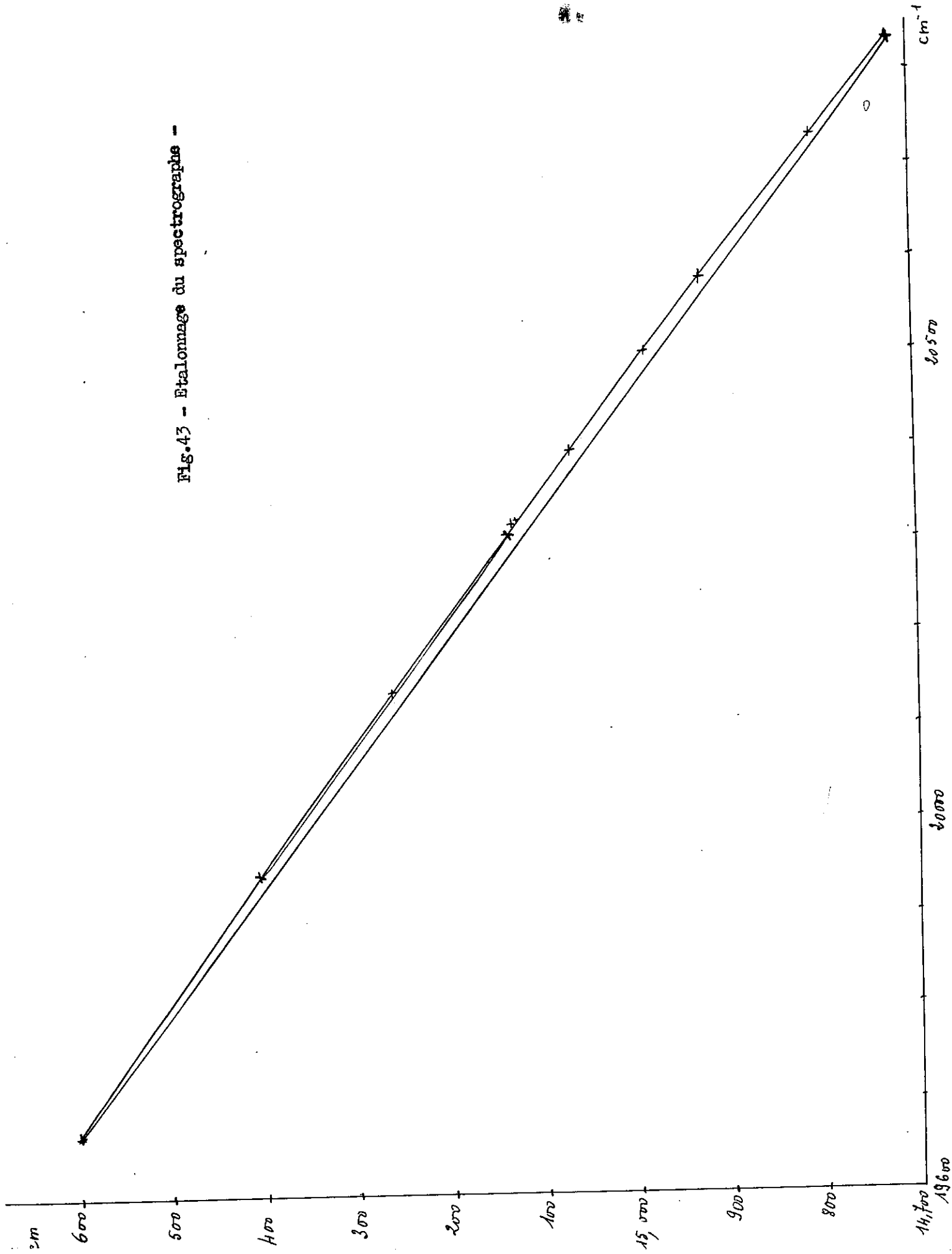


TABLEAU VI - Etalonnage du spectrographe -

Lumière	$\lambda$ (Å)	Raie	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	Mesures (cm)
Cd	5085,82		19 662,5	15,600
He	5015,675		19 941,9	,406
Fe	4966,10		20 136,5	,261
Fe	4924,78		20 305,2	,136
He	4921,93		20 317,4	,128
Fe	4920,52		20 323,1	,125
Fe	4903,33		20 394,3	,069
Fe	4878,23		20 499,06	14,989
Fe	4859,76		20 576,9	,930
Fe	4823,52		20 731,6	,811
Cd	4799,92		20 833,7	,730

Le calcul par interpolation linéaire entre les deux raies du cadmium du nombre d'ondes de la raie Fe 20 305,2 cm<sup>-1</sup>, donne : 20 287 cm<sup>-1</sup>, soit une erreur systématique de 18,2 cm<sup>-1</sup>, qu'il est nécessaire de corriger.

Par contre, l'erreur commise en supposant une dispersion linéaire entre les deux raies de l'hélium est inférieure à 1 cm<sup>-1</sup>.

### V.3.3 - Mesures -

La position du sommet de la raie B<sub>2</sub> dans E<sub>Y</sub> et E<sub>Z</sub> a été déterminée à différentes températures comprises entre 1,6 et 20° K.

La valeur absolue du nombre d'ondes central de la bande est sujette à la correction indiquée ci-dessus et l'incertitude sur cette valeur est de l'ordre de 5 cm<sup>-1</sup>.

Cependant la précision des mesures de déplacements est bien meilleure, car l'erreur systématique due à l'étalonnage n'intervient plus. On est seulement limité par le grain de la plaque, et l'erreur de lecture de la position du sommet sur l'enregistrement.

L'erreur maximale sera prise égale à 0,5 cm<sup>-1</sup>.  
Les résultats de ces mesures sont donnés par le tableau VII et la figure 44.

.../...

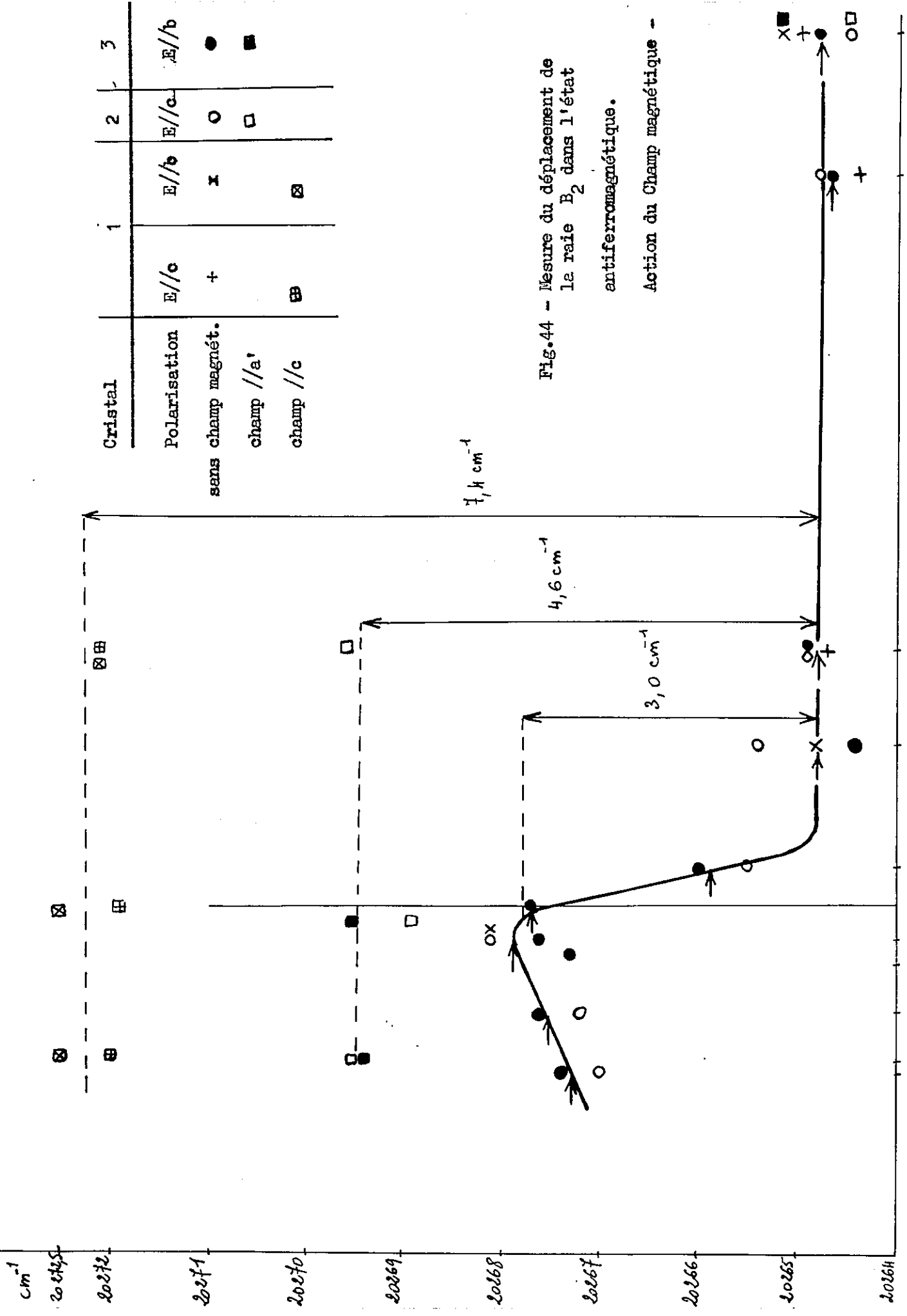


Fig.44 - Mesure du déplacement de la raie B<sub>2</sub> dans l'état antiferromagnétique.

Action du Champ magnétique -

TABLEAU VII - Déplacement de la raie B<sub>2</sub>

T (°K)	1 : E//c	1 : E//b	2 : E//c	3 : E//b
	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )
20	20 265,0	30,6	20 265,2	20 264,5
14	20 264,4	31,2		20 264,8
4,2	20 264,7			20 264,9
3,3			20 264,8	32
2,5				20 265,4
2,3				20 265,5
2,1			20 268,1	39
2				20 268,1
1,8				20 267,2
1,55				20 267,0

V.4 - Action d'un champ magnétique -

Nous avons soumis les différentes lames à l'action d'un champ magnétique de 36 k $\Phi$ .

Dans le cristal 1, le champ était parallèle à l'axe c, dans les cristaux 2 et 3, il était parallèle à l'axe a'.

Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau ci-dessous et sur la figure 44.

.../...

TABLEAU VIII -

T (° K)	H // c		H // a'			
	1 E//c	1 E//b	2 E//c		3 E//b	
	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )
20			20 264,5	43,5	20 265,2	48,2
4,2	20 272,1	20 272,1	20 269,6	43,0		
2,2	20 271,9	20 272,5	20 268,9	37,5	20 269,5	38,3
1,6	20 272	20 272,5	20 269,5	39,8	20 269,4	39,3



## VI - DISCUSSION -

### VI - Spectres -

Le spectre de  $\text{Ce Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  présente donc deux bandes larges et intenses, l'une vers  $18\,800 \text{ cm}^{-1}$ , l'autre vers  $22\,000 \text{ cm}^{-1}$ , et d'autres bandes plus fines, entre  $19\,800$  et  $21\,000 \text{ cm}^{-1}$ .

Ferguson (1960) a observé une certaine modification du spectre dans la région des bandes fines, lorsqu'on refroidit le cristal. A température ordinaire, il y a deux bandes, l'une vers  $20\,000 \text{ cm}^{-1}$ , assez large ( $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ ) et intense, l'autre vers  $20\,900 \text{ cm}^{-1}$  un peu moins large et nettement moins intense (Fig.45a). A  $78^\circ\text{K}$ , les intensités de ces deux bandes deviennent du même ordre de grandeur et la bande  $20\,000 \text{ cm}^{-1}$  comporte une structure (Fig.45b).

Nous avons observé à  $20^\circ\text{K}$  et à  $4,2^\circ\text{K}$ , la disparition complète de la bande  $20\,000 \text{ cm}^{-1}$ ; seules les raies fines constituant sa structure à  $78^\circ\text{K}$  subsistent (raies  $B_1, B_2, C_1, C_2$ ). La bande située vers  $20\,900 \text{ cm}^{-1}$ , que nous identifierons à  $C_3$ , devient alors très intense (fig.45c). Le phénomène observé par Ferguson jusqu'à  $78^\circ\text{K}$  se poursuit donc à plus basse température.

D'après Ferguson, les raies de la région de  $20\,000 \text{ cm}^{-1}$  correspondraient à des transitions provenant de niveaux de base excités par vibration.

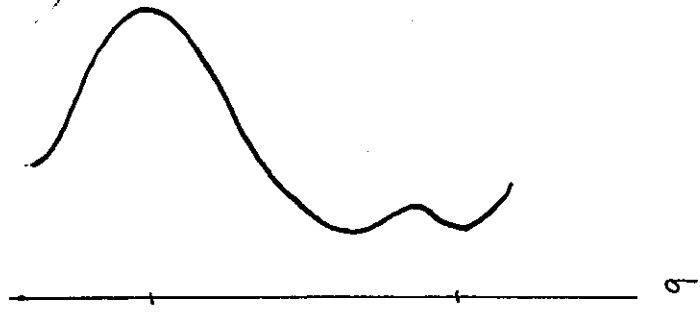
Le niveau excité correspondant serait, d'après Pappalardo (1959) et Ferguson (1960) un niveau  $^2F_1 (2_P)$ , ayant la même configuration orbitale  $d \varepsilon^5 d \gamma^2$  que le niveau fondamental  $^4F_1 (4_F)$ .

La polarisation est dipolaire électrique puisque pour une même orientation du champ électrique par rapport aux axes du cristal, dans différentes lames, on trouve des spectres identiques.

Le spectre est très anisotrope ; on a deux spectres très différents, l'un

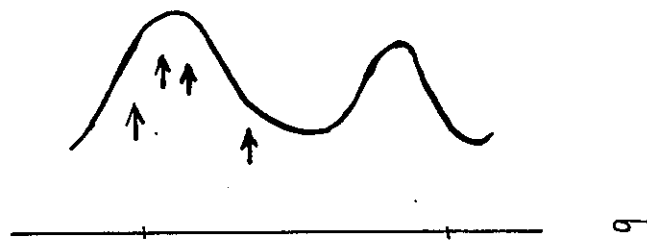
.../...

45a



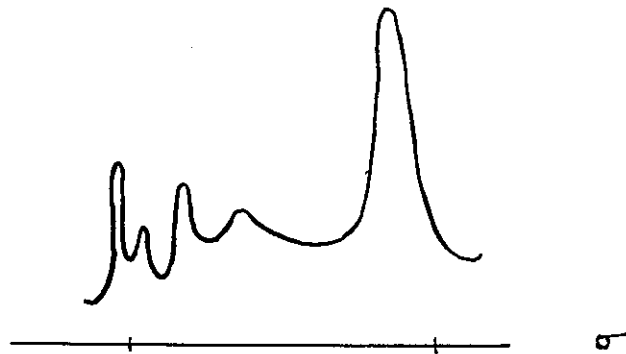
300°K

45b



78°K

45c



4,2°K

Fig.45 - Modification du spectre de  $\text{Co Cl}_2, 6 \text{ H}_2\text{O}$  par refroidissement -

correspondant à  $E_X$ , l'autre à  $E_Y$  et à  $E_Z$ . En particulier la large bande située à  $22\ 000\text{ cm}^{-1}$  et la bande  $C_3$  sont polarisées parallèlement à X.

La direction X est voisine de celle de l'axe de l'octaèdre élémentaire, joignant les ions  $\text{Cl}^-$ . C'est cette direction qui se distingue des autres. Y et Z sont sensiblement les directions des médianes du "carré" des molécules d'eau ; et les spectres  $E_Y$  et  $E_X$  sont identiques. La partie non cubique du champ cristallin a donc une symétrie quadratique prédominante, et le cristal est pratiquement uniaxe du point de vue optique, l'axe étant X.

#### VI.2 - Action du champ magnétique -

Un champ magnétique de  $36\text{ k}\Phi$  a été appliqué parallèlement aux axes  $a'$  et  $c$  du cristal.

A  $20^\circ\text{K}$ , la raie  $B_2$  est élargie, mais n'est pas déplacée. A  $4,2^\circ\text{K}$  et en-dessous elle est déplacée, sa largeur étant sensiblement la même qu'en l'absence de champ (Fig.44).

Ce déplacement est vers les nombres d'ondes plus grands :

$$\begin{array}{ll} 4,6\text{ cm}^{-1} & \text{pour } H // a' \\ 7,4\text{ cm}^{-1} & \text{pour } H // c \end{array}$$

Le niveau fondamental est un doublet de Kramers, provenant de la décomposition du niveau  $^4F_1$ .

Les résultats de résonance paramagnétiques et des mesures de chaleur spécifique concordent sur ce point.

Le spin effectif (cf. appendice)  $S^{(K)}$ , défini en posant que la multiplicité du niveau est  $2 S^{(K)} + 1$ , vaut  $1/2$ .

Admettons l'hypothèse de Low (1958) et de Abragam et Pryce, selon laquelle le doublet de base correspond au quantum magnétique  $m = \pm 1/2$ , et prenons comme niveau excité le niveau  $^2F_1$  (2 P) conformément à Ferguson (1960) et Pappalardo (1959).

Si le niveau excité est isolé, son quantum magnétique sera

$$m' = m'_s = \pm \frac{1}{2}$$

On aura donc le schéma de transition (fig.46a).

Soient  $2x$  et  $2y$  respectivement les séparations de ces deux doublets, et  $g$  et  $g'$  respectivement leur facteur de séparation spectroscopique (cf. appendice).

On a :

$$2x = g \beta H$$
$$2y = g' \beta H$$

$\beta$  : magnéton de Bohr.

Si  $\sigma_0$  est le nombre d'ondes de la raie en l'absence de champ magnétique, compte tenu des règles de sélection  $\Delta m = 0, \pm 1$ , les composantes de Zeeman ont pour nombres d'ondes :

$$\sigma_0 + x + y = \sigma_0 + \frac{1}{2} (g + g') \beta H$$

$$\sigma_0 + x - y = \sigma_0 + \frac{1}{2} (g - g') \beta H$$

$$\sigma_0 - x + y = \sigma_0 - \frac{1}{2} (g - g') \beta H$$

$$\sigma_0 - x - y = \sigma_0 - \frac{1}{2} (g + g') \beta H$$

Le rapport des populations des sous-niveaux  $m = \pm \frac{1}{2}$  et  $m = -\frac{1}{2}$  du niveau fondamental est donné pour différentes séparations et différentes températures dans le tableau suivant :

.../...

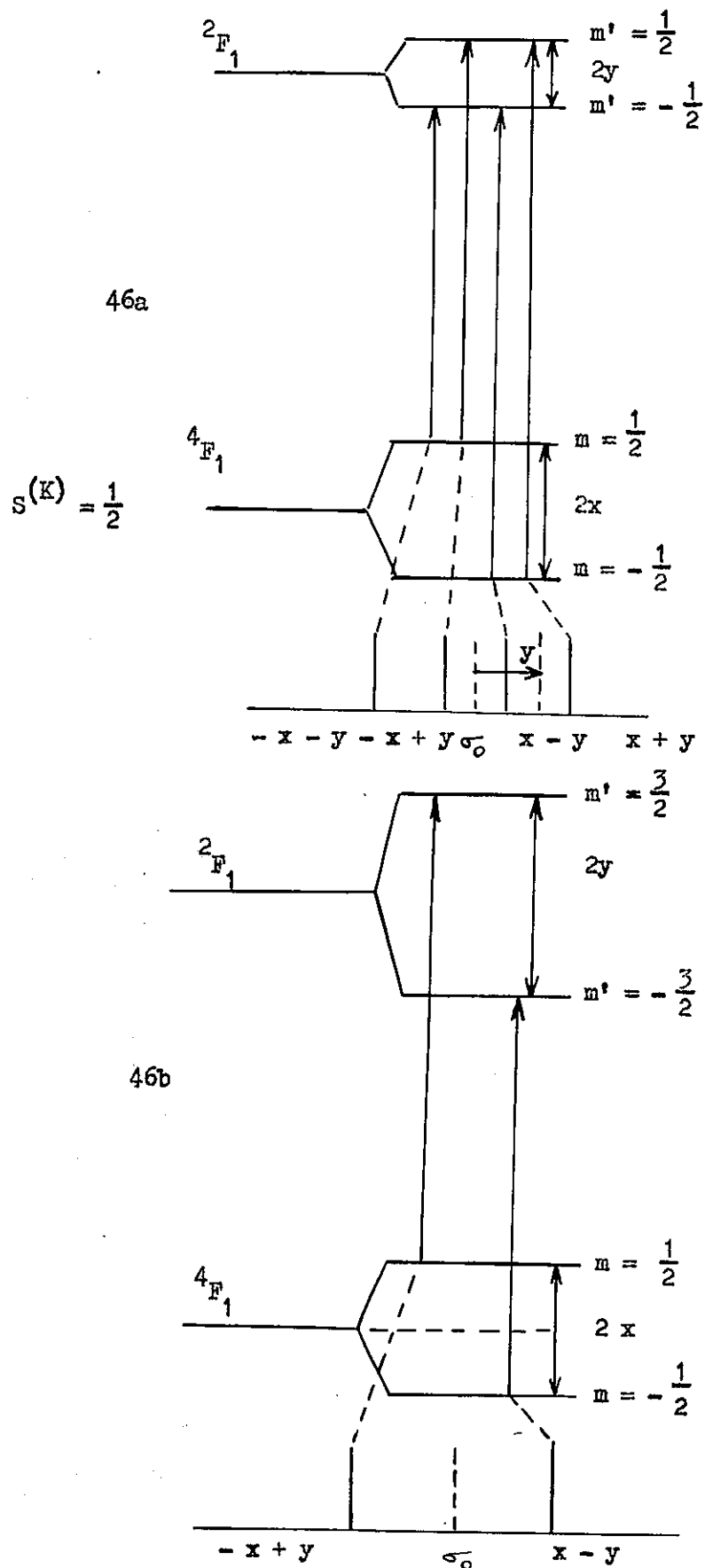


Fig.46 - Schémas de transition possibles entre  $4F_1$  ( $m = \pm \frac{1}{2}$ ) et  $2F_1$

TABLEAU IX - Populations relatives des deux sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental -

$\Delta\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1	2	3	5	10	15
1,6	0,42	0,17	0,07	0,01	0,00	0,000002
2,2	0,53	0,28	0,15	0,04	0,00	0,00007
4,2	0,72	0,51	0,37	0,19	0,035	0,0066
20	0,93	0,87	0,81	0,70	0,50	0,35

On voit qu'à 20°k, les deux sous-niveaux ont des populations du même ordre de grandeur, jusqu'à une séparation de 10  $\text{cm}^{-1}$ .

Toutes les composantes auront des intensités notables.

Dans une raie large, telle que la raie  $B_2$ , on n'observera qu'un élargissement. A 4,2°K, les populations des deux sous-niveaux ne sont pas comparables que jusqu'à une séparation de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Si la séparation est plus grande, seul le niveau le plus bas  $m = -\frac{1}{2}$  est notablement peuplé ; le sommet de la bande correspondra à la moyenne des nombres d'ondes des transitions partant de ce niveau.

Soit :

$$\frac{(\sigma_0 + x + y) + (\sigma_0 + x - y)}{2} = \sigma_0 + x$$

On observera donc un déplacement de la bande égal à :

$$x = \frac{1}{2} g \beta H$$

.../...

Connaissant le champ  $H$ , on peut déduire d'une mesure de  $x$ , une valeur de  $g$  :

- pour  $H = 36 \text{ k}\phi$  et  $x = 7,4 \text{ cm}^{-1}$  ( $H // c$ )

$\beta$  étant  $4,67 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ,

$$g_c = 8,8$$

Les mesures de résonance magnétique donnent :  $g_c^{(K)} = 4,0$

Les mesures de susceptibilité :  $g_c^{(K)} = 4,9$

Pour  $x = 4,6 \text{ cm}^{-1}$  ( $H // a'$ )

on déduit :  $g_{a'} = 5,5$

Autres mesures :  $g_{a'}^{(K)} = 2,9$

Cette hypothèse ne concorde pas avec les mesures expérimentales.

Nous avons donc été amenés à faire d'autres hypothèses.

Si, à proximité du niveau excité  ${}^2F_1$ , se trouvent d'autres niveaux excités, on aura un couplage entre le moment orbital et le moment de spin, son quantum magnétique  $m'$  pourra être différent de  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ .

Supposons donc  $m' = \pm \frac{3}{2}$

Alors les règles de sélection n'autoriseront plus qu'une seule composante partant du niveau  $m = \pm \frac{1}{2}$ , et la séparation du niveau excité  $2x$  interviendra dans le déplacement à basse température.

On introduit donc un paramètre de plus, et il est évident qu'on trouvera toujours une solution (cf. page 0). En supposant connu le  $g$  du niveau de base, on déduira une valeur du  $g$  du niveau excité.

D'une manière générale, entre deux niveaux de quantum magnétiques  $m$  et  $m'$ , et dont les facteurs de Landé sont  $g$  et  $g'$ , on a la composante de Zeeman :

$$E_0 + (mg - m'g')\beta H,$$

quand la règle de sélection  $\Delta m = 0, \pm 1$  est satisfaite.

Dans le cas présent, on a :

$$\text{pour } m = -\frac{1}{2}, \quad m' = -\frac{3}{2} \quad : \quad \sigma_0 + \left(-\frac{1}{2} g + \frac{3}{2} g'\right) \beta H$$

$$\text{pour } m = \frac{1}{2}, \quad m' = \frac{3}{2} \quad \sigma_0 + \left(\frac{1}{2} g - \frac{3}{2} g'\right) \beta H$$

Seule la première de ces composantes est observée à basse température ; le déplacement est donc :

$$x - y = \left(\frac{1}{2} g - \frac{3}{2} g'\right) \beta H$$

$$\text{Si nous supposons } g_0 = 4,9, \quad x - y = 7,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{on a : } g'_0 = \frac{1}{3} \left[ g - \frac{2(x-y)}{H} \right]$$

$$g'_0 = -1,3$$

$$\text{Avec : } g_{a_1} = 2,9 \quad x - y = 4,6 \text{ cm}^{-1}$$

$$g'_{a_1} = -0,9$$

Le  $g$  du niveau excité serait négatif, c'est-à-dire que le niveau  $m = -\frac{3}{2}$  serait plus haut que le niveau  $m = +\frac{3}{2}$ .

Seule cette hypothèse n'est pas en contradiction avec les conclusions de Abragam et Pryce (1951) et de Low (1958) selon lesquelles le quantum magnétique du niveau de base serait  $m = \pm \frac{1}{2}$  et le niveau excité un niveau  ${}^2F_1$ ;

D'autres peuvent être formulées. On pourrait par exemple avoir :

$$m = \pm \frac{3}{2}, \quad m' = \pm \frac{1}{2}$$

$$m = \pm \frac{3}{2}, \quad m' = \pm \frac{3}{2}$$

On pourrait toujours déduire une valeur du  $g$  du niveau excité.



VI.3 - Champ moléculaire -

De nos mesures de déplacement antiferromagnétique nous pouvons néanmoins déduire une valeur du champ moléculaire.

Ce déplacement est  $3 \text{ cm}^{-1}$  vers les plus grands nombres d'ondes.

Quels que soient les niveaux mis en jeu dans la transition, le déplacement est proportionnel au champ magnétique agissant sur eux.

La direction d'antiferromagnétisme étant celle de l'axe  $c$ , nous comparerons donc avec l'effet Zeeman produit par un champ magnétique parallèle à l'axe  $c$ .

$$\text{Pour } H = 36 \text{ k}\phi \quad \Delta\sigma = 7,4 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{Pour } H_E \quad \Delta\sigma = 3 \text{ cm}^{-1}$$

Donc :

$$H_E = 36 \times \frac{3}{7,4} = 14,6 \text{ k}\phi$$

Rappelons que le champ critique  $H_c$  est à  $1,5^\circ\text{k}$ , égal à  $7,2 \text{ k}\phi$ .

$$\text{D'après } 2 H_E H' = \propto H_c^2 \quad (39)$$

$$\text{avec } H' \ll H_E$$

il est normal que  $H_E$  soit plus grand que  $H_c$ .

VI.4 - C O N C L U S I O N -

Nous avons donc mis en évidence le déplacement par le champ moléculaire d'une bande d'absorption de  $\text{Co Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dans l'état antiferromagnétique.

Ce déplacement se produit entre 2,5 et 2,2°K. Le fait que le phénomène ne se produise pas brusquement à la température de Néel (égale à 2,3°K), mais soit progressif dans un domaine s'étendant un peu au-dessus du point de Néel, indique la persistance d'un ordre à courte distance.

Nous avons déduit une valeur du champ moléculaire

$$H_E \sim 14\ 500 \text{ k}\phi$$

V I I - A P P E N D I C E -

Facteur de séparation spectroscopique et facteur  $g$  réel.

En résonance paramagnétique, on pose que la séparation de deux niveaux consécutifs est :

$$h\nu = g^{(K)} \beta H \quad (\text{Kittel, 1949})$$

$g^{(K)}$  étant le facteur de séparation spectroscopique.

Pour deux niveaux, avec un spin  $S = \frac{1}{2}$ , la séparation est :

$$2|m_s| g \beta H = g \beta H = g^{(K)} \beta H \quad ; \quad \text{donc } g = g^{(K)}$$

Pour deux niveaux, avec un spin quelconque, la séparation est

$$2|m_s| g \beta H = g^{(K)} \beta H, \text{ dans ce cas } g^{(K)} = 2|m_s|g$$

La valeur du facteur de séparation spectroscopique  $g^{(K)}$  peut donc être différente de celle du facteur  $g$  réel  $g$  : il contient  $g$  et  $|m_s|$ , le quantum magnétique du niveau.

En particulier, si  $|m_s| = \frac{3}{2}$ ,  $g^{(K)} = 3g$

C'est pourquoi on définit un "spin effectif"  $S^{(K)}$ , correspondant à la multiplicité du niveau :  $2 S^{(K)} + 1$

On a alors :  $g|m_s| = g^{(K)} S^{(K)}$

Dans un cristal, il n'est pas rare que des doublets de Kramers soient isolés, et par conséquent que  $g^{(K)}$  et  $g$  soient différents.

La théorie de la susceptibilité et celle de la chaleur spécifique font aussi intervenir  $S^{(K)}$  et non  $S$ .

La formule générale donnant la constante de Curie, lorsqu'on a un niveau de spin  $S$  et de multiplicité  $2 S + 1$  est :

$$C = \frac{N S(S+1) g^2 \beta^2}{3 k} \quad (\text{I})$$

## B I B L I O G R A P H I E

- Abraham A - Pryce M.H.L. - (1951) - Proc.Royal.Soc. - 206, 173
- Bethe H.A.(1929) - Ann. Phys. - 3, 133 -
- Bleaney B. - Stevens K.W.H. (1953) - Repts. Prog. Phys. XVI, 108
- Bowers K.D. Owen J. (1955) - Repts. Prog; Phys. XVIII - 304 -
- Date (1961) - J. Phys. Soc. Japan - 16, 1337 -
- Ferguson J. (1960) - J. Chem. Phys. - 32, 533
- Flippin R.B - Friedberg S.A (1960) - J. Appl. Phys. - 31, 3383 -
- Groth P. - Chemische Kristallographie (1906) - I. Teil, p.248 -
- Haseda T. - Kanda E. (1957) - J.Phys. Soc. Japan - 12, 1051
- Haseda T. (1960) - J.Phys. Soc. Japan - 15, 483
- Kittel C. (1949) - Phys.Rev. 76, 743
- Kittel C. (1951) - Phys. Rev. 82, 565
- Low W. (1958) - Phys. Rev. 109, 256
- Low W. (1960) - Solid State Phys. - supplément 2 -
- Mizuno J. (1960) - J.Phys. Soc. Japan, 15, 1412
- Nagamiya T. (1951) - Prog. Théor. Phys. 6, 342
- Nagamiya T. - Yosida K. - Kubo R. (1955) - Adv. Phys. 4
- Pappalardo R. (1959) - Phil. Mag. 4, 219
- Poulis N.J. - Hardeman G.E.G. (1952) - Physica 18, 201
- Poulis N.J. - Gorter C.J. (1955) - Prog. Low Temp. Phys. I -
- Robinson W.K. - Friedberg S.A (1960) - Phys. Rev. 117, 402
- Shull C.G. - Strauser W.A - Wollan E.Q. (1951) - Phys.Rev. 83, 333
- Sugawara T. (1959) - J.Phys. Soc. Japan - 14, 1248 -
- Tanabe Y. - Sugano S. (1954) - J.Phys. Soc. Japan - 9, 753
- Tsujikawa I. - Kanda E. (1958) - Colloque Magnétisme, GRENOBLE -  
J.Phys. Rad. 20, 352 (1959)
- Van Vleck J.H. (1941) - J. Chem. Phys. 9, 85
- Van Vleck J.H (1950) - Colloque Ferromagnétisme et Antiferromagnétisme - GRENOBLE -  
J.Phys. Rad - 12, 262 (1951).

VI.4 - C O N C L U S I O N -

Nous avons donc mis en évidence le déplacement par le champ moléculaire d'une bande d'absorption de  $\text{Co Cl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dans l'état antiferromagnétique.

Ce déplacement se produit entre 2,5 et 2,2°K. Le fait que le phénomène ne se produise pas brusquement à la température de Néel (égale à 2,3°K), mais soit progressif dans un domaine s'étendant un peu au-dessus du point de Néel, indique la persistance d'un ordre à courte distance.

Nous avons déduit une valeur du champ moléculaire

$$H_E \sim 14\,500 \text{ k}\phi$$

V I I - A P P E N D I C E -

Facteur de séparation spectroscopique et facteur  $g$  réel.

En résonance paramagnétique, on pose que la séparation de deux niveaux consécutifs est :

$$h\nu = g^{(K)} \beta H \quad (\text{Kittel, 1949})$$

$g^{(K)}$  étant le facteur de séparation spectroscopique.

Pour deux niveaux, avec un spin  $S = \frac{1}{2}$ , la séparation est :

$$2|m_s| g \beta H = g \beta H = g^{(K)} \beta H \quad ; \quad \text{donc } g = g^{(K)}$$

Pour deux niveaux, avec un spin quelconque, la séparation est

$$2|m_s| g \beta H = g^{(K)} \beta H, \quad \text{dans ce cas } g^{(K)} = 2|m_s|g$$

La valeur du facteur de séparation spectroscopique  $g^{(K)}$  peut donc être différente de celle du facteur  $g$  réel  $g$  : il contient  $g$  et  $|m_s|$ , le quantum magnétique du niveau.

En particulier, si  $|m_s| = \frac{3}{2}$ ,  $g^{(K)} = 3g$

C'est pourquoi on définit un "spin effectif"  $S^{(K)}$ , correspondant à la multiplicité du niveau :  $2S^{(K)} + 1$

On a alors :  $g|m_s| = g^{(K)} S^{(K)}$

Dans un cristal, il n'est pas rare que des doublets de Kramers soient isolés, et par conséquent que  $g^{(K)}$  et  $g$  soient différents.

La théorie de la susceptibilité et celle de la chaleur spécifique font aussi intervenir  $S^{(K)}$  et non  $S$ .

La formule générale donnant la constante de Curie, lorsqu'on a un niveau de spin  $S$  et de multiplicité  $2S + 1$  est :

$$C = \frac{N S(S+1) g^2 \beta^2}{3k} \quad (\text{I})$$

Lorsqu'on a un doublet de Kramers séparé, avec  $|m_s| = \frac{1}{2}$ , de  $2|m_s|g\beta H$  la formule est valable et donne :

$$C = \frac{Ng^2\beta^2}{4k} = \frac{(2|m_s|g\beta)^2 N}{4k} = \frac{Nm_s^2 g^2 \beta^2}{k}$$

Lorsque, par contre, on a un doublet de Kramers avec  $|m_s| \neq \frac{1}{2}$ , ce qui peut se produire dans les cristaux, on aurait :

$$C = \frac{Nm_s^2 g^2 \beta^2}{k}$$

$$= \frac{9Ng^2\beta^2}{4k} \quad \text{pour } |m_s| = \frac{3}{2}$$

C'est  $\frac{Ng^{(K)2}\beta^2}{4k} = \frac{Ns^{(K)}(s^{(K)}+1)g^{(K)}\beta^2}{3k}$

$$\text{si } g' = 3g \quad \text{et } s^{(K)} = \frac{1}{2}$$

La formule est donc tout à fait générale, si l'on prend le spin effectif  $s^{(K)}$  et le facteur de séparation spectroscopique  $g^{(K)}$ .

Le seul moyen d'atteindre  $g$  et  $|m_s|$  est donc l'étude par Effet Zeeman.

## REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur P.JACQUINOT pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son Laboratoire.

Je prie Madame L.COUTURE d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir apporté l'aide, les conseils et le soutien qui m'étaient indispensables dans la réalisation de ce diplôme.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur le Professeur J.BROSSEL qui a accepté d'être membre du Jury, à Madame DEVAUX-MORIN à la Sorbonne, et à tous ceux qui, à BELLEVUE, m'ont aidé dans mon travail.



## B I B L I O G R A P H I E

- Abragam A - Pryce M.H.L. - (1951) - Proc.Royal.Soc. - 206, 173
- Bethe H.A.(1929) - Ann. Phys. - 3, 133 -
- Bleaney B. - Stevens K.W.H. (1953) - Repts. Prog. Phys. XVI, 108
- Bowers K.D. Owen J. (1955) - Repts. Prog; Phys. XVIII - 304 -
- Date (1961) - J. Phys. Soc. Japan - 16, 1337 -
- Ferguson J. (1960) - J. Chem. Phys. - 32, 533
- Flippen R.B - Friedberg S.A (1960) - J. Appl. Phys. - 31, 3383 -
- Groth P. - Chemische Kristallographie (1906) - I. Teil, p.248 -
- Haseda T. - Kanda E. (1957) - J.Phys. Soc. Japan - 12, 1051
- Haseda T. (1960) - J.Phys. Soc. Japan - 15, 483
- Kittel C. (1949) - Phys.Rev. 76, 743
- Kittel C. (1951) - Phys. Rev. 82, 565
- Low W. (1958) - Phys. Rev. 109, 256
- Low W. (1960) - Solid State Phys. - supplément 2 -
- Mizuno J. (1960) - J.Phys. Soc. Japan, 15, 1412
- Nagamiya T. (1951) - Prog. Théor. Phys. 6, 342
- Nagamiya T. - Yosida K. - Kubo R. (1955) - Adv. Phys. 4
- Pappalardo R. (1959) - Phil. Mag. 4, 219
- Poulis N.J. - Hardeman G.E.G. (1952) - Physica 18, 201
- Poulis N.J. - Gortler C.J. (1955) - Prog. Low Temp. Phys. I -
- Robinson W.K. - Friedberg S.A (1960) - Phys. Rev. 117, 402
- Shull C.G. - Strauser W.A - Wollan E.Q. (1951) - Phys.Rev. 83, 333
- Sugawara T. (1959) - J.Phys. Soc. Japan - 14, 1248 -
- Tanabe Y. - Sugano S. (1954) - J.Phys. Soc. Japan - 9, 753
- Tsujikawa I. - Kanda E. (1958) - Colloque Magnétisme, GRENOBLE -  
J.Phys. Rad. 20, 352 (1959)
- Van Vleck J.H. (1941) - J. Chem. Phys. 9, 85
- Van Vleck J.H (1950) - Colloque Ferromagnétisme et Antiferromagnétisme - GRENOBLE -  
J.Phys. Rad - 12, 262 (1951).