

T0029
T968/DS

1968.7
(043) D.E.

n° d'ordre :

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

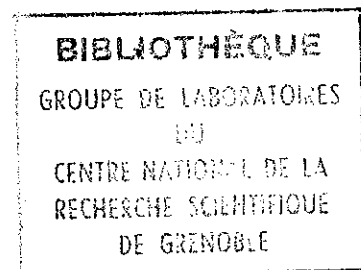
pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Daniel THOULOZE

—•—•—•—



Première THESE

MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE NUCLEAIRE DE METAUX ET ALLIAGES

A PARTIR DE 0,02°K

Deuxième THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Mars 1968 devant la Commission d'Examen

MM.	L. NEEL	Président
	B. GREYFUS	
	J. BOK	Examineurs
	A. LACAZE	

LISTE DES PROFESSEURS

DOYENS HONORAIRES : M. MORET

M. WEIL

DOYEN : M. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

M. HEEL L.	Chaire de Physique Expérimentale	CRAYA A.	Chaire d'Hydrodynamique
HEILMANN R.	Chaire de Chimie	BESSION J.	Chaire de Chimie
KRAVTCHEK J.	Chaire de Mécanique Rationnelle	GLAMBERT M.	Chaire de Mathématiques
CHABAUTY C.	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral	MICHEL R.	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
BENOIT J.	Chaire de Radioélectricité	BONNIER E.	Chaire d'Electrochimie et Electrometallurgie
CHENE M.	Chaire de Chimie Papetière	DESSAUX G.	Chaire de Physiologie Animale
WEIL L.	Chaire de Thermodynamique	PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et Electrotech.
FELICI N.	Chaire d'Electrostatique	YOCOZ J.	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
KUNTZMANN J.	Chaire de Mathématiques Appliquées	DEELMAS J.	Chaire de Géologie Générale
BARBIER R.	Chaire de Géologie Appliquée	VAUQUIS R.	Chaire de Calcul Electronique
SANTON L.	Chaire de Mécanique des Fluides	BARCIER J.C.	Chaire de Physique
OZENDA P.	Chaire de Botanique	GUYLE-GODIN M.	Chaire d'Electronique
FALLOT M.	Chaire de Physique Industrielle	ARIAUD P.	Chaire de Chimie M.P.C.
KOSZUL J.L.	Chaire de Mathématiques M.P.C.	SENGEL P.	Chaire de Zoologie
MOUSSA A.	Chaire de Chimie Nucléaire	BARHOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
TRAYNARD P.	Chaire de Chimie Générale	GAGNAIRE D.	Chaire de Chimie Physique
SOUTIF M.	Chaire de Physique Générale	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. GALVANI O.	Mathématiques	PAUTHENET R.	Electrotechnique
REULOS R.	Théorie des Champs	BARJON R.	Physique Nucléaire
AYANT Y.	Physique Approfondie	SILBER R.	Mécanique des Fluides
GALLISSOT	Mathématiques	DREYFUS B.	Thermodynamique
Mme LUTZ E.	Mathématiques	KLEIN J.	Mathématiques
BOUCHEZ R.	Physique Nucléaire	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
LLIBOUTRY L.	Géophysique	BRISSONNEAU P.	Physique
GERBER R.	Mathématiques	Mme KOFLER L.	Botanique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. GIDON P.	Géologie et Minéralogie	ANGLES-d'AURIAC	Mécanique des Fluides	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
GIRAUD P.	Géologie	DUCROS P.	Minéralogie Cristallogra.	ROBERT A.	Chimie Papetière
PERRET R.	Servomécanisme	GLENAT R.	Chimie	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
Mme BARBIER M.J.	Electrochimie	LACAZE A.	Thermodynamique	BONNET G.	Electronique
Mme SOUTIF J.	Physique	BARRA J.	Mathématiques Appliquées	CAUQUIS G.	Chimie Générale
COHEN J.	Electrotechnique	COUMES A.	Electronique	BONNETIER L.	Chimie Minérale
DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides	DEGRANGE C.	Zoologie	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et
GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées	PEBAY PEROULA	Physique		Génie Atomique

PROFESSEURS ASSOCIES

M. JAPP-ZINN	Botanique	PARTHE E.	Physique du Solide
ANAR H.	Physique du Solide	MURAKAMI-SHINGO	Mathématiques Pures

MAITRES DE CONFERENCES

M. DODU J.	Mécanique des Fluides	DES RE P.	Chimie S.C.P.N.	SOHM J.C.	Electrochimie
HACQUES G.	Calcul Numérique	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.	ZADWORYN F.	Electronique
LAUCIA R.	Physique Automatique	VALENTIN P.	Physique M.P.C.	DURAND F.	Chimie Physique
Mme KAHANE J.	Physique	BERTRANDIAS JP.	Mathématiques Appliquées	CARLIER G.	Biologie Végétale
POLOUJADOFF M.	Electrotechnique		T.M.P.	AUBERT G.	Physique M.P.C.
Mme DESPORTES C.	Chimie	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
Mme BOUCHE L.	Mathématiques		T.M.P.	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique	CAUBET J.P.	Mathématiques Pures	CHIBON P.	Biologie Animale
Mme BONNIER M.J.	Chimie	PAYAN J.J.	Mathématiques	IDELMAN S.	Physiologie Animale
KAHANE A.	Physique Générale	Mme BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.	BLOCH D.	Electrotechnique
DOLIQUE J.M.	Electronique	LONGQUEU J.P.	Physique	BRUGEL L.	I. U. T.
BRIERE G.	Physique M.P.C.	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées	SIBILLE R.	I. U. T.

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. RADELLI L.	Géologie	SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides	YAMADA O.	Physique du Solide
KEYSTON J.	Thermodynamique	CHEEKE J.	Thermodynamique	WITROWSKI A.	Physique Générale
WAKIYAMA T.	Physique du Solide				

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur NEEL, Membre de l'Institut, pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter la présidence du jury de cette thèse, ainsi qu'à Monsieur le Professeur BOK qui a bien voulu faire partie de ce jury.

Cette étude a été effectuée au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures dirigé par Monsieur le Professeur WEIL. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour le grand intérêt qu'il a toujours accordé à mes travaux.

Ce fut un plaisir pour moi que de travailler sous la direction de Monsieur le Professeur DREYFUS qui m'a proposé ce sujet de recherche et n'a cessé de me prodiguer conseils et encouragements, et de Monsieur le Professeur LACAZE qui m'a guidé dans la réalisation du montage cryogénique. Je voudrais qu'ils soient convaincus de ma très profonde gratitude.

Je ne saurais dire le prix de l'aide aussi efficace qu'amicale que j'ai constamment trouvée auprès de Messieurs KEYSTON, Maître de Conférences associé, et TOURNIER, Maître de Recherches.

Je remercie le groupe Métallurgie du Laboratoire qui, sous la direction de Monsieur BETHOUX, Ingénieur au C.N.R.S., s'est chargé de la fabrication des échantillons.

Enfin, je ne saurais oublier toutes les personnes qui, par leur précieuse collaboration, ont permis que soit réalisée cette étude : le groupe de Métallurgie du Service Physique des Solides du C.E.N.-G., le groupe de calcul du Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal et bien entendu l'ensemble de mes camarades chercheurs et des techniciens du Laboratoire. Je citerai plus particulièrement Messieurs PICOT et FAURE-BRAC, chef d'atelier.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I - CHALEUR SPECIFIQUE NUCLEAIRE.....	4
I - DIVERSES CONTRIBUTIONS A LA CHALEUR SPECIFIQUE.....	4
II - CHALEUR SPECIFIQUE NUCLEAIRE.....	6
A/ Interactions hyperfines électrons-noyaux.....	6
B/ Niveaux d'énergie E_1	8
C/ Forme générale de la chaleur spécifique nucléaire.....	9
D/ Relations entre C_N et les paramètres d'interaction.....	10
CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	12
I - L'APPAREIL.....	14
1) Dewars et enceinte étanche.....	14
2) L'échangeur.....	14
3) Ensemble sels de refroidissement et échantillon.....	15
4) Bobines supraconductrices.....	18
5) Thermomètres.....	19
II - PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	21
1) Refroidissement de 77°K à 1,3°K.....	21
2) Refroidissement en dessous de 1,3°K.....	22
3) Mesure de la chaleur spécifique.....	24
4) Etalonnage du thermomètre.....	24
III - DISCUSSION DES RESULTATS.....	25
CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSIONS.....	33
I - ALLIAGES DILUES D'ELEMENTS DE TRANSITION DANS UN METAL NORMAL.....	34
A/ Alliages dilués d'éléments de transition (Ti, V, Cr, Fe, Co) dans une matrice noble, l'or.....	34

1) Echantillons	35
2) Résultats	35
α) Terme linéaire en température, électro- nique et magnétique - discussion	35
β) Chaleur spécifique nucléaire	41
a) Chaleur spécifique nucléaire des impuretés	41
b) Chaleur spécifique de la matrice	43
c) Relations donnant la chaleur spécifique nucléaire de la matrice en fonction des champs magnétiques et gradients de champ électrique produits par les impuretés	44
d) Comparaison avec les valeurs théoriques	45
Calcul de la chaleur spécifique	49
Discussion	51
B/ Alliages dilués de fer dans le palladium	53
1) Echantillons	53
2) Résultats et discussion	54
C/ Alliage ordonné $Fe_{0,52} Rh_{0,48}$	60
1) Echantillon	60
2) Résultats	60
II - TERRES RARES	63
A/ Gadolinium métallique	63
1) Echantillon	63
2) Résultats	64
B/ Alliage yttrium gadolinium 5,9 %	65
1) Echantillon	65
2) Résultats	66
C/ Alliages lanthane holmium	67
1) Echantillons	67
2) Résultats	67

CONCLUSION	68
APPENDICE 1 - ETABLISSEMENT DES RELATIONS ENTRE C_N ET LES PARAMETRES D'INTERACTION DANS LE CAS GENERAL ...	71
APPENDICE 2 - CALCUL DU TERME QUADRUPOLAIRE DE C_N POUR UN ALLIAGE DILUE, DANS LE CAS GENERAL OU LE GRADIENT DE CHAMP N'EST PAS AXIAL	76
APPENDICE 3 - CALCUL DE L'ECHANGEUR A CIRCULATION D'HELIUM ...	82
APPENDICE 4 - CALCUL DES SELS DE REFROIDISSEMENT	86
APPENDICE 5 - CALCUL DES INTERRUPTEURS THERMIQUES SUPRACON- DUCTEURS	92
APPENDICE 6 - CALCUL DE LA BOBINE D'INDUCTANCE MUTUELLE	95
APPENDICE 7 - CALCUL D'ERREURS SYSTEMATIQUES USUELLES	98
BIBLIOGRAPHIE	102

I N T R O D U C T I O N

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour l'étude des interactions hyperfines dans les matériaux magnétiques :

- résonance magnétique nucléaire (R M N)
 - résonance paramagnétique électronique (R P E)
 - effet Mossbauer
 - corrélations angulaires de rayons γ successifs
 - orientation nucléaire
- et chaleur spécifique nucléaire (C_N)

Chacune a ses avantages et ses inconvénients.

Toutefois, les mesures de chaleur spécifique nucléaire présentent l'avantage de pouvoir être utilisées en principe avec tous les métaux et alliages alors que les méthodes d'effet Mossbauer, de corrélation angulaire ou d'orientation nucléaire, nécessitent des noyaux ayant des propriétés spéciales et que les méthodes de résonance sont souvent inapplicables pour des raisons d'élargissement des raies.

C_N est facilement identifiable à très basse température et peut être interprété sans difficultés. En ce qui concerne les alliages d'or que nous avons étudiés, il est par exemple impossible actuellement de mesurer quoi que ce soit en R M N, les raies de résonance étant trop élargies par

l'effet quadrupolaire. Très souvent des mesures de C_N ont aidé les expérimentateurs de R M N à localiser la fréquence de résonance.

Il faut ajouter que les mesures de chaleur spécifique nous donnent en supplément la valeur du terme électronique et magnétique dans les alliages dilués, par exemple.

Les mesures de chaleur spécifique ont cependant certains inconvénients. Il faut tout d'abord travailler en dessous de 1°K dans la majorité des cas, quelques centièmes de $^\circ\text{K}$ en ce qui nous concerne. Ceci pose de sérieux problèmes expérimentaux. On ne peut pas mesurer la variation de l'aimantation en fonction de la température parce qu'en dessous de 1°K , le champ effectif a déjà atteint sa valeur à saturation et, aux plus hautes températures, C_N est trop faible par rapport aux autres chaleurs spécifiques, électronique ou de réseau par exemple. De plus, connaissant C_N , il n'est pas toujours facile de séparer les diverses contributions, dipolaires magnétiques ou quadrupolaires électriques. C'est une mesure globale sur l'ensemble de l'échantillon. Ainsi, le C_N mesuré se rapporte toujours aux propriétés moyennes du métal dans sa composition isotopique naturelle. On pourrait remédier à une partie de ces inconvénients en utilisant plus systématiquement des substances isotopiquement pures. Enfin, il est difficile de mesurer la chaleur spécifique des isolants parce qu'à basse température l'équilibre thermique est très long à atteindre.

Par leurs mesures sur la chaleur spécifique du Cobalt entre $0,6^\circ\text{K}$ et 3°K , HEER et ERICKSON (1) ont les premiers mis en évidence, dans un métal magnétiquement ordonné, l'anomalie de

chaleur spécifique due au couplage hyperfin électron-noyau. Ensuite se multiplièrent les mesures sur les métaux de transition (2) et leurs alliages, puis sur les terres rares et leurs alliages (3).

La mise au point d'un appareil à deux étages de désaimantation adiabatique permettant des mesures de $0,02^{\circ}\text{K}$ à $0,5^{\circ}\text{K}$ nous a permis d'étendre le domaine d'investigation et de mesurer des couplages hyperfins d'un ordre de grandeur plus faible. C'est ainsi qu'il nous a été possible de mesurer le couplage hyperfin propre du gadolinium à l'état métallique ou dilué dans de l'yttrium, de l'holmium dilué dans le lanthane, du rhodium dans le $\text{Fe}_{0,52}\text{Rh}_{0,48}$. Nous avons aussi mesuré le couplage hyperfin induit dans la matrice (palladium ou or) par un ou différents éléments de transition. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux existant déjà ou interprétés théoriquement, particulièrement en ce qui concerne les alliages dilués or-métaux de transition pour lesquels il a fallu faire appel aux théories d'états liés virtuels.

C H A P I T R E I

CHALEUR SPECIFIQUE NUCLEAIRE

I - DIVERSES CONTRIBUTIONS A LA CHALEUR SPECIFIQUE

Expérimentalement, on mesure la chaleur spécifique totale d'un corps. Il est impossible de mesurer seulement une composante de C_p . Il est donc nécessaire d'analyser les résultats. Dans des matériaux magnétiques, on peut trouver les contributions suivantes :

- Chaleur spécifique du réseau C_L . Quand $T < \frac{\theta}{50}$
 $C_L = A\left(\frac{T}{\theta}\right)^3$. A est une constante et θ la température de Debye (typiquement comprise entre 100 et 400°K).

- Chaleur spécifique électronique $C_E = \gamma T$ due aux électrons de conduction. La loi linéaire est en général valable jusqu'à 1 000°K au moins, à cause de la dégénérescence du gaz d'électrons. Le coefficient γ est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi.

- Chaleur spécifique magnétique C_M due à l'interaction d'échange entre spins électroniques localisés d'ions voisins. Selon la théorie des ondes de spin, $C_M \propto T^{3/2}$ dans un ferromagnétique et $\propto T^3$ dans un antiferromagnétique. Un facteur exponentiel $\exp(-\frac{E_g}{kT})$ apparaît avec l'anisotropie magnétique.

E_g est le seuil d'énergie au bas du spectre des ondes de spin, c'est-à-dire l'énergie minimale requise pour exciter une onde de spin de grande longueur d'onde.

Dans le cas de solutions solides diluées d'impuretés de transition portant un moment magnétique dans les matrices nobles, la contribution magnétique ΔC_p est à peu près une fonction linéaire de T qui ne dépend pas de la concentration c , pour les basses températures et les faibles concentrations ; ΔC_p passe ensuite par un maximum à une température proportionnelle à c . Une bonne description de ces propriétés est obtenue dans un modèle de champ moléculaire basé sur des interactions du type $R K K Y$ entre impuretés magnétiques (4).

Si l'alliage n'est pas magnétique, il peut exister une contribution due à l'effet Kondo (8). Le système d'électrons est couplé aux impuretés magnétiques n'interagissant pas entre elles. Le spin des impuretés magnétiques est une grandeur dynamique. L'état fondamental est décrit par un "état lié local" entre les électrons de conduction et l'impureté magnétique qui conduit à un moment magnétique moyen nul. Cette interaction est progressivement détruite aux températures $T \approx T_K$ ou pour de fortes concentrations. Il en résulte un terme supplémentaire de chaleur spécifique en $\frac{T}{T_K}$ pour $T \ll T_K$ et proportionnel à la concentration. Dans l'état actuel des théories, il est difficile de préciser la constante de ce terme linéaire.

- Chaleur spécifique nucléaire C_N due aux interactions hyperfines que nous allons maintenant expliciter.

De façon générale, nous n'observerons entre 0,02°K et 0,5°K que le terme linéaire en T et la queue de l'anomalie Schottky de C_N en T^{-2} .

II - CHALEUR SPECIFIQUE NUCLEAIRE

A/ INTERACTIONS HYPERFINES ELECTRONS-NOYAUX

L'Hamiltonien d'interaction magnétique entre le spin d'un électron isolé et les moments orbitaux d'une part, et le moment magnétique nucléaire d'autre part s'écrit (5) :

$$\mathcal{H}_M = -g_0 g_I \mu_0 \mu_N \left\{ \frac{8\pi}{3} \delta(r) \vec{S} \vec{I} + \frac{\vec{L} \vec{I}}{r^3} - \frac{\vec{S} \vec{I}}{r^3} + \frac{3(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^5} \right\}$$

- Le premier terme est le terme de contact de Fermi. Il n'a une valeur différente de zéro que pour les électrons s pour lesquels les autres termes sont nuls. Ce sera le seul terme qui nous intéressera par la suite.

- Le second terme décrit l'interaction d'un dipôle ponctuel $g_I \mu_N \vec{I}$ avec une charge en rotation de moment angulaire $\vec{L}$.

- Les deux derniers termes représentent l'interaction dipolaire entre le spin nucléaire et le spin électronique, analogue à l'expression classique de l'énergie potentielle de deux dipôles ponctuels $g_I \mu_N \vec{I}$ et $g \mu_0 \vec{S}$.

Cet Hamiltonien peut s'écrire :

$$\mathcal{H}_M = - \vec{\mu}_I \cdot \vec{H}_{eff} = - \gamma \hbar \vec{H}_{eff} \vec{I} \quad \gamma \hbar = \frac{\mu_I}{I}$$

où $\mu_I = g_I \mu_N \vec{I}$ est le moment magnétique nucléaire et H_{eff} le champ magnétique au niveau du noyau provenant du reste de l'atome ayant un moment angulaire J .

L'interaction électrique entre les charges électroniques et le moment quadrupolaire nucléaire s'écrit (5) :

$$\mathcal{H}_Q = \sum_{j,k} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_{r=0} Q_{jk}$$

où

$$Q_{jk} = \frac{e Q}{6 I(2I-1)} \left\{ \frac{3}{2} (I_j I_k + I_k I_j) - \delta_{jk} I(I+1) \right\}$$

$V(x, y, z)$ est le potentiel électrostatique produit par les électrons au point x, y, z .

$$V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{r=0}$$

est le tenseur gradient de champ électrique à l'origine.

Q est le moment quadrupolaire du noyau situé à l'origine.

Si l'on choisit comme axe de coordonnées OXYZ les axes principaux du tenseur symétrique V_{ij} tels que $V_{xz} = V_{yz} = V_{xy} = 0$, si l'on a $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$ et si l'on pose $eq = V_{zz}$,

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

l'Hamiltonien quadrupolaire devient :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4 I(2I-1)} \left\{ 3 I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right\}$$

Si le champ est axial selon Oz, $\eta = 0$. Pour une symétrie cubique ou sphérique, l'interaction quadrupolaire est nulle.

Les Hamiltoniens donnés sont valables dans l'approximation de la théorie à un électron. Si l'atome a plusieurs électrons à l'extérieur d'une couche pleine, l'Hamiltonien total est la somme des contributions individuelles.

Les couches internes s pleines peuvent être polarisées et contribuer de façon importante au champ hyperfin par le terme de contact (6). De même une distorsion des couches sphériques par des champs électrostatiques perturbateurs mène à un terme quadrupolaire additionnel ainsi qu'à un terme magnétique s'il y a déséquilibre des termes d'échange des couches ouvertes responsables de la distorsion.

B/ NIVEAUX D'ENERGIE E_i

Posons
$$a = \frac{\mu H_{eff}}{k I} , \quad P = \frac{3e^2 q Q}{4k I (2I-1)}$$

En supposant que le gradient de champ a la symétrie axiale le long de Oz et que H_{eff} est dirigé selon le même axe, les Hamiltoniens magnétique et électrique donnent :

$$\frac{E_i}{k} = -a i + P \left[i^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right]$$

L'interaction magnétique seule sépare également les niveaux nucléaires et lève entièrement la dégénérescence. L'interaction électrique seule laisse subsister une dégénérescence

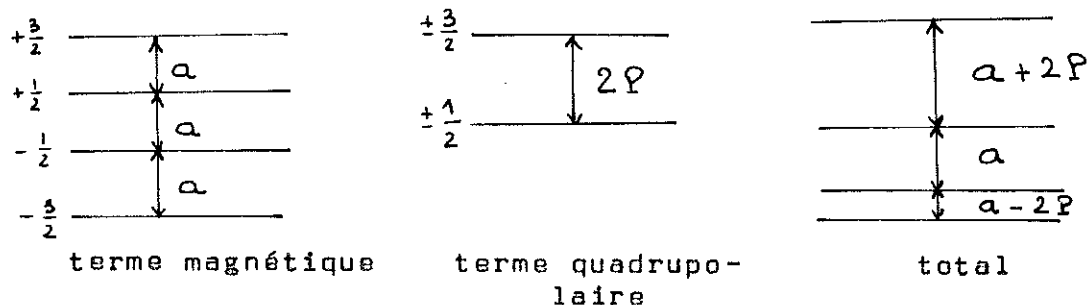


Figure 1

d'ordre 2. Le déplacement du niveau $I = \pm 1/2$ est identiquement nul. La somme de ces deux interactions mène à un schéma de niveaux d'ordre et d'espacement variables selon l'importance respective de a et de P .

Le cas plus complexe où le gradient de champ n'est plus axial sera considéré plus loin.

C/ FORME GENERALE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE NUCLEAIRE

La chaleur spécifique nucléaire correspondant à ce schéma de niveaux d'énergie en nombre défini, d'espacement indépendant de la température, aura la forme d'une anomalie Schottky :

$$\frac{C_N}{R} = \frac{1}{k^2} \frac{\sum_i \sum_j (E_i^2 - E_i E_j) e^{-\frac{E_i + E_j}{kT}}}{\sum_i \sum_j e^{-\frac{E_i + E_j}{kT}}}$$

Si les niveaux sont régulièrement espacés, c'est-à-dire si $E_{i+1} - E_i = \Delta$, l'expression donnant C_N peut s'écrire :

$$\frac{C_N}{R} = \frac{\left(\frac{\Delta}{2kT}\right)^2}{\text{sh}^2 \frac{\Delta}{2kT}} - \frac{\left(\frac{2I+1}{2} \frac{\Delta}{kT}\right)^2}{\text{sh}^2 \left(\frac{2I+1}{2} \frac{\Delta}{kT}\right)}$$

Une telle chaleur spécifique est représentée figure 2.

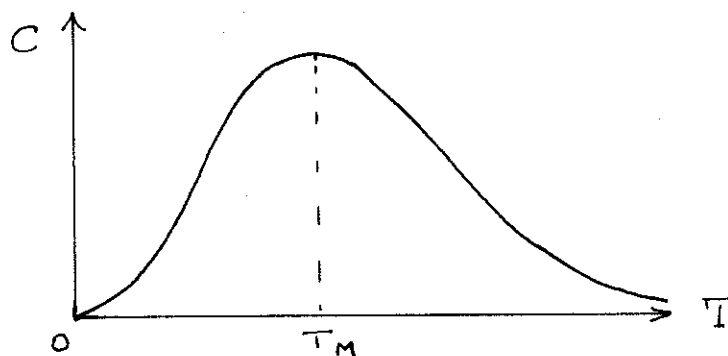


Figure 2

- A basse température C_N est une fonction exponentielle de la température.

- Le maximum est obtenu pour une température

$$T_M \simeq \frac{E_{i+1} - E_i}{k I}$$

En pratique $T_M < 0,1^\circ K$ pour tous les métaux sauf l'holmium.

D/ RELATIONS ENTRE C_N ET LES PARAMETRES D'INTERACTION

A haute température, on peut développer en série l'expression donnant C_N

$$C_N = A T^{-2} + B T^{-3} + C T^{-4} + \dots$$

Avec les hypothèses déjà faites pour le calcul des niveaux, on trouve (7) :

$$\frac{A}{R} = \frac{1}{3} a^2 I(I+1) + \frac{1}{45} P^2 I(I+1)(2I-1)(2I+3)$$

$$\frac{B}{R} = -\frac{1}{15} a^2 P I(I+1)(2I-1)(2I+3)$$

$$\frac{C}{R} = -\frac{1}{30} a^4 I(I+1)(2I^2+2I+1)$$

En analysant en T^{-2} , T^{-3} , ... la chaleur spécifique mesurée, on peut obtenir A et B, donc, par les relations précédentes, séparer a et P, les paramètres magnétique et électrique.

Mais dans notre cas, nous verrons qu'il est difficile d'avoir avec précision le terme en T^{-3} à cause du mauvais équilibre thermique existant aux plus basses températures. Nous ne

connaitrons donc que $A = \alpha a^2 + \beta P^2$. Il nous sera impossible de séparer a et P quand les deux existeront ensemble. On peut cependant estimer P^2 par le calcul et montrer qu'il est faible devant a^2 .

De plus, dans le cas d'alliages dilués, le gradient de champ peut ne plus être axial. Le calcul de A , dans ce cas, est exposé dans l'appendice 1.

On trouve :

$$\frac{A}{R} = \frac{1}{3} I (I+1) \gamma^2 \hbar^2 \vec{H}^2 + \frac{1}{80 \hbar^2} \frac{e^2 Q^2}{I(2I-1)} (I+1)(2I+3) \left[V_{zz}^2 + \frac{1}{3} (V_{xx} - V_{yy})^2 + \frac{4}{3} (V_{xy}^2 + V_{yz}^2 + V_{zx}^2) \right]$$

qu'on peut écrire :

$$\frac{A}{R} = \frac{1}{3} I (I+1) \gamma^2 \hbar^2 \vec{H}^2 + \frac{1}{80 \hbar^2} \frac{e^2 Q^2}{I(2I-1)} (I+1)(2I+3) q^2$$

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A l'époque de la construction de cet appareil, les températures de quelques centièmes de degré que l'on voulait atteindre ne pouvaient être obtenues que par désaimantation adiabatique de sels paramagnétiques.

Deux étages de refroidissement sont utilisés, les champs magnétiques étant produits par des bobines supraconductrices. Le premier étage refroidit le second à environ $0,1^{\circ}\text{K}$ et sert par la suite de masse thermique, augmentant le temps utile pour les mesures. A $0,1^{\circ}\text{K}$, il ne faut qu'un champ relativement faible pour le second sel. On peut ainsi réduire le champ rémanent et ses effets sur la température finale.

La plus grande difficulté rencontrée en expérience de calorimétrie dans cette gamme de températures est l'élimination des apports de chaleur parasite à l'échantillon. Les trois sources possibles de chaleur parasite sont :

- La conduction par l'hélium gazeux résiduel dans l'enceinte à vide ;
- Les vibrations ;
- La conduction par les supports de l'échantillon.

Les premières expériences étaient faites en utilisant comme gaz d'échange de l'hélium que l'on pompait à 1,3°K. Après deux heures de pompage, la chaleur arrivant sur l'échantillon à 50 mdeg était de 40 erg/min. Même après 24 heures de pompage à 4,2°K, l'effet du gaz résiduel n'était pas négligeable et les pertes ne pouvaient être réduites à moins de quelques ergs par minute.

Pour éliminer complètement cette source de chaleur parasite, nous avons construit un échangeur utilisant la convection forcée d'hélium gazeux refroidi par le bain.

Pour réduire les vibrations, surtout celles de haute fréquence, l'ensemble des dewars est monté sur un bloc de béton pesant environ une tonne, séparé du sol par des cylindres de caoutchouc. Toutes les canalisations de pompage arrivent par des raccords flexibles. Pour réduire l'effet des composantes de basse fréquence non atténuées, l'échantillon est fixé rigidement au système de refroidissement pour avoir une fréquence de vibration naturelle élevée.

La conduction thermique dans les supports joue un moindre rôle aux très basses températures utilisées car la conductibilité thermique des isolants courants, tel que le nylon, est très faible (9). De plus, l'échantillon est attaché à un écran thermique dont la température est proche de celle de l'échantillon lui-même.

La température de l'échantillon est déterminée par la mesure de la susceptibilité d'une sphère de nitrate de cérium magnésium (C M N) à l'aide d'un pont d'inductance mutuelle fonctionnant en alternatif. Des résistances de carbone sont utilisées pour indiquer la température en différents endroits de l'ensemble des sels pendant une expérience.

I - L'APPAREIL (figure 3)

1) Dewars et enceinte étanche

Les dewars et le calorimètre sont en acier inoxydable, pour éviter le déphasage du champ primaire de la bobine d'inductance mutuelle utilisée pour les mesures de susceptibilité. Le dewar à hélium a 160 cm de long. La section du bas de 100 cm de long, qui contient le calorimètre, les bobines supraconductrices et les bobines de mesure de susceptibilité, a un diamètre de 10 cm. La plus grande partie de l'hélium liquide remplit une section intermédiaire de 20 cm de haut et 20 cm de diamètre, soit un volume de 6 litres. La section supérieure de 40 cm de long a, elle aussi, un diamètre de 10 cm. Ce dewar est supporté par une conduite de pompage de 10 cm de diamètre également. Les deux dewars à azote et à hélium sont séparés.

Le calorimètre et tout l'appareillage associé sont suspendus par le tube de vidage à l'intérieur du dewar à hélium.

2) L'échangeur (voir calculs en appendice 3)

L'échangeur utilise la circulation d'hélium gazeux pour refroidir les sels et l'échantillon de 77°K à 1,3°K.

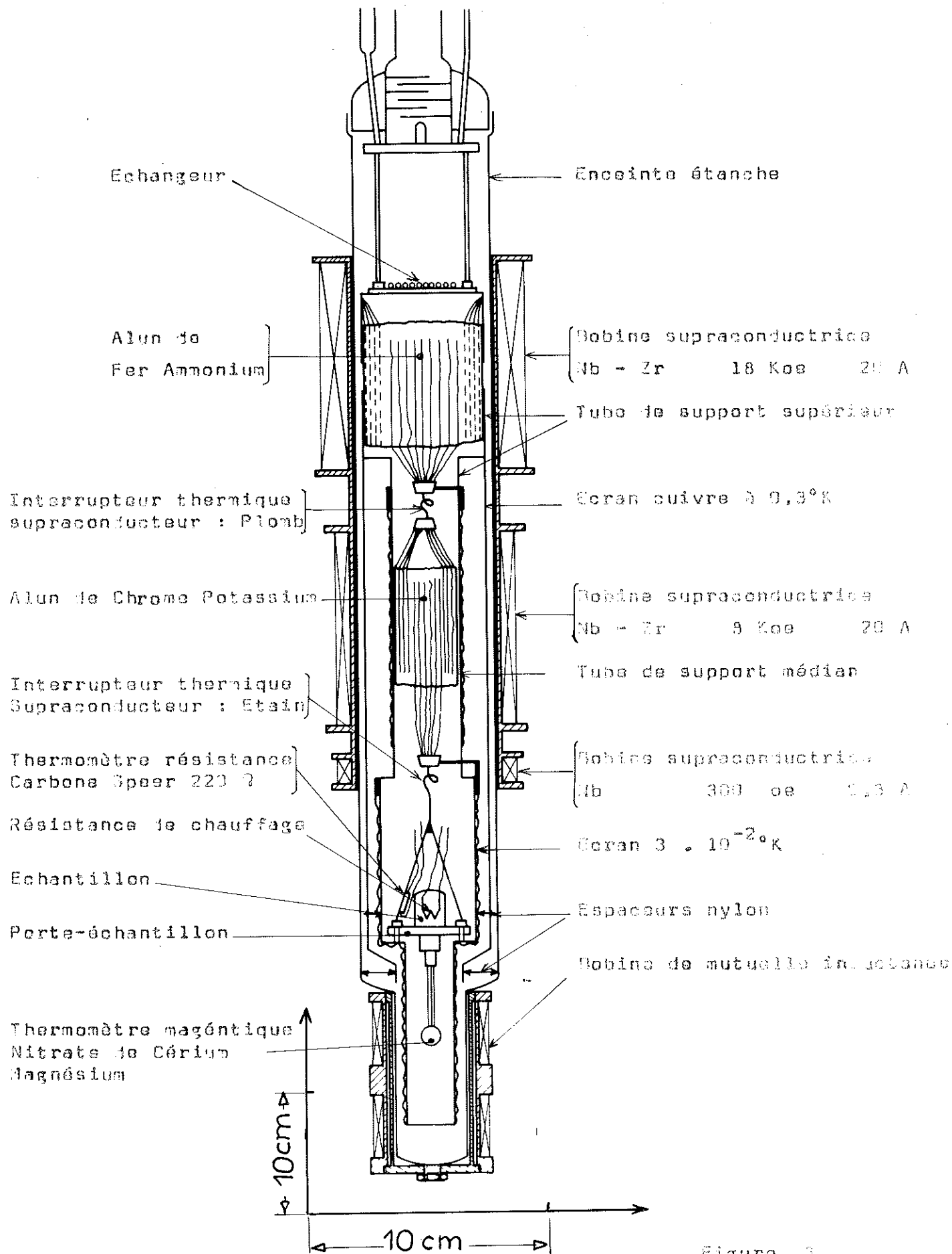


Figure 3

Il consiste en une spirale de tube de cuivre de 1 mm de diamètre intérieur et de 20 cm de long, soudée sur une plaque d'acier inoxydable de 1,5 mm d'épaisseur. Cette plaque, à laquelle est attaché l'ensemble des sels, est suspendue à l'intérieur de l'enceinte étanche par trois tubes d'acier inoxydable de 1,5 x 2 mm de diamètre. Deux de ces tubes servent d'entrée et de sortie à l'échangeur et vont à l'ambiante en passant à travers le bain. L'hélium gazeux (pris dans le gaz d'évaporation du bain pour être sûr de sa pureté) est pompé à travers l'échangeur avec un débit réglable par une micro-vanne à l'entrée.

3) Ensemble sels de refroidissement et échantillon
(calcul en appendice 4)

a) Sel du premier étage

Le premier étage de refroidissement est un sel de 225 grammes (0,5 ion gramme) d'alun de fer ammonium. Le sel est cristallisé sur une tresse de 5 000 fils d'argent (le cuivre est attaqué par la solution utilisée pour la cristallisation) de 0,1 mm de diamètre, autour de laquelle est enroulé un grillage de fils d'argent. La répartition uniforme des fils de la tresse est assurée en collant des nappes de fils sur un grillage en matière plastique avant de rouler le tout pour produire la tresse.

Le grillage extérieur est en contact thermique avec l'échangeur de chaleur. L'extrémité inférieure de la tresse de fils est soudée à une plaque de cuivre qui est reliée au sel du second étage par l'intermédiaire de l'interrupteur thermique (voir plus loin). L'utilisation de deux systèmes de fils séparés élimine la conduction directe de chaleur de l'échangeur au deuxième étage par les fils d'argent.

b) Sel du deuxième étage

Le deuxième étage est un sel de 55 g (0,11 ion gramme) d'alun de chrome potassium. Ce sel est aussi cristallisé sur deux systèmes de fils séparés : un cylindre extérieur de 500 fils d'argent (0,1 mm) en contact avec le premier étage et une tresse intérieure de 2000 fils (0,1 mm) pour le refroidissement de l'échantillon et de son écran thermique.

c) Interrupteurs thermiques (voir les calculs en appendice 5)

Deux interrupteurs thermiques supraconducteurs sont utilisés, le premier entre les deux étages de refroidissement, le second entre le porte échantillon et le second étage.

Le premier est une plaque de plomb pur (moins de 10 ppm d'impuretés), de 4 cm de long et de 10 mm^2 de section ($\frac{S}{l} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$). Il est commandé par le champ de fuite de la bobine du deuxième étage.

Le second est un fil d'étain de 0,5 mm de diamètre (10 ppm d'impuretés), de 3 cm de long ($\frac{S}{l} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$). Le champ nécessaire pour le commander est produit par une bobine supraconductrice comportant 6 000 spires de fil de niobium de 0,1 mm de diamètre.

Les interrupteurs sont soudés aux extrémités des tresses au métal de Wood.

d) Supports mécaniques et écrans thermiques

Les sels et l'échantillon sont montés dans trois tubes de nylon vissés les uns dans les autres afin d'obtenir

un bon support mécanique de faible conduction thermique. Le tube supérieur est rigidement attaché au premier sel. Le tube du milieu entoure le second sel. Une nappe de fils de cuivre collés sur sa surface est mise en contact thermique avec la tresse de fils qui est à l'intérieur du premier sel.

Ce tube sert donc d'écran thermique pour le deuxième étage qui y est centré par des espaceurs en nylon. Le poids du deuxième étage est soutenu par le premier étage par l'intermédiaire d'une petite pièce de téflon montée en parallèle avec l'interrupteur thermique en plomb. Le tube inférieur refroidi par le second sel soutient le porte-échantillon et lui sert d'écran thermique.

e) Porte-échantillon

Le porte-échantillon consiste essentiellement en une plaque de cuivre de 2 mm d'épaisseur fixée au tube nylon inférieur par trois vis de nylon. Quatre couches de grillage en plastique sont placées entre le porte-échantillon et le tube pour augmenter la résistance thermique. Trois tiges de cuivre soudées au bord de la plaque assurent le contact thermique avec le deuxième étage par l'intermédiaire de l'interrupteur thermique.

L'échantillon est tenu dans un tube de cuivre fendu, soudé à la face supérieure de la plaque. Ce tube peut être serré autour de l'échantillon par une vis.

Une jauge de contrainte (600Ω à l'ambiante, 550Ω à 1°K), utilisée comme résistance de chauffage, est placée entre l'échantillon et le tube fendu.

Le support de cuivre du thermomètre C 4 N est vissé dans un trou taraudé dans la face inférieure du porte-échantillon.

4) Bobines supraconductrices

Les deux bobines utilisées pour alimenter les sels sont en fil de Nb 25 % Zr cuivré de 27/100 de mm de diamètre. Leur diamètre intérieur est de 61 mm. Toutes les deux sont équipées de court circuits supraconducteurs (commandés par une résistance de chauffage) leur permettant d'être utilisées court circuitées, sans apport de courant de l'extérieur. Leur constante de temps est alors supérieure à 10^6 sec. Pour établir le champ, le courant est fourni par une alimentation transistorisée 30 A programmée. Du fait que le courant ne passe dans les fils de cuivre entre les bobines et l'alimentation que pendant une faible partie de la durée de l'expérience, les fils à l'intérieur du dewar sont choisis du plus petit diamètre possible pour le courant utilisé (20 A) (10). Ce diamètre est de l'ordre de 0,7 mm pour les fils entre les bobines et la température de l'azote liquide. Pour réduire l'apport de chaleur par conduction thermique, on utilise dans le col du vase à hélium environ 70 cm de fil enroulé sous forme d'hélice et relié à la masse thermique autour d'un réservoir à azote liquide. La bobine du premier étage a 13.200 spires bobinées uniformément sur 17 cm de long. Elle produit un champ de 17 koe pour un courant limité à 20 A de façon à ne pas la rendre normale. La bobine du second étage a 5 500 spires bobinées uniformément sur 16,5 cm de long et produit un champ de 7,5 koe pour 20 A, suffisant pour enlever toute l'entropie du deuxième sel en dessous de 0,2°K.

Les champs rémanents de ces bobines ont des valeurs efficaces (intégrées le long de l'axe) d'environ 2 % du champ maximal (- 11).

5) Thermomètres

Le thermomètre principal est une sphère de 1,15 g ($0,55 \text{ cm}^3$) de C M N dont on mesure la susceptibilité magnétique avec un pont d'inductance mutuelle cryotronics fonctionnant à 21 Hz (12), suivi d'un détecteur synchrone et d'un enregistreur.

La sphère de sel est composée de 5 plaques monocristallines d'environ 1,5 mm d'épaisseur collées avec de la graisse Apiezon N à quatre feuilles de cuivre d'épaisseur 0,1 mm, intercalées entre les 5 plaques de sel. Un cylindre de nylon placé autour de cette sphère assure le serrage en vue d'obtenir, grâce à son grand coefficient de dilatation, un bon contact thermique à basse température. Les feuilles de cuivre sont reliées thermiquement à un écrou de cuivre par 8 fils de cuivre de 0,2 mm de diamètre et 6 cm de long.

La bobine d'inductance mutuelle utilisée (voir calcul en appendice 6) pour les mesures de susceptibilité, comporte deux bobinages secondaires en opposition, placés symétriquement sur un primaire bobiné uniformément. Chaque secondaire a 5,5 cm de long et 15 000 spires. Le primaire a 1260 spires réparties sur 13,7 cm de long.

La bobine d'inductance mutuelle a été calculée pour avoir une bonne sensibilité lors de l'étalonnage du C M N en fonction de la température du bain (entre $1,3^\circ\text{K}$

et 2,1°K) avec utilisation du courant primaire de 16 mA efficaces du pont cryotronics (voir appendice). Le champ primaire de 1,6 oe efficace correspondant à ce courant produit cependant, par courants induits, un chauffage du porte-échantillon de quelques ergs/minute. Quoique sans importance pour l'étalonnage, cet apport de chaleur est du même ordre de grandeur que l'apport de chaleur parasite pendant la mesure de chaleur spécifique. Le courant primaire doit être réduit par un facteur de 4 pour les mesures à basse température où la perte de sensibilité qui en découle n'a pas d'importance.

Une réduction du courant primaire du pont Cryotronics par l'introduction de résistances en série entraîne à un important changement dans la relation de phases entre le courant et le signal de référence de la détection asynchrone. Pour cette raison il a fallu fabriquer un diviseur de courant de haute stabilité, sans déphasage, qui permette la sélection du rapport du courant primaire de la bobine à celui du pont. Un schéma du diviseur utilisant un amplificateur opérationnel à grand gain est montré figure 4. Le courant primaire I_p est relié au courant du pont I_b par la relation :

$$I_p = I_b \frac{R_1}{R_4} \left\{ \frac{R_3 + R_4}{R_2 + R_1} + \Delta \right\}$$

où Δ est un terme correctif proportionnel à l'inverse du gain de l'amplificateur ($\Delta \approx 10^{-4}$ ici).

Les valeurs utilisées sont $R_1 = 22 \Omega$, $R_2 = R_3 = 10 \text{ k}\Omega$; la sélection de $R_u = 10 \Omega$, 22Ω , 47Ω ou 100Ω donne

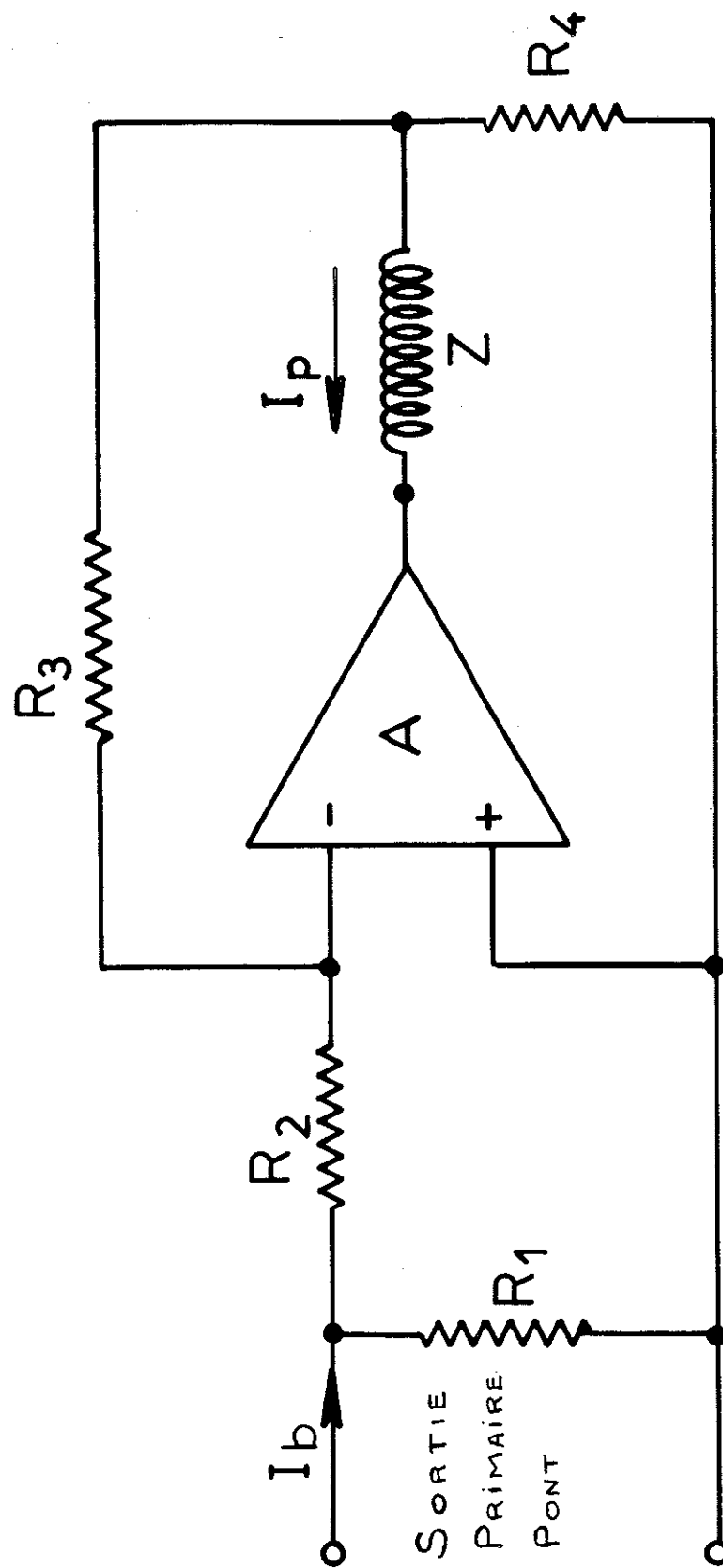
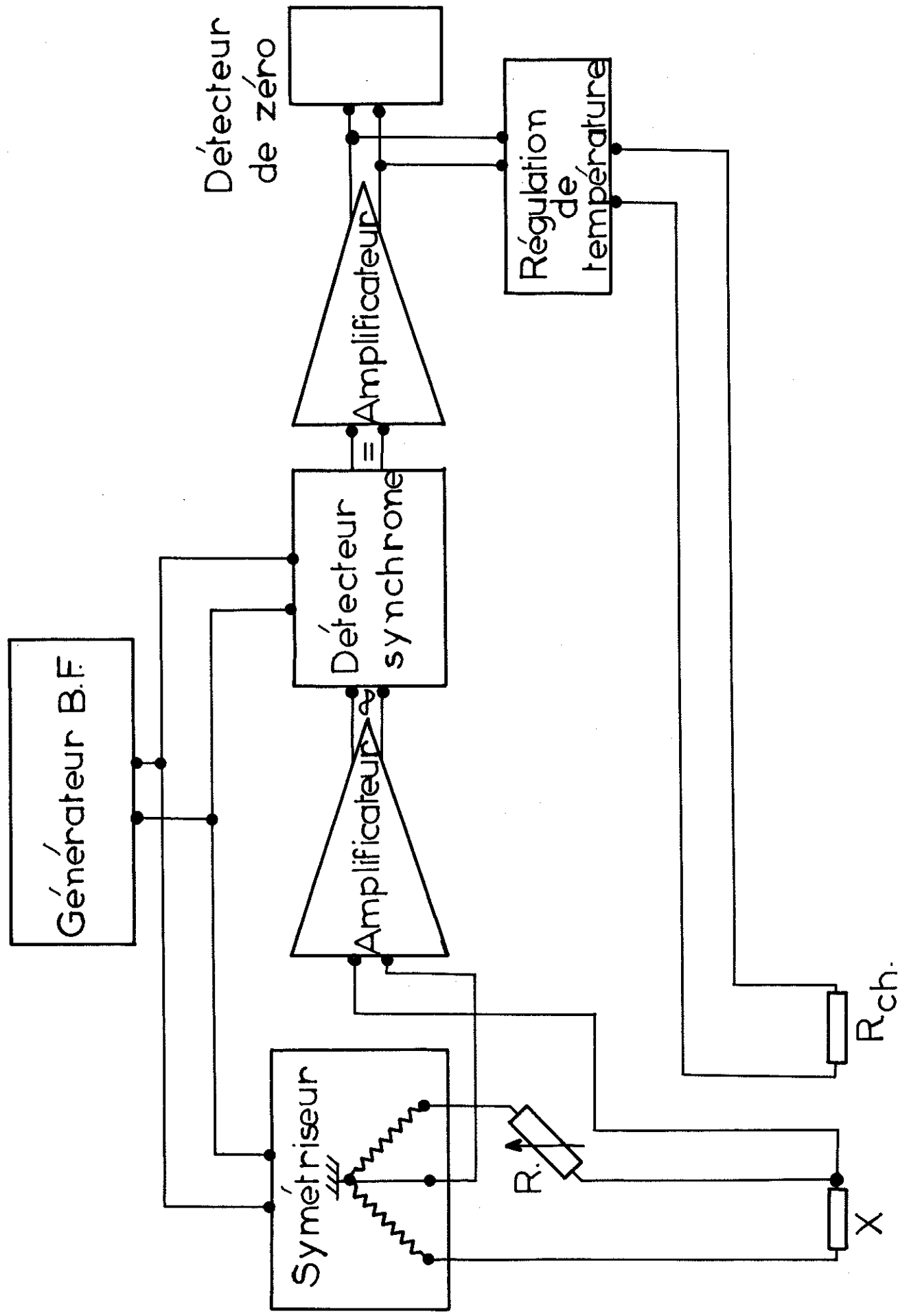


FIGURE 1



Circuit de régulation de la température

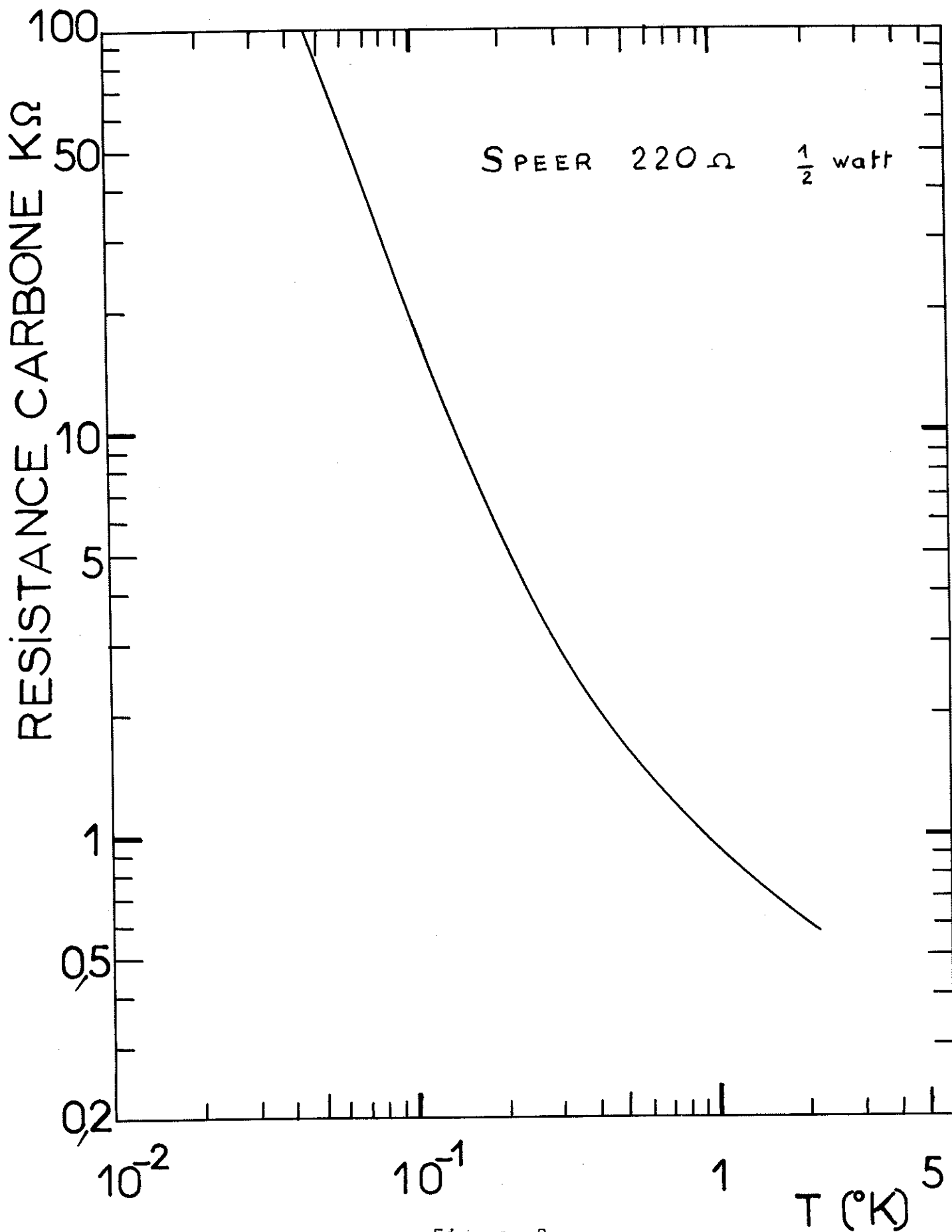


Figure 6

des rapports de courant $\frac{I_p}{I_b} = 2,2 ; 1 ; 0,47$ ou $0,22$. La gamme du pont, exprimée en μH , est modifiée dans le rapport inverse. Les valeurs des rapports sont déterminées avec précision en utilisant une boîte d'inductance mutuelle étalonnée. Ce circuit produit un déphasage négligeable et n'affecte pas, bien au contraire, la stabilité du pont. Cette modification de la gamme du pont a l'avantage supplémentaire de permettre d'adapter le pont à une bobine de mesure plutôt que l'inverse.

Des résistances de carbone (220 Ω Speer 1/2 watt) sont placées sur l'échantillon, les sels, les écrans pour en connaître la température en cours d'expérience. Ces résistances sont mesurées avec un pont de Wheatstone fonctionnant en alternatif à 200 Hz environ suivi d'une détection synchrone. Elles ont des valeurs typiques de 1 000 Ω à 1°K, 18 k Ω à 0,1°K et 50 k Ω à 60 mdeg., reproductibles à mieux que 1% pour une résistance donnée. En dessous de cette température, les valeurs obtenues ne sont pas reproductibles mais donnent en général 300 k Ω à 15 mdeg. Des valeurs aussi grandes que 600 k Ω (10^{-13} watt de puissance de mesure) ont été obtenues pour la résistance placée sur le deuxième sel. Ceci confirme que la saturation des courbes R(T) précédemment rapportée pour le même type de résistances n'est pas une propriété intrinsèque, mais est probablement due à un échauffement par courants induits (13) (14).

II - PROCEDURE EXPERIMENTALE

1) Refroidissement de 77°K à 1,3°K

A 77°K, l'air laissé dans l'enceinte à vide est pompé et le dewar est rempli d'hélium liquide. La circulation dans l'échangeur est alors mise en route. Le débit est réglé de façon à donner une vitesse de refroidissement du

premier sel légèrement plus faible que le maximum possible. Comme la vitesse de refroidissement de l'échantillon est fortement limitée par l'interrupteur thermique en étain, un débit trop grand évaporerait une quantité supplémentaire d'hélium liquide sans proportion avec le gain de vitesse de refroidissement de l'échantillon.

Avec un débit de 100 l (T P N)/heure, l'échantillon atteint 6°K en 10 heures environ, suivant l'enthalpie de l'échantillon.

Pour refroidir en dessous de 6°K, il faut réduire la température du bain à environ 2°K. Au point λ , on arrête la circulation d'hélium gazeux et on condense 200 cm³ (T P N) d'hélium dans l'échangeur. Le contact thermique est alors assuré par le superfluide. A ce moment, le dewar est rempli d'hélium, tout en conservant la température en dessous du point λ , et les sels sont aimantés. Le bain est alors refroidi à 1,2°K. Quand l'échantillon atteint 1,3°K, on pompe sur l'échangeur pour enlever le liquide et couper le contact entre le bain et le premier sel.

L'ensemble des opérations de 6°K à 1,3°K demande environ 6 heures. Le bain peut être maintenu à 1,2°K pendant encore 20 heures.

2°) Refroidissement en dessous de 1,3°K

Le sel du premier étage est désaimanté lentement pour maintenir un équilibre thermique approché entre les deux étages. Les deux interrupteurs thermiques sont "fermés" par le champ de fuite de la bobine du deuxième étage.

Il faut environ 3 h 1/2 pour effectuer cette désaimantation, ainsi réparties :

Champ magnétique		Température °K	Temps minutes
H	koe		
18		1,3	
10		0,65	20
6,75		0,60	25
2,25		0,25	60
0,9		0,13	60
0		0,06	30

Le deuxième étage atteint l'équilibre à 0,06°K environ 30 minutes après la fin de la désaimantation. Si on désaimante le premier étage en deux heures seulement, il faut une heure encore pour que le deuxième étage atteigne l'équilibre, mais sa température finale n'est que 0,13°K environ.

Le deuxième étage est alors désaimanté en 30 minutes. Le premier interrupteur thermique s'ouvre peu après le début de la désaimantation, coupant le contact thermique avec le premier sel. Le second interrupteur s'ouvre vers la fin de la désaimantation mais on le referme avec la bobine de niobium. Le temps nécessaire pour que l'échantillon atteigne sa température la plus basse, normalement 15 mdeg, varie entre 30 minutes et 90 minutes selon l'échantillon utilisé.

Immédiatement après la désaimantation, la température de l'écran thermique extérieur en contact avec le premier étage est de 0,3°K et celle de l'écran entourant l'échantillon d'environ 30 mdeg.

3) Mesure de la chaleur spécifique

Les chaleurs spécifiques sont mesurées de façon classique. L'échantillon est isolé thermiquement en ouvrant l'interrupteur thermique et est chauffé en paliers de $\delta T < 0,1 \text{ T}$. Le δT est déterminé par analyse de l'enregistrement du signal de sortie du pont d'inductance mutuelle. Afin de tenir compte de l'échauffement parasite, la dérive en température est enregistrée pendant quelques minutes avant et après chaque chauffage.

L'apport d'énergie parasite à 20 mdeg est inférieur à 2 ergs/minute. Au fur et à mesure que croît la différence de température entre l'échantillon et le deuxième étage (après environ 10 chauffages) l'apport apparent d'énergie parasite décroît et devient finalement négatif (à environ 70 mdeg peu après la désaimantation). L'échantillon est alors refroidi en fermant l'interrupteur thermique. Ceci permet de répéter plusieurs fois tous les points sauf ceux effectués aux plus basses températures. Les conditions thermiques étant chaque fois différentes, la possibilité d'erreurs systématiques est réduite.

La température moyenne de chaque ensemble d'environ 10 points augmente lentement tandis que le deuxième étage se réchauffe jusqu'à 1°K . On peut ainsi obtenir 150 points en dessous de $0,5^\circ\text{K}$ par désaimantation, le temps de mesure total étant approximativement de 15 heures.

4) Etalonnage du thermomètre

L'expérience se termine par l'étalonnage du thermomètre C M N en utilisant la tension de vapeur saturante du bain d'hélium entre $1,4^\circ\text{K}$ et $2,1^\circ\text{K}$. Pour éliminer

l'effet d'un léger paramagnétisme de l'enceinte à vide, l'étalonnage s'effectue en deux temps :

1°) En faisant varier la température du bain, on étalonne la résistance de carbone (220 Ω Spear), fixée au porte-échantillon, en fonction de la température.

2°) Le bain étant maintenu à sa température la plus basse (environ 1,2°K), l'échantillon et le porte-échantillon sont chauffés pour obtenir l'étalonnage de l'inductance mutuelle M en fonction de la résistance déjà étalonnée.

Pendant ces deux étapes, la température de chaque point est stabilisée au moyen d'un appareillage électronique utilisant la résistance de carbone mesurée avec le pont de Wheatstone comme détecteur de température. La stabilisation est obtenue exactement à l'équilibre du pont grâce à l'emploi d'un intégrateur. En choisissant les mêmes valeurs de R pour les deux étapes de l'étalonnage, on peut relier directement les valeurs de M à la température. En pratique, la première étape nécessite l'emploi de gaz d'échange dans le calorimètre et est donc effectuée après la seconde.

III - DISCUSSION DES RESULTATS

Nous discuterons des résultats avec un exemple particulier, celui d'un porte-échantillon qui représente la plus faible chaleur spécifique mesurée, et nous étendrons les conclusions aux autres résultats.

Ces résultats peuvent être représentés par une loi du type $C = AT^{-2} + BT$, où le premier terme représente la cha-

leur spécifique hyperfine magnétique du thermomètre C M N et le second terme la chaleur spécifique électronique du cuivre. Les valeurs de A et de B calculées par une méthode de moindres carrés donnent pour le nitrate de cérium magnésium

$$\frac{CT^2}{R} = 6,06.10^{-6}$$

et pour le cuivre $\gamma = 0,76 \text{ mJ mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$

L'écart quadratique moyen σ est $\pm 1,3 \%$ pour chaque terme, donnant une erreur probable de 1% (probabilité 50% pour que l'écart avec la valeur la plus probable soit $\pm 1 \%$) due à la seule dispersion aléatoire des points. Pour le C M N DANIELS et ROBINSON ont obtenu (15) $\frac{CT^2}{R} = 6,4.10^{-6}$ et plus récemment HUDSON et KAESER (16) donnent $\frac{CT^2}{R} = 5,76.10^{-6}$. Pour le cuivre pur (le cuivre utilisé pour le porte-échantillon n'était pas très pur), PHILLIPS (17) donne $\gamma = 0,695 \text{ mJ mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ et DU CHATENIER (18) $\gamma = 0,72 \text{ mJ mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

La faible erreur statistique probable de $\pm 1 \%$ sur les coefficients A et B est obtenue (comme il est évident, en regardant la dispersion de la figure 7), grâce au grand nombre de points de mesure (100 environ. L'erreur statistique est donc divisée par 10).

L'origine de la dispersion varie avec la température. Au dessus de $0,2^\circ\text{K}$, la dispersion provient principalement du manque de sensibilité du thermomètre magnétique dû à la limitation du courant primaire comme il a été expliqué plus haut (voir appendice). Une amélioration aurait pu être obtenue dans cette gamme de températures, par exemple en utilisant le thermomètre à résistance de carbone ; ceci n'a pas

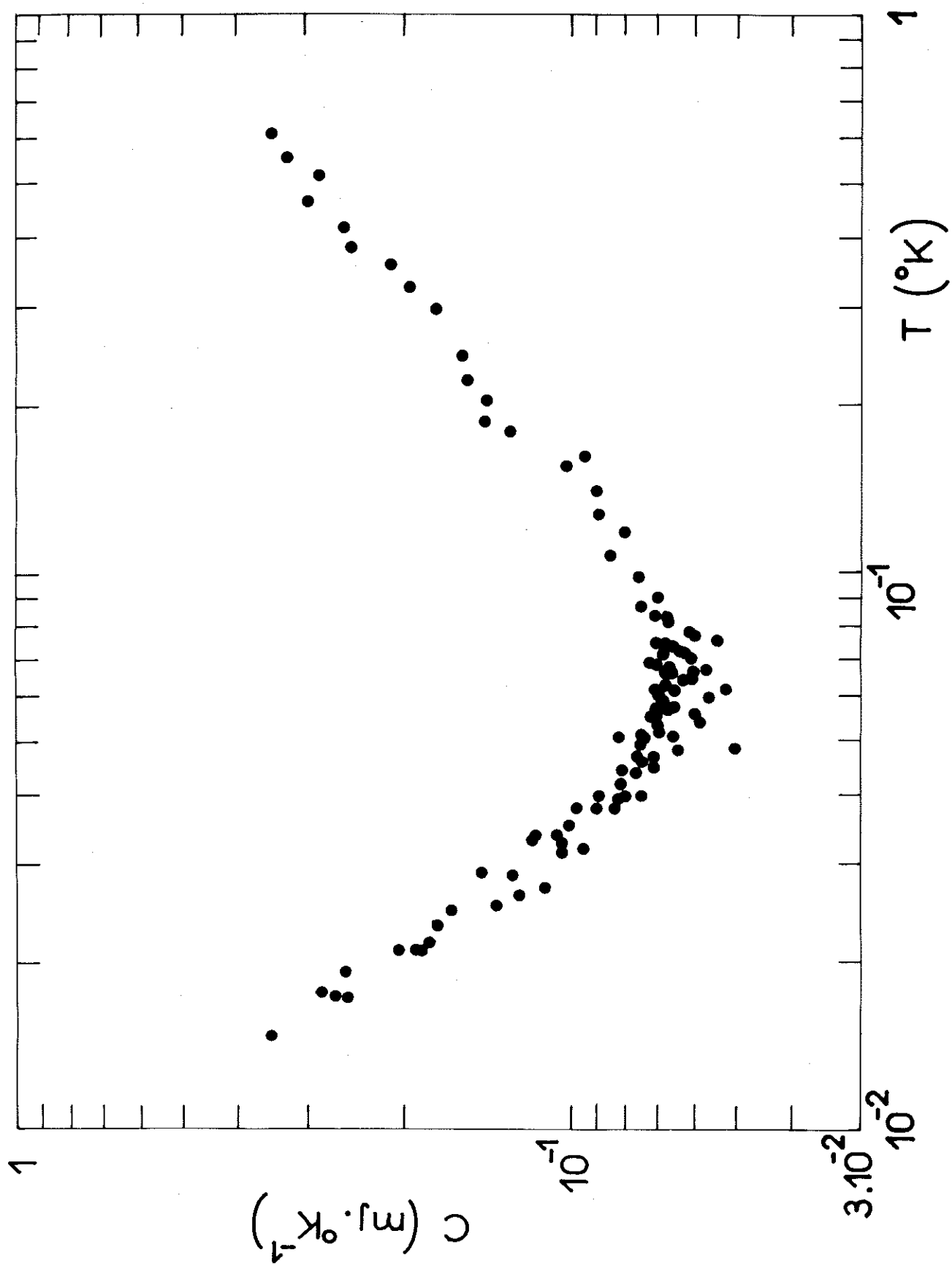


Figure 7

été jugé nécessaire puisque la contribution hyperfine à la chaleur spécifique des échantillons intéressants n'était importante qu'au dessous de $0,1^{\circ}\text{K}$. Cette dispersion est aussi due à un moins bon isolement thermique de l'échantillon par rapport aux sels et aux écrans.

Dans la gamme comprise entre $0,06^{\circ}\text{K}$ et $0,2^{\circ}\text{K}$ environ, la dispersion peut être attribuée principalement à la faible valeur absolue de la capacité calorifique. C'est aussi la région où sont faits le plus grand nombre de points de chaleur spécifique.

En dessous de $0,06^{\circ}\text{K}$ environ, la gamme la plus intéressante, la dispersion est principalement due au long laps de temps nécessaire pour que s'établisse l'équilibre thermique entre l'échantillon, le porte-échantillon et le thermomètre magnétique, d'où une certaine incertitude dans l'extrapolation des courbes de dérive (voir figures 8). Comme des conditions de déséquilibre thermique peuvent mener à des erreurs systématiques, la réponse thermique du système a été étudiée en détail.

Jusqu'à $0,1^{\circ}\text{K}$, la constante de temps thermique du thermomètre est inférieure à la constante de temps du pont de mesure, soit environ 1 seconde. Aux plus basses températures, il faut normalement quelques minutes pour que s'établisse l'équilibre thermique entre le thermomètre et l'échantillon après chauffage. La constante de temps observée n'est pas due à la constante de temps du thermomètre seul. En fait, la constante de temps τ caractéristique de l'échange d'énergie entre deux capacités thermiques, l'échantillon C_1 et le thermomètre C_2

Temps de

chauffage : 1,231 s

ΔT : 1,43 m°K

T_M : 20,90 m°K

perdes : 0,8 erg/mn

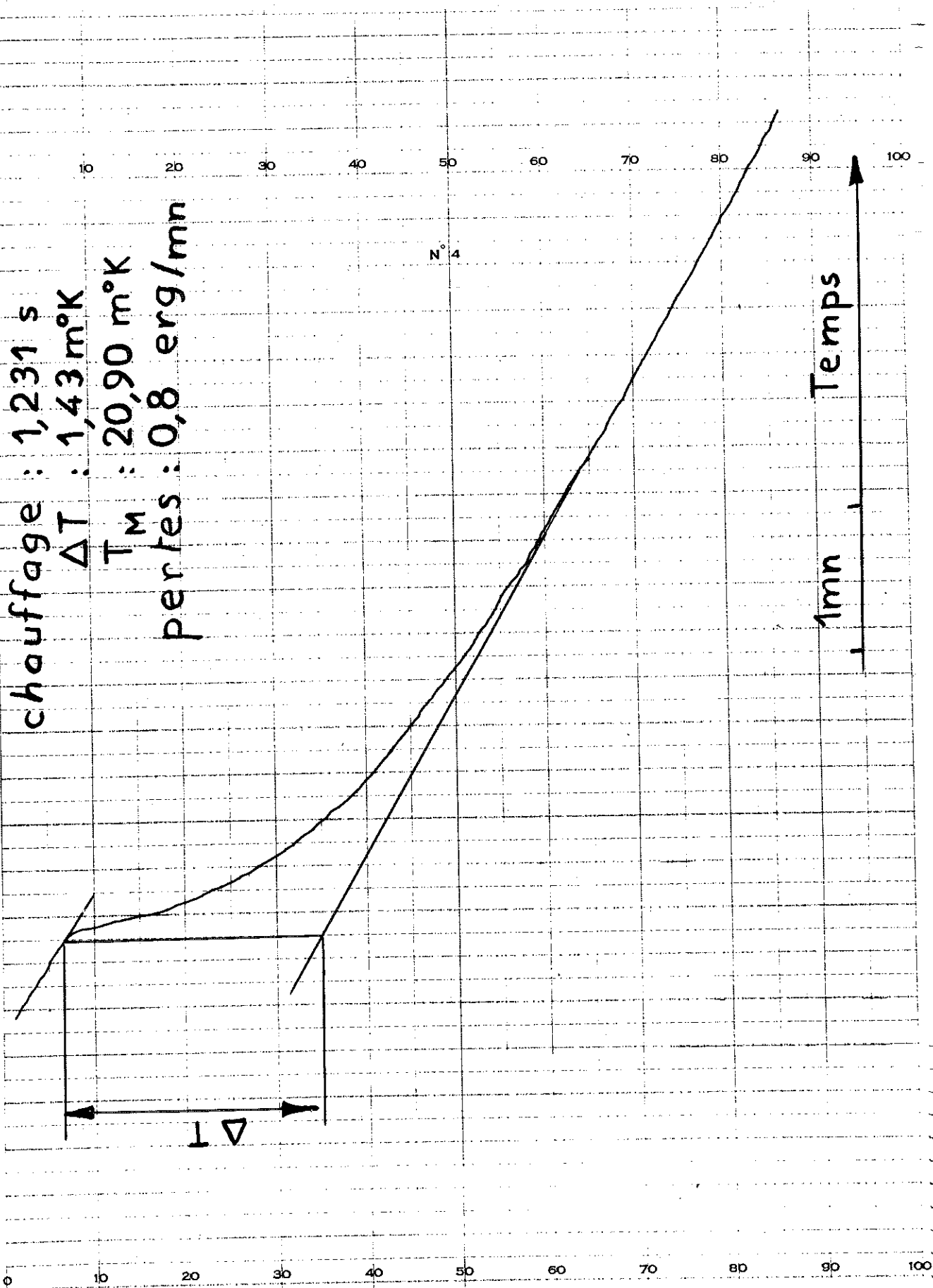


Figure 3a

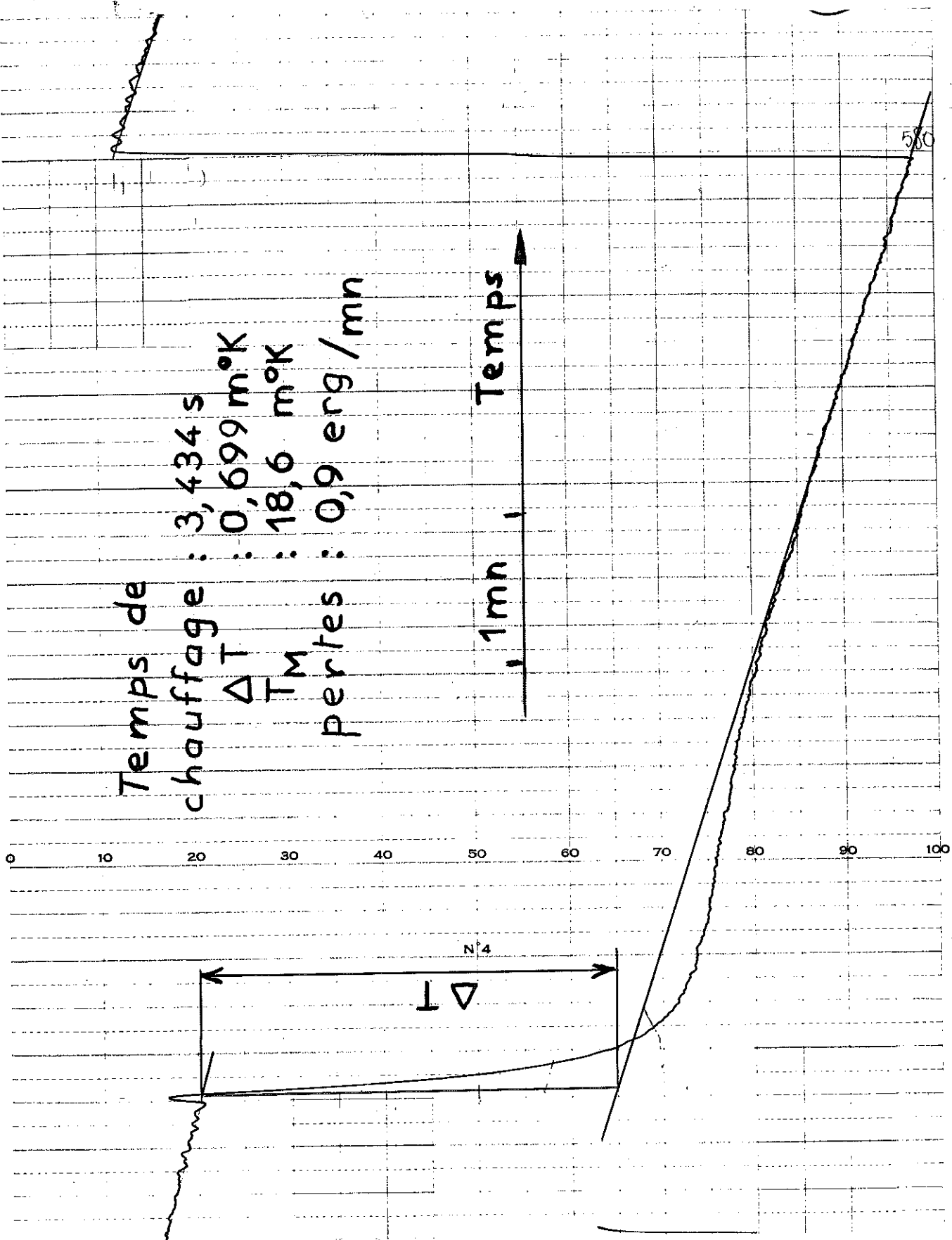


Figure 8b

reliés par une résistance thermique R, est :

$$\tau = R \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$$

Les résistances thermiques en question sont une combinaison compliquée de résistances de contact thermique et de résistivités thermiques. Pour le système sel paramagnétique-cuivre, la résistance effective totale peut s'écrire :

$$R = \frac{\alpha}{S T^n}$$

S est la surface de contact. L'expérience a donné pour n une valeur comprise entre 2 et 3 selon le système étudié (19).

Dans le cas de nos mesures de chaleur spécifique du porte-échantillon seul, $C_1 = \gamma T$ et, en dessous de 60 mdeg, $C_2 \gg C_1$. La constante de temps thermique doit donc être donnée par :

$$\tau \simeq R C_1 = \frac{\alpha \gamma}{S T^{n-1}}$$

Expérimentalement τ peut être représenté par :

$$\tau \simeq \frac{0,23}{T^{1,2}} \text{ sec.} \quad (\text{figure 9})$$

d'où l'on déduit que $n \sim 2,2$ et $\alpha \sim 2.10^{-4}$ cgs, en accord raisonnable avec les autres auteurs.

Avec un échantillon ayant une chaleur spécifique $C_1 = \frac{b}{T^2} \gg C_2 = \frac{a}{T^2}$, τ devrait être donné par :

$$\tau \simeq R C_2 = \frac{\alpha a}{S T^{4,2}}$$

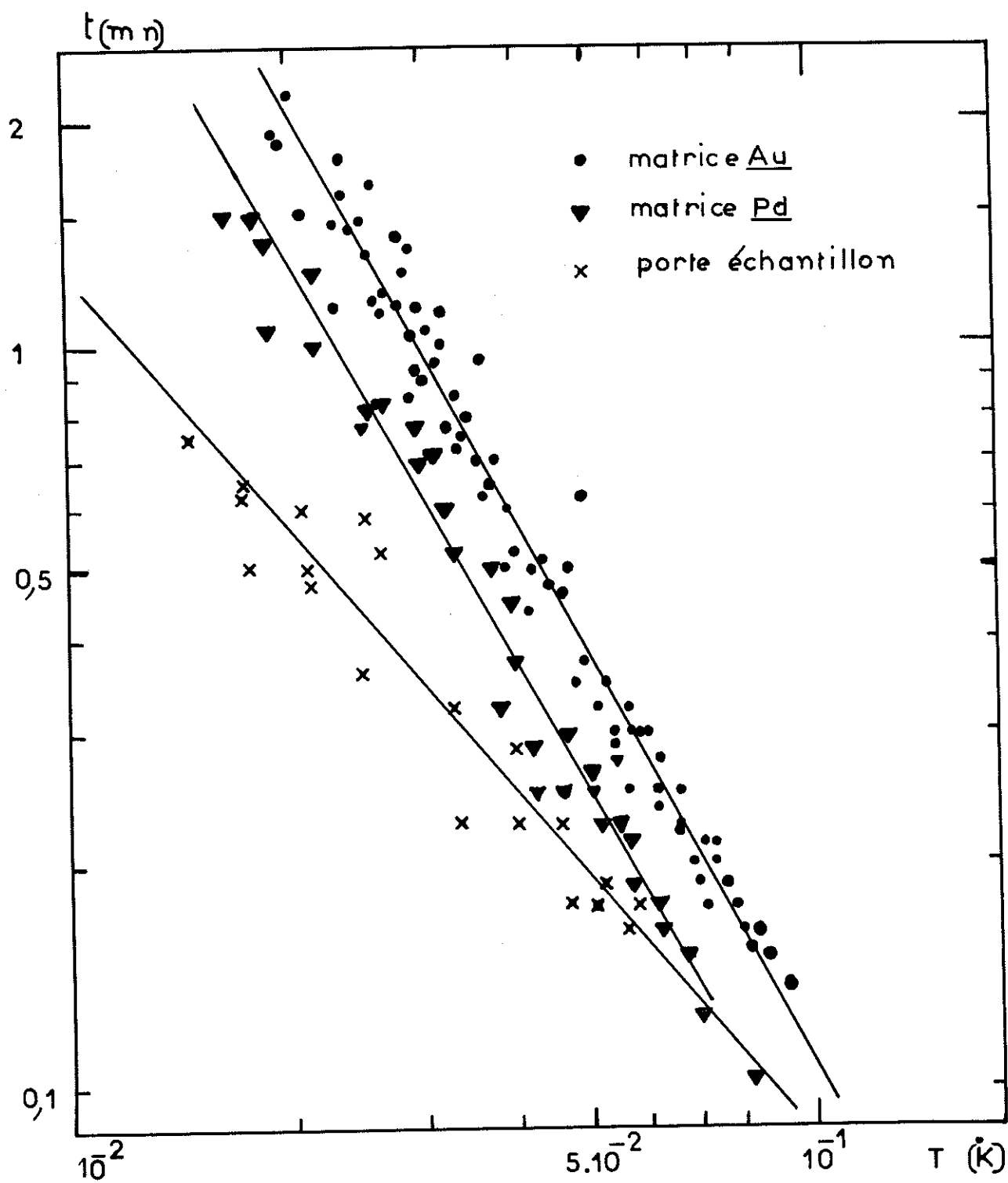


Figure 9

Expérimentalement, on obtient deux types différents de résultats (figure 9). Pour les échantillons Au-Fe, Au-Cr, (figure 8a), τ pouvait être représenté par :

$$\tau \approx \frac{0,10}{T^{1,8}}$$

et pour le Pd-Fe par :

$$\tau \approx \frac{7.10^{-2}}{T^{1,8}}$$

Pour les échantillons Fe-Rh 50 % (figure 8 b), Y-Gd 5,9 %, La-Ho 0,8 %, la réponse était bien plus rapide, mais τ ne pouvait être bien défini parce qu'il se produisait une légère surchauffe du thermomètre. Les échantillons Au-Ti et Au-V se situaient entre les deux. La différence entre ces résultats et les prévisions peut s'expliquer en supposant que lors d'un chauffage une grande partie de la chaleur est absorbée au début par le porte-échantillon. Ceci peut être dû à une diffusivité thermique très faible de l'échantillon, ou encore à un long temps de relaxation spin nucléaire-électrons de conduction ($\tau_1 \tau \sim 4,6 \text{ sec } ^\circ\text{K}$ pour Au) (20). Cette chaleur emmagasinée dans le porte-échantillon passe ensuite à l'échantillon et au thermomètre avec une constante de temps déterminée principalement par la faible chaleur spécifique du porte-échantillon. La dépendance en température observée, $\tau \propto \frac{1}{T^{1,8}}$, se trouve bien entre $\frac{1}{T^{1,2}}$ obtenu pour le porte-échantillon seul et la variation prévue en $\frac{1}{T^{4,2}}$.

La surchauffe du porte-échantillon produit une modification dans les apports de chaleur parasite pendant et juste après la période de chauffage. Pour l'ensemble porte-échantillon-thermomètre magnétique, à 21 mdeg, la quantité de chaleur utili-

sées par point, environ 2,7 ergs, peut produire une surchauffe maximale du cuivre de 17 mdeg. En tenant compte des valeurs mesurées d'apports d'énergie parasite en fonction de la température et de la constante de temps thermique, la perte maximale possible de chaleur est 0,20 erg, c'est-à-dire 7,5 % du total. Donc la chaleur spécifique mesurée à 21 mdeg peut être 7,5 % trop grande. Cette erreur possible devient nulle vers 50 mdeg.

Ce phénomène peut être la cause d'une autre erreur systématique. Si l'on suppose en effet qu'il arrive un certain flux de chaleur sur le thermomètre, il existe un gradient de température entre le thermomètre et le porte-échantillon

$$\Delta_0 T = R \dot{Q} \quad \dot{Q} \leq 10^{-2} \text{ erg sec}^{-1}$$

$$\Delta_0 T = \frac{4 \cdot 10^{-7}}{T^{2,2}} \text{ } ^\circ K$$

Ce $\Delta_0 T$ introduit une erreur sur les mesures de la température et de l'augmentation de température δT lors d'un point de chaleur spécifique.

Sur la température T

$$\frac{dT}{T} = - \frac{\Delta_0 T}{T} = - \frac{4 \cdot 10^{-7}}{T^{3,2}} = - \frac{\alpha}{T^{3,2}}$$

sur δT

$$\delta T = T_f - T_i$$

$$T = \frac{T_f + T_i}{2}$$

$$\delta T = \left(T + \frac{\delta T}{2} \right) - \left(T - \frac{\delta T}{2} \right)$$

$$d \delta T = - \alpha \left\{ \frac{1}{\left(T + \frac{\delta T}{2} \right)^{2,2}} - \frac{1}{\left(T - \frac{\delta T}{2} \right)^{2,2}} \right\}$$

$$d\delta T = \frac{\alpha}{T^{2,2}} \quad 2,2 \quad \frac{\delta T}{T}$$

$$\frac{d\delta T}{\delta T} = \frac{2,2 \alpha}{T^{3,2}}$$

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T}$$

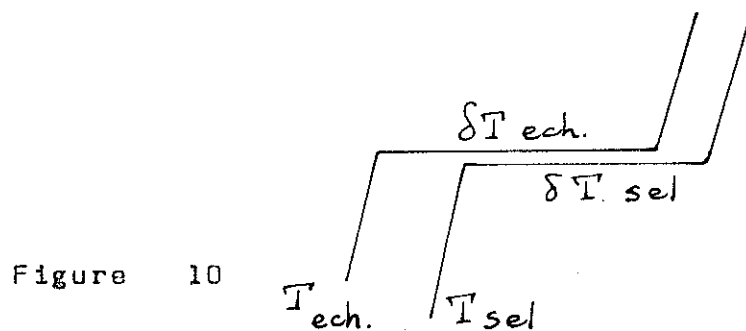
$$\frac{dC}{C} = - \frac{d\delta T}{\delta T}$$

$$A = CT^2 \quad \frac{dA}{A} = \frac{dC}{C} + 2 \frac{dT}{T} = - \frac{d\delta T}{\delta T} + 2 \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dA}{A} = - \frac{2,2 \alpha}{T^{3,2}} - \frac{2 \alpha}{T^{3,2}} = - \frac{4,2 \alpha}{T^{3,2}}$$

Pour $T = 2 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}$ $\frac{dA}{A} \approx 50\%$

$T = 3 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}$ $\frac{dA}{A} \approx 13\%$



Cette erreur est énorme. Nous devons cependant nous souvenir que nous avons envisagé un cas extrême, celui où toute la chaleur parasite arrive sur le thermomètre, ce qui est extrêmement peu probable, la plus grande partie devant aller sur l'échantil-

lon et le porte-échantillon.

Combinant toutes ces erreurs avec celles dues à l'étalonnage et à la quantité d'énergie apportée lors des points de chaleur spécifique (cf. Appendice 7), l'erreur probable sur la chaleur spécifique hyperfine du C M N est - 7 % + 3 %.

Dans le cas de mesures de chaleur spécifique d'échantillons, il faudra ajouter cette erreur dans le rapport des masses respectives à celles faites sur la mesure de l'ensemble échantillon + porte-échantillon, qui sont absolument toutes du même type.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSIONS

L'appareil construit rendant accessible une nouvelle gamme de températures, il devenait possible d'effectuer des expériences pour vérifier ou infirmer certains modèles. C'est dans ce but que nous avons étudié plusieurs systèmes différents choisis pour l'intérêt qu'ils suscitent actuellement. Deux types de problèmes ont été étudiés :

--- Les couplages hyperfins induits sur les noyaux de la matrice par des impuretés de transition :

- titane, vanadium, chrome, fer, cobalt dilués dans l'or
- fer dilué dans le palladium
- fer dans l'alliage ordonné $\text{Fe}_{0,52} \text{Rh}_{0,48}$

--- Les couplages hyperfins propres aux terres rares :

- gadolinium métallique
- gadolinium dilué dans l'yttrium
- holmium dilué dans le lanthane

La diversité de ces problèmes montre bien les possibilités nouvelles offertes par les mesures aux températures très basses.

I - ALLIAGES DILUES D'ELEMENTS DE TRANSITION DANS UN METAL NORMAL

A/ ALLIAGES DILUES D'ELEMENTS DE TRANSITION (Ti, V, Cr, Fe, Co) DANS L'OR

On sait que la présence d'impuretés dans une matrice métallique induit à grande distance des oscillations de charge $\Delta\rho$ en $\frac{\cos(2kfr + \phi)}{r^3}$ dans la bande de conduction de la matrice. Dans le cas d'impuretés de transition dans une matrice normale, les électrons sont localisés dans des états d liés virtuels (21). Selon l'impureté et la matrice, il peut y avoir découplage des deux directions de spin. L'impureté possède alors un moment magnétique. En plus des oscillations de charge, il se produit une polarisation de spin induite dans la bande de conduction (interactions oscillantes et décroissantes en $\frac{1}{r^3}$ du type R K K Y)

$$\delta p = \delta p \uparrow - \delta p \downarrow$$

Ces deux types de polarisation, de charge et de spin, rendent possible des couplages électrique et magnétique sur les noyaux de la matrice.

Nous avons mesuré la chaleur spécifique hyperfine de tels alliages dilués d'éléments de transition magnétiques ou non dans une matrice noble. Nous avons choisi l'or de préférence à l'argent ou au cuivre parce que les éléments de transition y sont solubles jusqu'à des concentrations bien supérieures, suffisamment grandes pour que le couplage soit mesurable avec assez de précision. Malgré cette plus grande solubilité il a fallu dans certains cas tremper les alliages pour être certains d'être en présence d'un alliage suffisamment désordonné et homogène.

1) Echantillons

Tous les renseignements concernant les échantillons, métaux de base, préparation, traitements thermiques, poids et dimensions, sont réunis dans le tableau 1. Notons que nous n'avons pas fabriqué d'alliages Au-Mn et Au-Ni. Le premier a déjà été mesuré jusqu'à 30 mdeg (18). Pour le second, nous craignons, à tort semble-t-il, un effet trop faible pour être mesurable avec précision, ainsi que des difficultés métallurgiques.

2) Résultats (figures 11 à 16)

Les valeurs numériques des résultats de nos mesures de chaleur spécifique sont rassemblées dans le tableau 2 et comparées à celles obtenues par d'autres expérimentateurs avec les mêmes échantillons ou avec des échantillons différents.

a) Terme linéaire en température, électronique et magnétique

Quoique l'obtention de ce terme ne soit qu'accessoire pour nous et qu'il ne corresponde pas à la gamme la plus sensible de l'appareil, les valeurs obtenues méritent quelques commentaires.

La valeur de $1,2 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-2}$ obtenue pour le terme linéaire en température de l'alliage $\text{Au}_{0,94} \text{Ti}_{0,06}$ présente un supplément d'environ $0,45 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{K}^{-2}$ par rap-

SYSTEME ETUDIE	MATERIAUX DE BASE		PREPARATION	TRAITEMENTS THERMIQUES		Poids g Dimensions mm	Fabriqu par
	MATRICE	IMPURETE		RECUIT	TREMPE		
Au	fil		fondus en creuset d'a- lumine sous hydrogène 4 h 1150°C Refroidisse- ment lent			λ = 20 φ 13 49,02 g	Groupe Métal- lurgique du labo- ratoire
Au-Fe 3%	Lyon	fil				λ = 20 φ 13 50,91 g	
Au-Fe 1%	Allemand	light				λ = 20 φ 13 48,017 g	
Au-Fe 1%	99,99 %	99,999 %		sous hydro- gène 24 h 980°C	Depuis 980°C sous 120 Kg d'hydrogène	idem	
Au-Cr 3%	fil	grenaille Johnson Matthey 99,999%	fondus par induction creuset d'alu- mine sous vide et coulés			λ = 20 φ 13 49,660 g	Métal- lurgie Physique du Soli- de CENG
Au-Ti 6%	Johnson Matthey	barre Johnson Matthey 99,9%				λ = 20 φ 20 174,3 g	
Au-V 10%	99,999%	fil M RC 99,99%				λ = 20 φ 20 176,0 g	

TABEAU 1

Impureté	Concentration C %	$\frac{A}{R} 10^{-7}$	Erreur %	BmJ	Erreur %	Autres mesures sur	
						le même échantillon	d'autres échantillons
Tl	6	4,80	-7,+3	1,2	± 15%		1,1 (24)
V	10	5,8	-7,+3	5,0	± 12%	4,6 (22)	1,23 $\sigma=0,014$ (18)
Cr	3 trempé	4,3	-7,+3	3,0	± 15%		3,2 $\sigma=0,18$ % (18)
Mn	0,16	12,7 (18)					
Fe	1	1,05	-12,+8	2,50	± 11%		2,26 $\sigma=0,092$ % (18)
	1 trempé	0,95	-12,+8	5,7	± 11%	5,5 (23)	4,1 (25)
	3	3,80	-8,+4	4,9	± 10%		5,1 (25)
	6 trempé	99	-10,+6	14,6	± 12%	13,0 (24)	
Co							

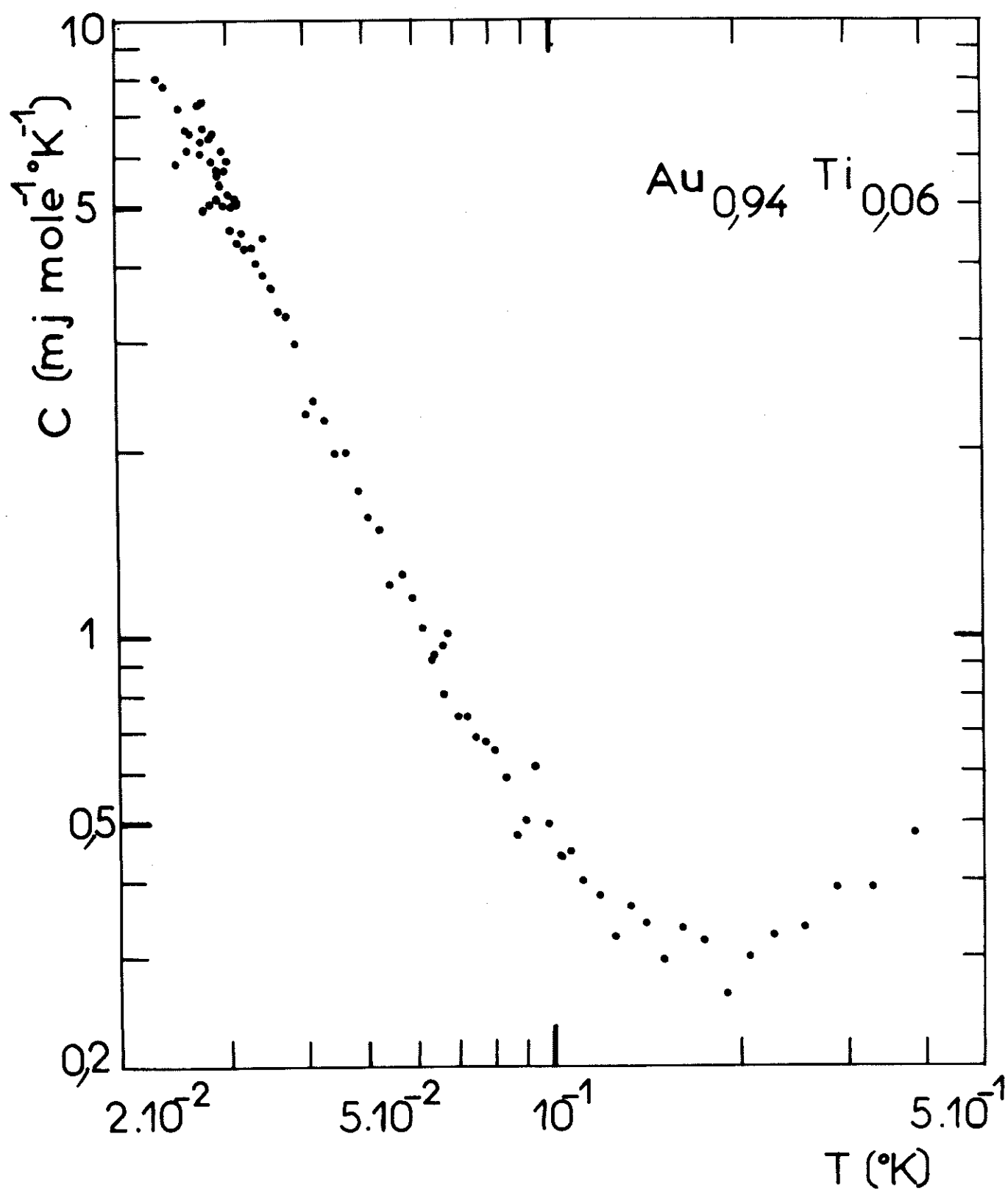


Figure 11

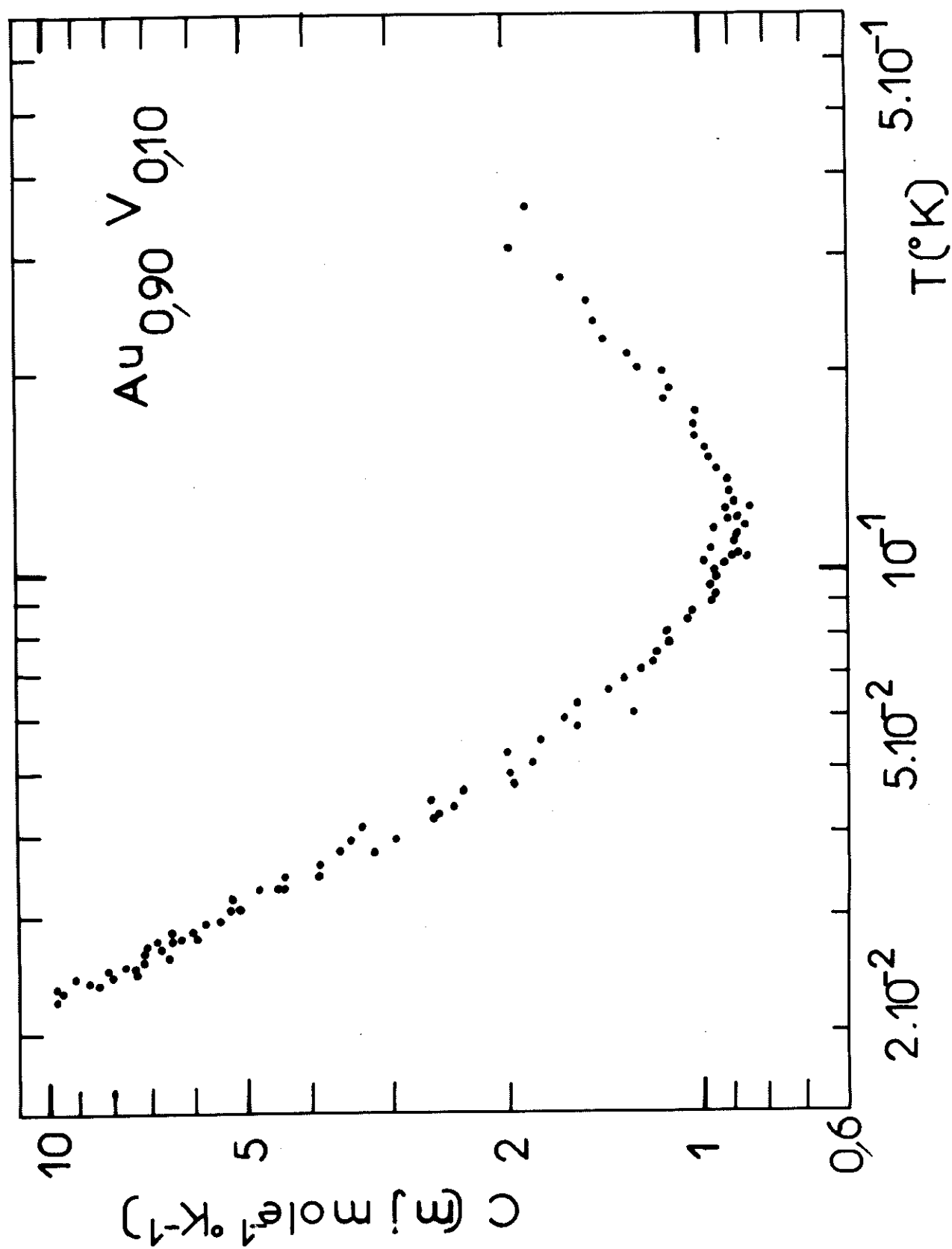


Figure 12

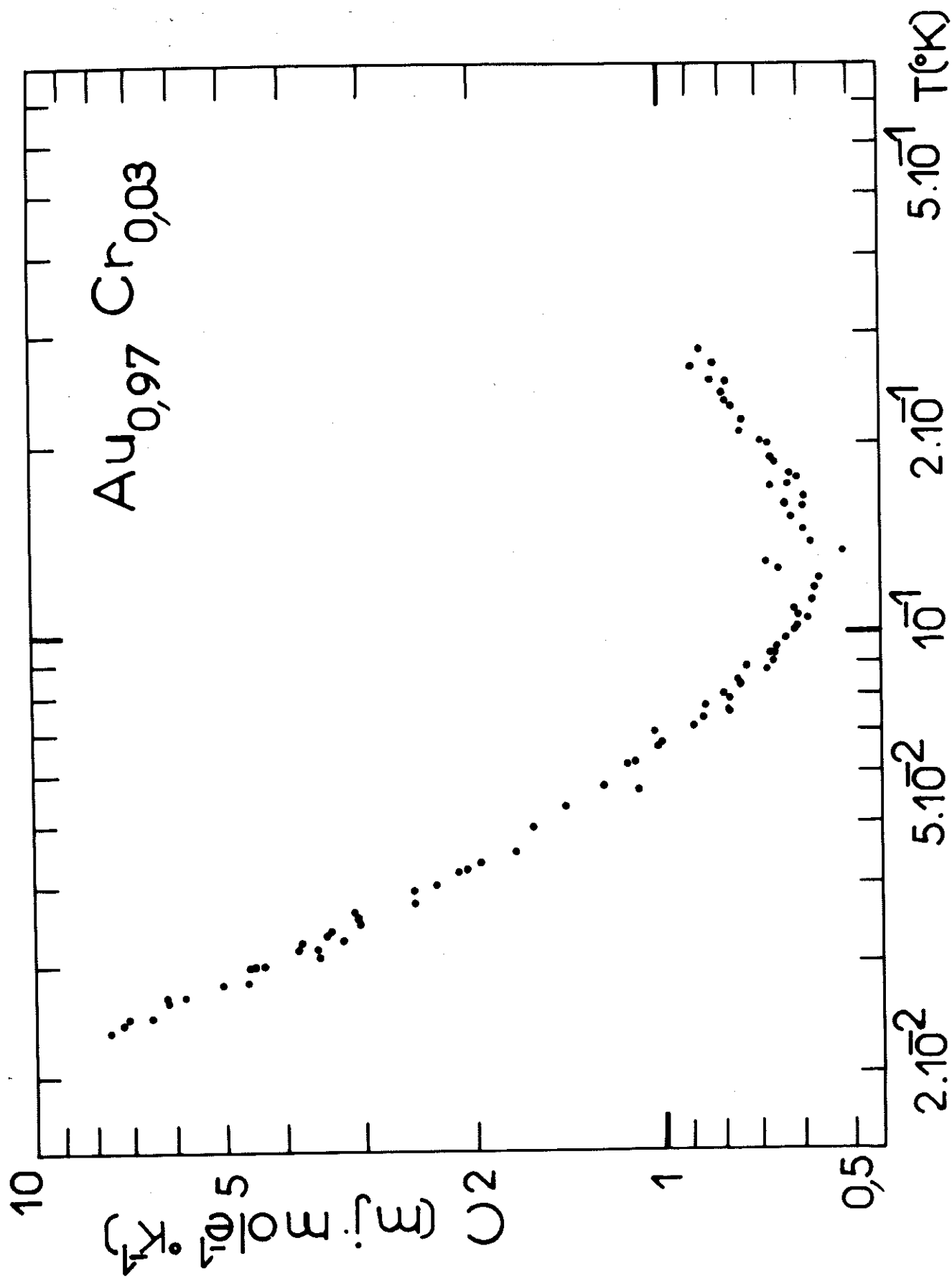


Figure 13

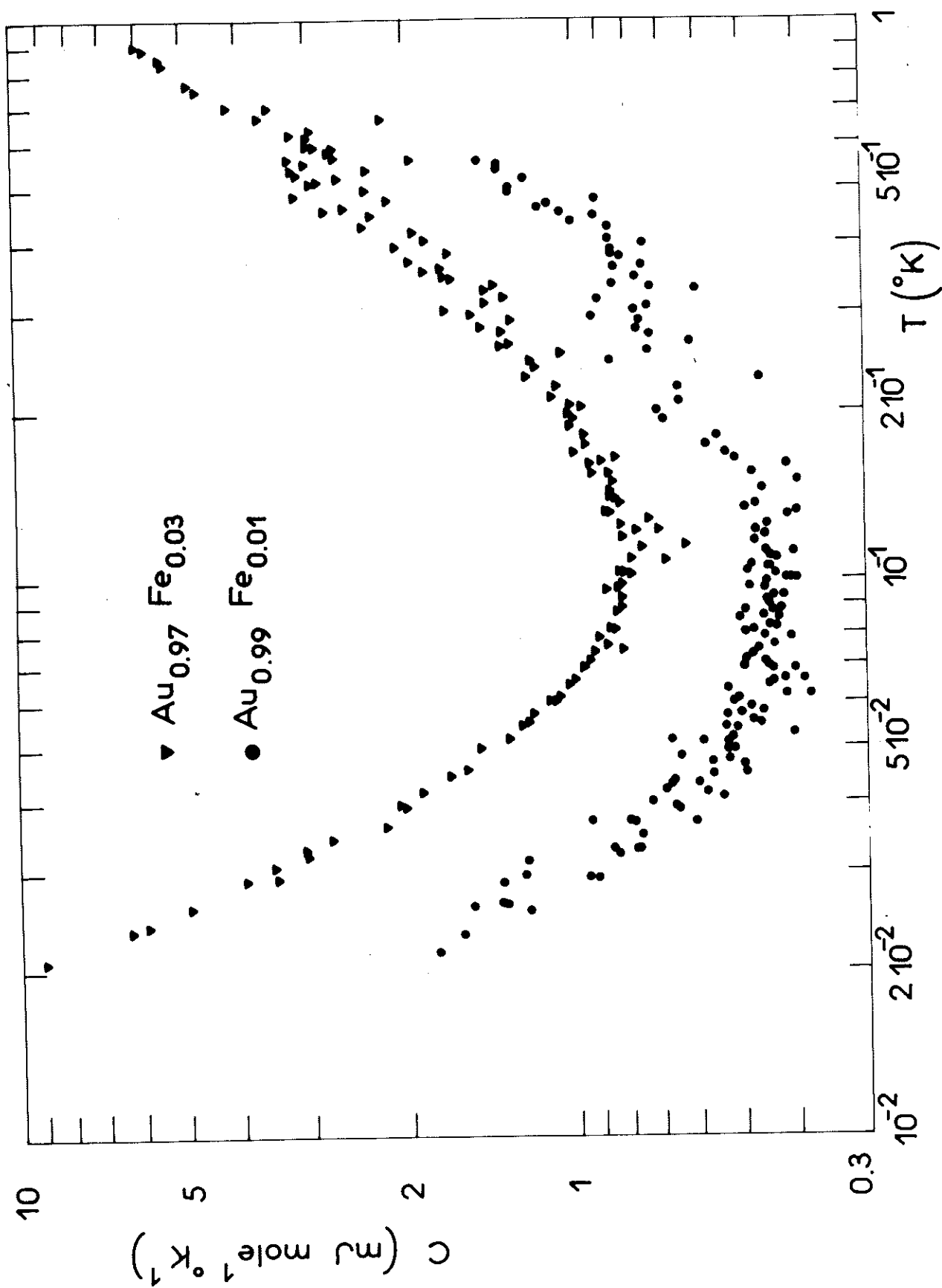


Figure 14

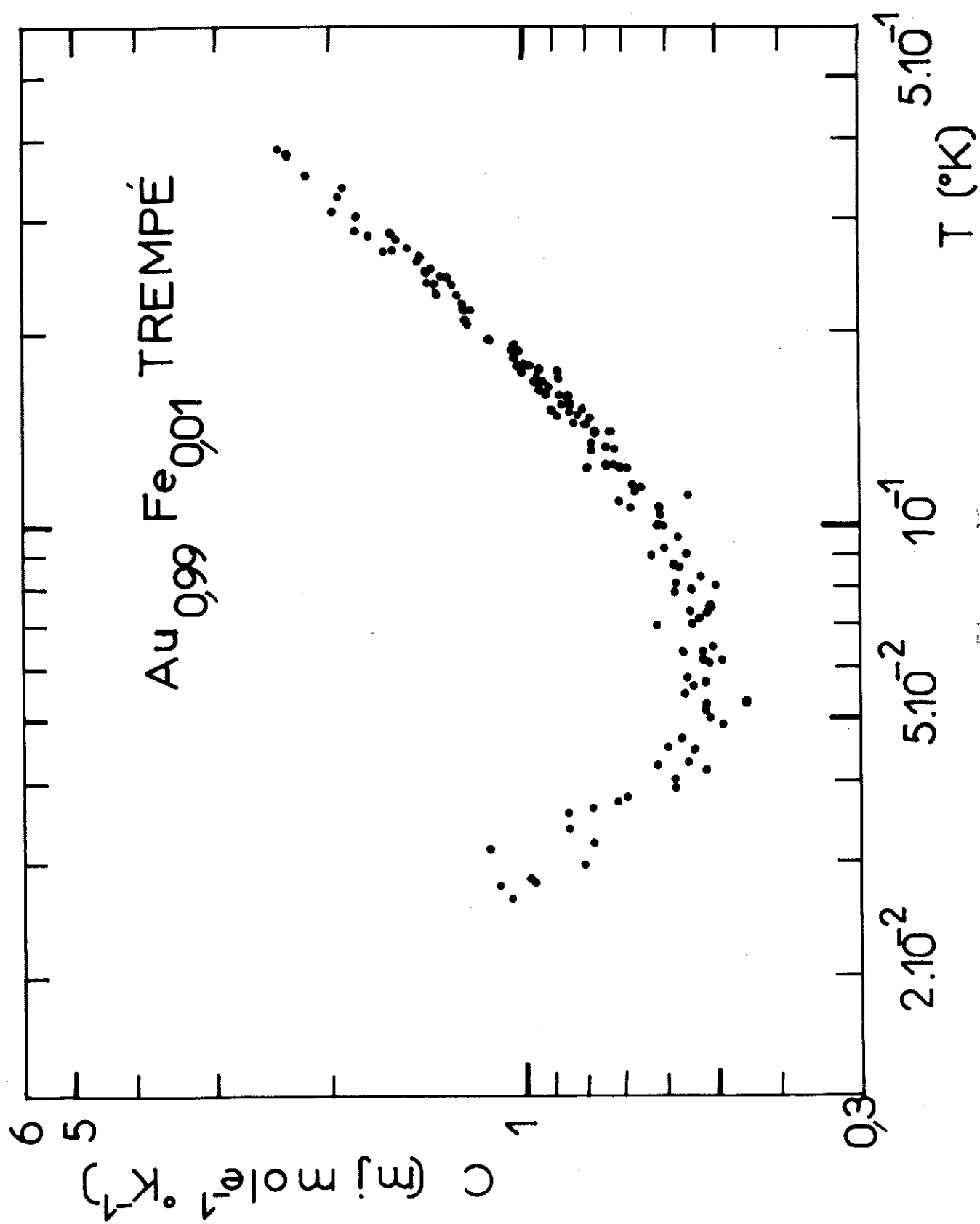


Figure 15

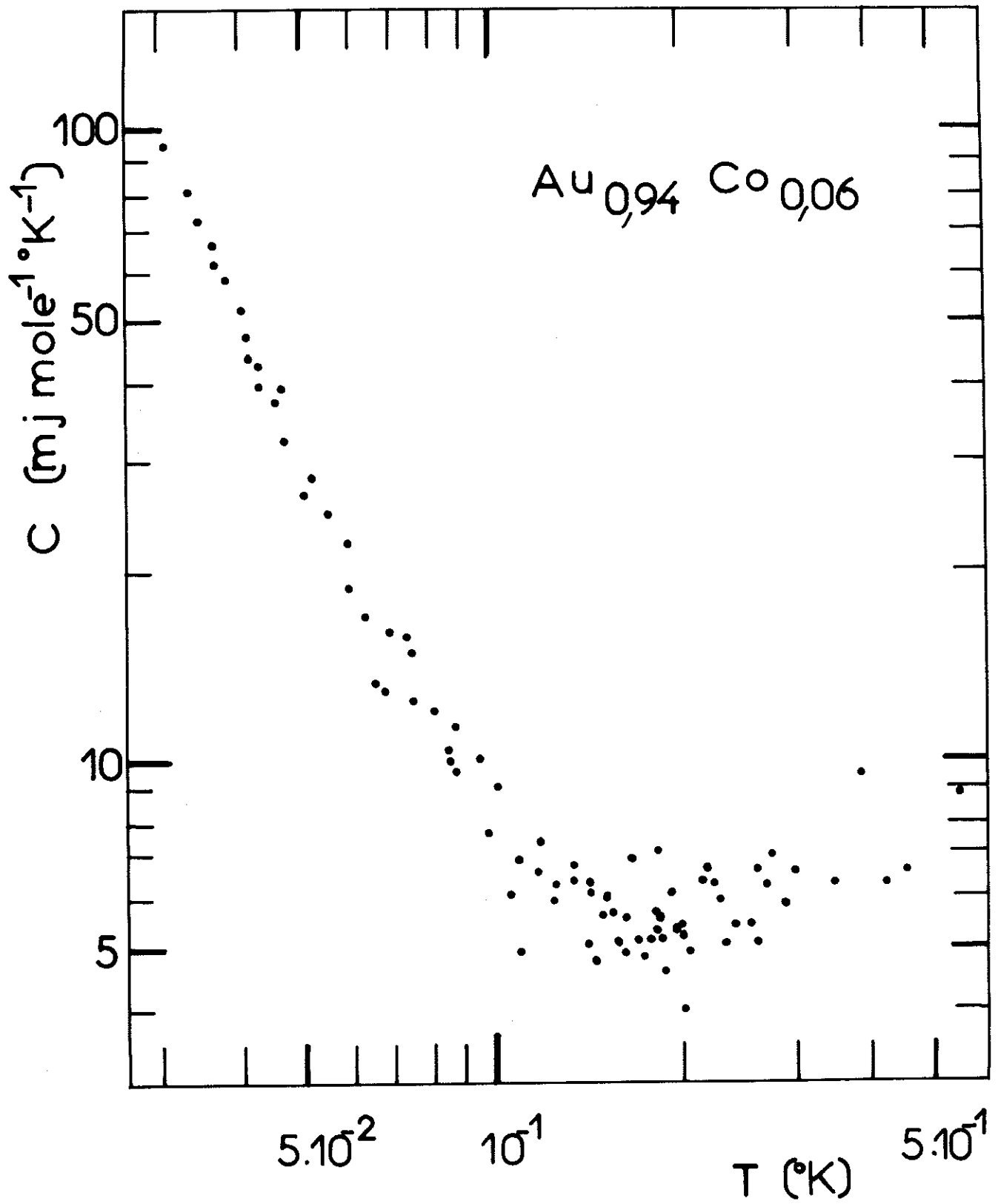


Figure 16

port au terme électronique de l'or pur (19). Ce terme semble difficilement explicable par l'augmentation de densité d'états au niveau de Fermi.

Pour l'alliage $\text{Au}_{0,90}\text{V}_{0,10}$ c'est un terme supplémentaire, linéaire en température (au moins dans la gamme $0,3^\circ\text{K} - 3^\circ\text{K}$ (22)) d'environ $4 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-2}$ qui vient s'ajouter au terme électronique de $0,74 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-2}$ de l'or pur et qu'il faut expliquer.

Le vanadium est presque magnétique dans l'or. Nous pouvions craindre qu'il le soit ici, pour une concentration de 10 %, ou supposer la présence dans l'alliage d'amas d' Au_4V ferromagnétique (26). Des mesures d'aimantation faites au Laboratoire (27) entre 1°K et 4°K montrent qu'il n'en est rien et donnent une susceptibilité $\chi \approx 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g}$, soit $\chi \approx 10,5 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g}$ après correction du diamagnétisme de l'or (pour l'or $\chi_p = 0,24 \text{ ou } 0,054 \cdot 10^{-6} \text{ uem/g}$ (28)). Nous avons comparé dans le tableau 3 nos valeurs de chaleur spécifique et de susceptibilité à celles précédemment obtenues à basse température. Susceptibilité et chaleur spécifique supplémentaire

c	0,1	0,2	0,7	1	1,3	3	7	10	11	15	20
$\chi(10^{-7})$				4,3 (30) 2,4 (29) 2 (32)		5,4 (29)	9,8 (29)	10,5	8,7 (29)	12 (29)	25 (31)
$\Delta\gamma$ $\text{mJ mole}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-2}$	0,06 (18)	0,10 (18)	0,43 (18)		0,49 (18)			4			

Tableau 3

sont proportionnelles à la concentration d'impuretés (figures 17 et 18). Nous sommes donc en présence d'un effet à une impureté et non pas d'une interaction entre impuretés magnétiques par exemple, qui donnerait une contribution indépendante de la concentration (cf. chapitre I).

Les alliages or-vanadium intéressent actuellement de nombreux auteurs (33) (8) qui expliquent certaines anomalies de pouvoir thermoélectrique, résistivité électrique, susceptibilité, observées dans ces alliages en termes d'états presque liés formés par une interaction d'échange s - d négative entre le moment magnétique localisé sur l'impureté et les spins des électrons de conduction de la matrice métallique, ou "effet KONDO". Ces auteurs donnent pour le vanadium une température de KONDO T_k d'environ 300°K, T_k étant la température en dessous de laquelle l'état presque lié est plus ou moins bien formé. Nous avons donc pensé attribuer à l'effet KONDO la susceptibilité et la chaleur spécifique mesurées.

Des mesures de susceptibilité faites au dessus de 77°K (29-32) montrent que les alliages or-vanadium suivent une loi de Curie Weiss $\chi = \frac{C}{T + \theta} + \theta$, avec une température de Curie paramagnétique θ de l'ordre de 200°K et donnant un moment effectif de 3,1 μ_B . Récemment KONDO a estimé théoriquement que la variation en température de la susceptibilité serait proportionnelle, pour $T \ll T_k$, à $\frac{1}{T + T_k}$ (32). La température de Curie paramagnétique θ pourrait donc bien être du même ordre de grandeur que T_k . Effectivement $\theta \approx 200^\circ\text{K}$ correspond bien aux températures $T_k \approx 300^\circ\text{K}$ déjà proposées. KONDO a aussi conclu qu'un ordre de grandeur de la susceptibilité à 0°K est donné par $\frac{\mu_B^2}{k T_k}$. Si l'on prend $T_k \approx 300^\circ\text{K}$, ceci donne

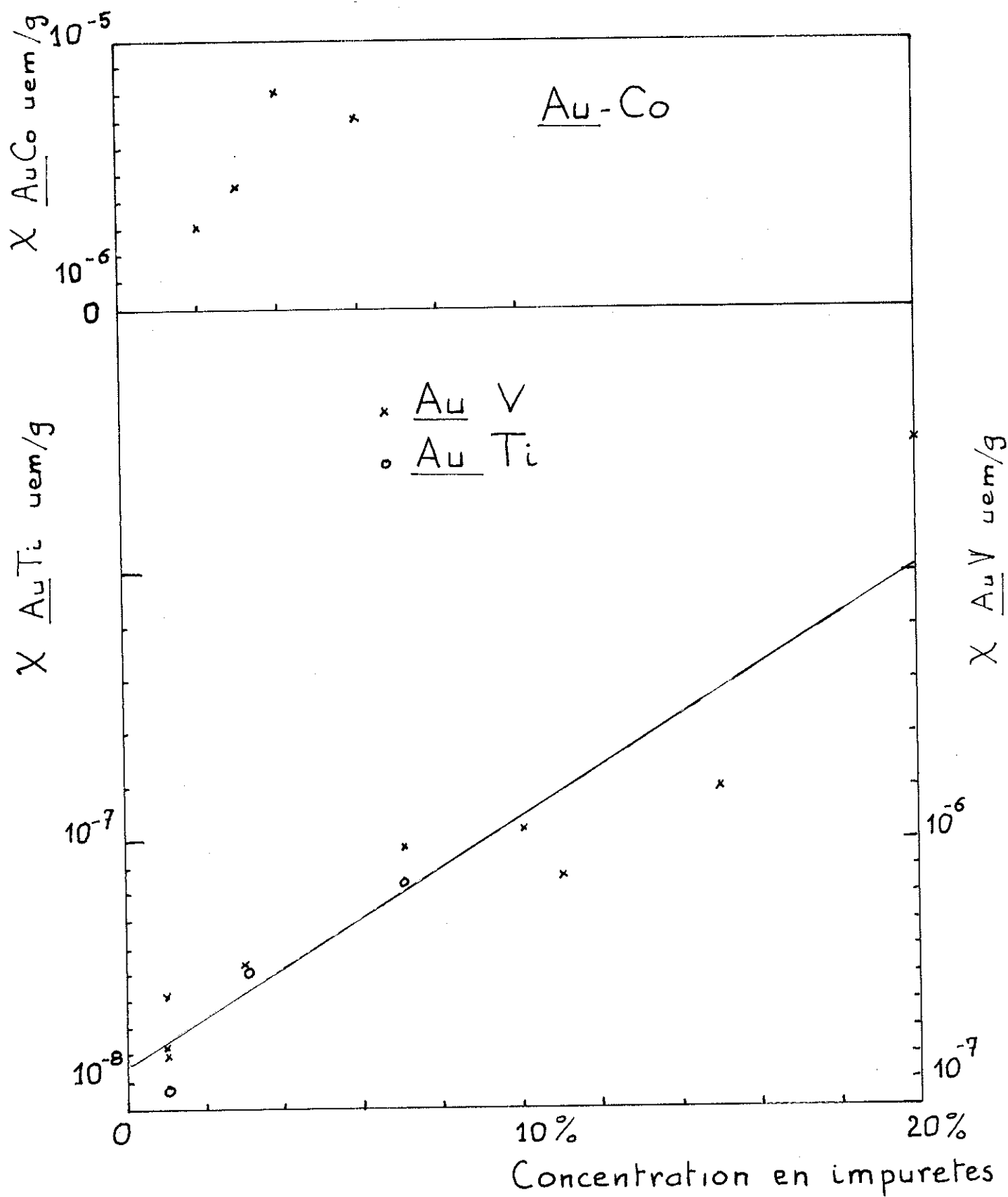


Figure 17

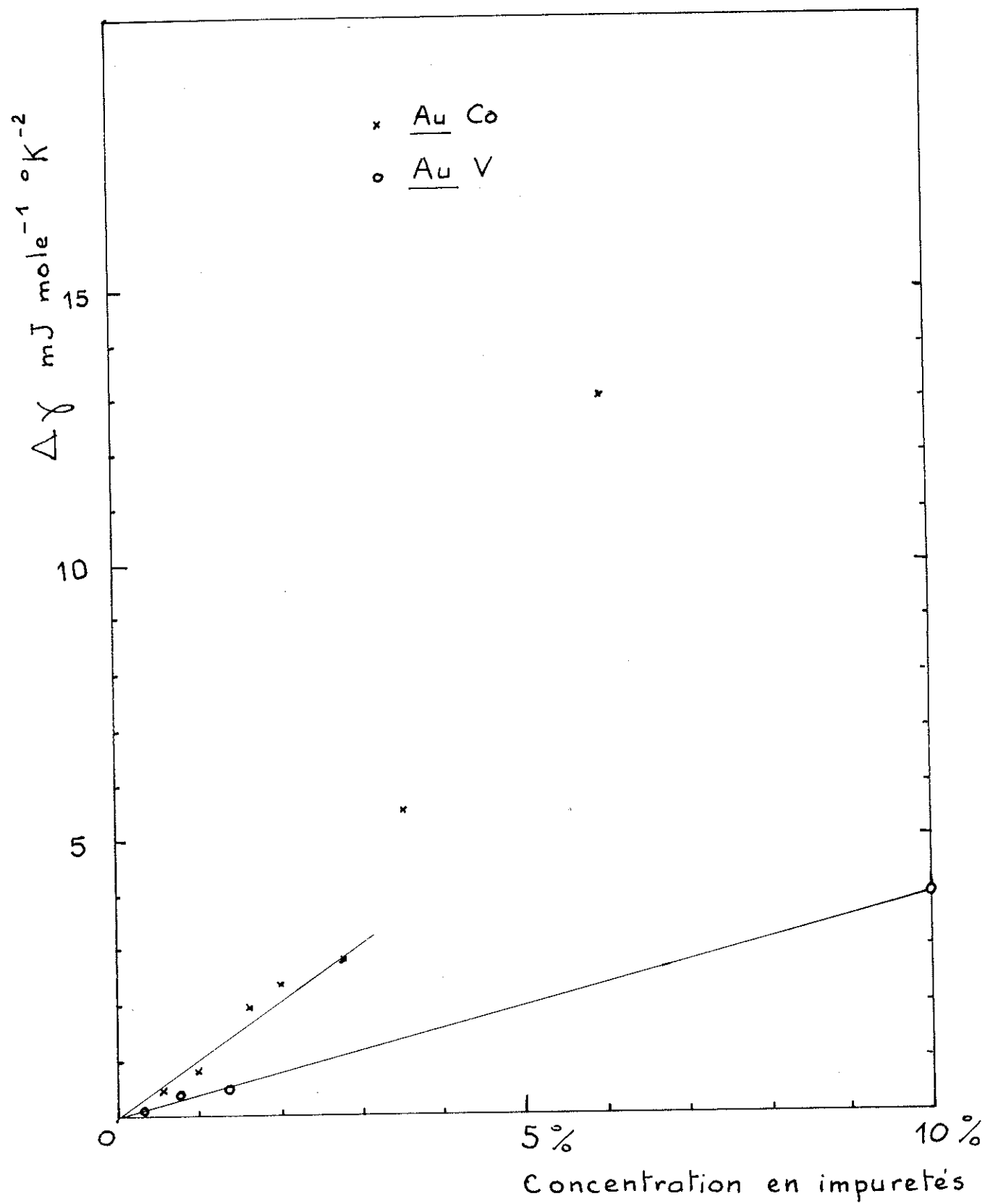


Figure 18

$0,6 \cdot 10^{-7}$ uem/g pour un alliage contenant 1 % de vanadium, au lieu de $2 \cdot 10^{-7}$ uem/g mesurés.

En ce qui concerne les chaleurs spécifiques, en l'absence d'estimation théorique précise du coefficient de chaleur spécifique supplémentaire, nous pouvons calculer T_K à partir de l'entropie associée (34) en supposant une dépendance linéaire en température jusqu'à T_K (8):

$$S = \delta \gamma \int_0^{T_K} dT = \gamma T_K = c R \text{Log}(2S+1)$$

$$\text{où } c = 0,10 \quad S = 3/2 \quad \text{si } \mu_{\text{eff}} \approx 3\mu_B$$

$$\delta \gamma \approx 4 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$$

Ceci donne $T_K \approx 280^\circ\text{K}$, valeur qui correspond bien à celles déjà proposées.

Le supplément important de chaleur spécifique, ainsi que la susceptibilité mesurés semblent donc pouvoir s'expliquer par l'effet Kondo.

Revenant en arrière, on peut penser attribuer à la même origine l'excès de chaleur spécifique mal expliqué de notre alliage or-titane 6 %. Ce terme vaut environ $0,4 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$, soit 10 fois moins que celui de l'or-vanadium. La susceptibilité de ces alliages (29) est aussi proportionnelle à la concentration de titane et environ 10 fois moindre que celle des alliages or-vanadium, comme les chaleurs spécifiques (figure 17). Ceci correspondrait à un T_K 10 fois plus grand, soit environ $3\,000^\circ\text{K}$, en accord avec les estimations théoriques (35).

Le cas des alliages or-cobalt est plus complexe.

Le travail de TOURNIER (36) a montré qu'à basses températures et pour les faibles concentrations, il fallait distinguer entre les groupes de plusieurs atomes de cobalt qui porteraient un moment magnétique et les atomes isolés qui n'en porteraient pas. Ceci nous fait penser ici, encore à l'effet Kondo.

En effet, la susceptibilité d'alliages trempés contenant 2 %, 3 % et 4 % de cobalt suit approximativement une loi de Curie Weiss au dessus de 20°K (37), avec un moment effectif de $3,2 \mu_B$ et une température de Curie paramagnétique de 25 à 40°K. En dessous de 4°K, les alliages suivent approximativement une loi de Curie que l'on peut attribuer aux groupements de plusieurs atomes de cobalt (fraction magnétique saturée, aimantation rémanente, anomalie de susceptibilité initiale). La susceptibilité finale serait due aux atomes non magnétiques. Il semble donc possible que les atomes de cobalt isolés dissous dans l'or aient une température de Kondo de l'ordre de 40°K.

Les susceptibilités finales calculées en supposant les alliages 2, 3 et 4 % saturés dans 20 koe (ce qui n'est pas le cas pour l'alliage 4 %) et l'alliage 6 % saturé dans 65 koe (38) ont été reportées figure 17. Elles sont à peu près proportionnelles à la concentration et 10 fois plus élevées que celles de l'alliage or-vanadium, ce qui justifie encore une température T_K de l'ordre de 30°K.

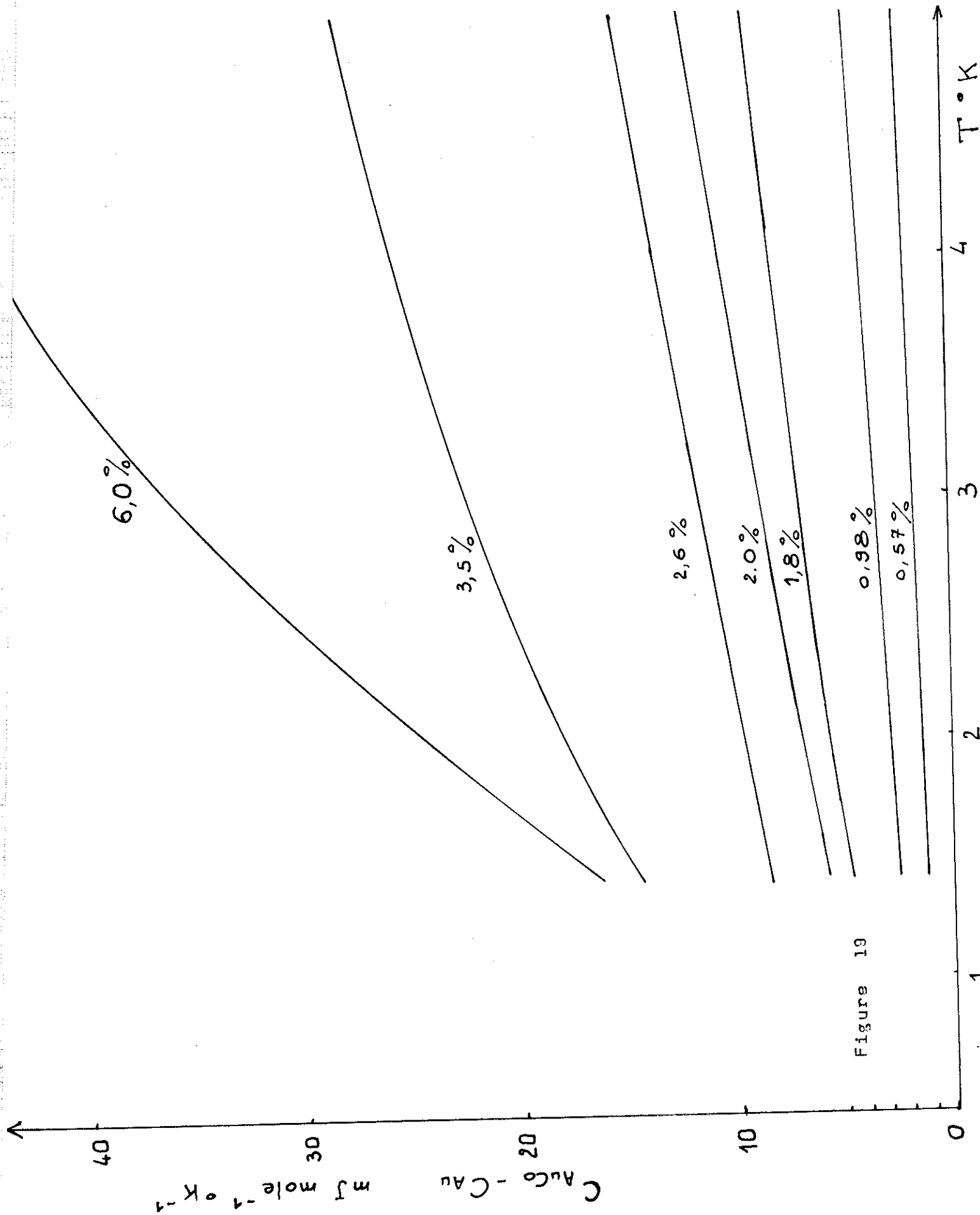
En ce qui concerne les chaleurs spécifiques, il est difficile de déterminer la valeur d'un terme supplémentaire d'après les résultats connus (39). Ces résultats ont été analysés sous forme d'un terme supplémentaire linéaire en température vers 5°K, terme semblant proportionnel à la concentration jusqu'à 3 % de cobalt dans l'or et croissant ensuite bien

plus vite (figure 18). Un calcul d'entropie fait pour l'alliage contenant 2 % de cobalt par exemple, avec $S = 3/2 (\mu_{\text{eff}} = 3,2 \mu_B)$ donne encore $T_K \approx 40^\circ\text{K}$. Par contre la courbe obtenue (figure 19) pour l'alliage à 6 % de cobalt ressemble plus à celles obtenues pour les alliages Cu-Mn (40) et Au-Fe (25) où entrent principalement en jeu les interactions entre impuretés magnétiques.

Le terme supplémentaire de chaleur spécifique obtenu pour notre alliage or-cobalt 6 % est la somme de deux contributions, l'une due aux impuretés non magnétiques (effet Kondo), l'autre due aux interactions entre impuretés magnétiques.

Les valeurs obtenues pour les alliages dilués contenant chrome et fer peuvent s'expliquer par les interactions entre impuretés magnétiques (4) (25). Pour ceux contenant du fer, il est cependant étonnant de constater que l'importance du terme linéaire en température semble dépendre énormément du traitement thermique subi par l'échantillon. Pour l'or-fer 1 % non trempé, la valeur mesurée entre 0,2 et 0,5°K est de $2,5 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-2}$, proche de celle mesurée par DU CHATENIER (18) pour un alliage contenant 0,092 % de fer. Au dessus de 0,5°K la chaleur spécifique augmente rapidement. Après trempe de l'échantillon, on obtient une valeur de $5,7 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-2}$.

M. MICHEL a bien voulu mesurer de 0,7°K à 4,2°K la chaleur spécifique de cet échantillon dans les deux états. Ses valeurs correspondent de façon satisfaisante aux nôtres. Pour la même concentration, sur un échantillon différent, trempé, SOULETIE (25) trouve $4,1 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-2}$. Pour l'or fer 3 % non trempé, nous trouvons la même valeur que SOULETIE pour un échantillon trempé, soit environ $5 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-2}$.



β) Chaleur spécifique nucléaire

La chaleur spécifique nucléaire mesurée est la somme de deux contributions, celle, propre, des impuretés, principalement si elles sont magnétiques et si les noyaux portent un moment et celle, induite, de la matrice. Il est impossible de les séparer sans autre connaissance.

a) Chaleur spécifique nucléaire des impuretés

Par d'autres mesures de résonance nucléaire, effet Mossbauer ou orientation nucléaire, on peut connaître le champ effectif agissant sur les noyaux des impuretés diluées et par suite calculer (voir appendice 1) la chaleur spécifique correspondante qu'on peut alors soustraire du total :

$$\frac{C_N}{R} = c \frac{1}{3} \left(\frac{H_{eff}}{k} \right)^2 \sum \frac{I_j + 1}{I_j} (\mu_j)^2 f_j$$

où c est la concentration d'impuretés dans la matrice

f_j est la concentration isotopique de l'isotope j de spin nucléaire I_j et de moment magnétique nucléaire μ_j .

Un tel champ H_{eff} n'est connu que pour le chrome (41) et le manganèse (42) dilués dans l'or. Pour le cobalt (43) et le fer (44) nous ne disposons que de H_{eff} dans le métal pur. Les valeurs de tous ces paramètres et de la chaleur spécifique correspondante sont données dans le tableau 4.

La chaleur spécifique quadrupolaire de l'impureté n'est pas accessible directement, mais elle est très certainement négligeable devant le terme magnétique.

Impureté	I _f	M _{JMN}	f _j %	H kOe	$\frac{AT^2}{R}$	C %	$\frac{AT^2}{R} \times C$
Ti	47	-0,7871	7,28	0		6	
	48	-1,1023	5,51				
V	50	3,3413	0,24	0		10	
	51	5,1392	99,76				
Cr	53	-0,4735	9,55	dans Au 290 (41)	$1,33.10^{-6}$	3	4.10^{-8}
Mn	55	3,4438 (45)	100	dans Au 350 (42)	$9,15.10^{-4}$	0,16	$1,45.10^{-6}$
Fe	57	0,0903 (46)	2,19	342 (44)	$1,6.10^{-6}$	3	$4,8.10^{-10}$
Co	59	4,6388	100	225 (43)	$6,25.10^{-4}$	6	$4,75.10^{-5}$
Ni	61	< 0,25	1,19				

TABEAU 4

La chaleur spécifique du chrome ainsi calculée est faible. Celle du fer est négligeable. Ceci est dû aux concentrations isotopiques et aux moments magnétiques nucléaires peu élevés de ces éléments.

Au contraire le terme calculé pour le manganèse et le cobalt est supérieur au total mesuré, et très grand par lui-même. Il est impossible dans ces conditions de déduire la contribution de la matrice.

Dans le cas du manganèse, le champ effectif mesuré par orientation nucléaire pour des traces de manganèse dans l'or (42) est supérieur d'environ 20 % à celui mesuré par chaleur spécifique (18).

Pour le cobalt, le terme hyperfin de chaleur spécifique que nous avons mesuré est quatre fois plus faible que celui calculé à partir des données de chaleur spécifique du cobalt hexagonal massif ($H_{\text{eff}} \approx 220 \text{ koë}$) (43). Ceci peut s'expliquer :

- soit par le fait que le champ hyperfin effectif au niveau des noyaux de cobalt est deux fois plus faible que celui pris ;

- soit par le fait qu'un atome de cobalt sur quatre porte un moment magnétique.

Il semble que la seconde explication soit la bonne : au paragraphe précédent cette hypothèse a déjà été avancée pour expliquer le comportement du terme de chaleur spécifique linéaire en température et de la susceptibilité. De plus, les mesures de champ hyperfin de Co^{++} dans les sels magnétiques (47), dans MgO (48), hydraté (49), de cobalt métallique allié au fer (50) ou dans les ferrites (51) donnent toutes des valeurs plus fortes

(- 300 ou - 400 koe) que celles obtenues pour le cobalt hexagonal pur. ABRAGAM (49) (52) prenant pour l'ion Co^{++} un spin $3/2$, c'est-à-dire trois électrons non appariés, donne un champ de contact de - 315 koe, dû à la polarisation des couches s internes. Enfin l'aimantation supposée à saturation dans 65 koe a une valeur de 0,8 uem/g (38) correspondant à un moment de $0,45 \mu_B$ par atome de cobalt, contre $3,2 \mu_B$ mesurés à haute température (36). On peut donc penser que le nombre d'atomes de cobalt portant un moment magnétique est de un sur sept, rapport que l'on obtiendrait en supposant pour nos calculs de chaleur spécifique un champ hyperfin d'environ 300 koe en bon accord avec l'estimation du champ de contact.

Ce sont donc essentiellement les atomes de cobalt soumis à de grands champs moléculaires qui portent un moment magnétique.

L'or utilisé pour les alliages or-fer n'est pas extrêmement pur ; étudié en mesures d'aimantation, il montre toujours un léger magnétisme prouvant la présence d'impuretés. Nous avons mesuré un échantillon de cet or et avons trouvé un terme hyperfin

$$\frac{AT^2}{R} = 5,3 \cdot 10^{-8}$$

que l'on a déduit des valeurs obtenues pour les différents alliages or-fer. Les valeurs indiquées sur les tableaux sont les valeurs définitives, soustraction faite.

b) Chaleur spécifique nucléaire de la matrice

Il nous reste donc une chaleur spécifique due à la matrice ayant les valeurs suivantes :

	Au Ti _{0,06}	Au V _{0,10}	Au Cr _{0,03}	Au Fe _{0,03}
$\frac{CT^2}{R}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$

	Au Fe _{0,01}	Au Fe _{0,01} trempé
$\frac{CT^2}{R}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$0,95 \cdot 10^{-7}$

On voit sur l'alliage or-fer que la chaleur spécifique nucléaire est approximativement proportionnelle à la concentration et presque indépendante du traitement thermique.

c) Relations donnant la chaleur spécifique nucléaire de la matrice en fonction des champs magnétiques et gradients de champ électrique produits par les impuretés

Pour des alliages dilués ayant une concentration atomique c d'impureté il faut sommer les contributions de tous les noyaux de la matrice sous l'influence de toutes les impuretés.

Les noyaux de la matrice sont en concentration $1 - c$. L'impureté i produisant au niveau du noyau un champ magnétique H_i et un gradient de champ électrique eq_i , les coefficients du terme en T^{-2} de la chaleur spécifique donnés page 11 deviennent :

$$\frac{A_M}{R} = (1 - c) \frac{I(I+1)}{3} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{k^2} \overline{\left(\sum_i \vec{H}_i \right)^2}$$

$$\frac{A_Q}{R} = (1 - c) \frac{(I+1)(2I+3)}{80 k^2 I(2I-1)} e^4 Q^2 \overline{\left(\sum_i q_i \right)^2}$$

--- Terme magnétique

Nous voulons calculer $\overline{\left(\sum_i \vec{H}_i\right)^2}$ valeur moyenne de la somme des carrés des champs produits par toutes les impuretés sur un noyau quelconque de la matrice.

$$\overline{\left(\sum_i \vec{H}_i\right)^2} = \overline{\sum_i H_i^2} + \overline{\sum_{i \neq j} H_i H_j}$$

Les impuretés étant en concentration c , le premier terme $\sum_i H_i^2$ est proportionnel à c , le second à c^2 . En supposant une distribution aléatoire des impuretés dans la matrice, c'est-à-dire aucune corrélation de spin ni de position, le terme d'interférence devient nul. Tous les voisins d'une même couche ayant la même contribution, il est commode d'effectuer la sommation sur les différentes couches de voisins. La couche de nièmes voisins contient z_n sites, donc cz_n impuretés. D'où :

$$\overline{\left(\sum_i \vec{H}_i\right)^2} = \overline{\sum_i H_i^2} = c \sum_n z_n H_n^2$$

--- Terme quadripolaire

Il nous faut ici chercher les composantes du tenseur gradient de champ, somme des gradients de champ produits par toutes les impuretés au niveau d'un noyau de la matrice. Le calcul est fait en appendice 2. On trouve :

$$\overline{\left(\sum_i q_i\right)^2} = c(1-c) \sum_n z_n q_n^2$$

D'où une chaleur spécifique :

$$\frac{A_M}{R} = c(1-c) \frac{I(I+1)}{3} \left(\frac{\gamma \hbar}{k} \right)^2 \sum_n z_n H_n^2$$

$$\frac{A_Q}{R} = c(1-2c) \frac{(I+1)(2I+3)}{80k^2 I(2I-1)} e^4 Q^2 \sum_n z_n q_n^2$$

H_n et q_n étant le champ magnétique et le gradient de champ électrique induits par une impureté sur ses $n^{\text{ème}}$ voisins (au nombre de z_n).

La mesure de chaleur spécifique nous donne $A = A_M + A_Q$. En ne considérant que le terme en T^{-2} , nous ne pourrions avoir A_M et A_Q que si l'un des termes est faible devant l'autre. Pour les alliages magnétiques, nous supposons que A_Q est négligeable (nous en verrons plus loin une justification). Pour les alliages non magnétiques $A_M = 0$. De A_M ou A_Q selon les échantillons, nous pourrions déduire :

$$\sum_n z_n H_n^2 \text{ et } \sum_n z_n q_n^2$$

d) Comparaison avec les valeurs théoriques

En l'absence de tout autre résultat expérimental, il nous a fallu évaluer $\sum_n z_n H_n^2$ et $\sum_n z_n q_n^2$ à partir de considérations d'états liés d virtuels sur les impuretés de transition dissoutes dans l'or.

CAROLI (53) part du champ de contact

$$H = \frac{8\pi}{3} \mu_B \langle |\psi(0)|^2 \rangle_F [\delta\rho_{\uparrow}(r) - \delta\rho_{\downarrow}(r)] \frac{\langle S_z \rangle}{S}$$

et du gradient de champ

$$q = \frac{8\pi}{3} \alpha [\delta\rho_{\uparrow}(r) + \delta\rho_{\downarrow}(r)]$$

avec

$$\Delta\rho_{\sigma}(r) = \frac{5}{4\pi^2} \sin\phi_{\sigma} \frac{\cos(2k_F r + \phi_{\sigma})}{r^3}$$

pour les déphasages $\ell = 2$

et donne pour H_n et q_n

$$H_n = \frac{5}{8\pi^2} \frac{\xi}{g_I} a_{(s)} \Omega_0 \frac{\langle S_z \rangle}{S} \left[\sin\phi_{\uparrow} \frac{\cos(2k_F r + \phi_{\uparrow})}{r_n^3} - \sin\phi_{\downarrow} \frac{\cos(2k_F r + \phi_{\downarrow})}{r_n^3} \right]$$

$$q_n = \frac{10}{3\pi} \alpha \left[\sin\phi_{\uparrow} \frac{\cos(2k_F r + \phi_{\uparrow})}{r_n^3} + \sin\phi_{\downarrow} \frac{\cos(2k_F r + \phi_{\downarrow})}{r_n^3} \right]$$

$$\xi = \frac{\langle |\psi(0)|^2 \rangle_F}{\langle |\psi(0)|^2 \rangle}$$

peut être déduit des mesures de susceptibilité de PAULI et de déplacement de KNIGHT

$a_{(s)} = \frac{16\pi}{3} g_I \mu_B \langle |\psi(0)|^2 \rangle$ est la constante de couplage hyperfin pour le terme de contact de FERMI.

Ω_0 est le volume atomique

$k_F = \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$ est le vecteur d'onde au niveau de la surface de FERMI

$\frac{\langle S_z \rangle}{S}$ est la valeur moyenne thermodynamique de la composante z du spin de l'impureté

r_h est la distance impureté-noyau

α est un coefficient qui rend compte des effets de potentiel périodique du réseau

ϕ , le déphasage, est le seul paramètre imposé pour l'impureté.

L'écran est supposé de caractère purement d . S'il y a n_σ électrons d de spin σ dans l'état lié virtuel, la règle de somme de FRIEDEL donne :

$$\phi_\sigma = \frac{\pi}{5} n_\sigma$$

- découplage nul - on suppose qu'un électron passe dans la bande de conduction et que par conséquent il reste $z - 1$ électrons dans l'état lié virtuel

$$n_\uparrow = n_\downarrow = \frac{z-1}{2}$$

- découplage total - si m est le moment magnétique à saturation exprimé en magnéton de BOHR

$$n_\uparrow - n_\downarrow = m$$

Nous supposons le découplage total s'il existe. Pour la première moitié de la série de transition

$$n_\uparrow = m \quad n_\downarrow = 0$$

Pour la seconde moitié

$$n_\uparrow = \pi \quad n_\downarrow = 5 - m$$

En procédant ainsi, on n'attribue pas toujours un électron de l'impureté à la bande de conduction ; la valeur de k_F en est très peu modifiée (proportionnellement à c).

Calcul de la chaleur spécifique

On obtient, en séparant la partie fixe propre à la matrice de la somme due à l'impureté et à la matrice

$$\frac{A_M}{R} = c(1-c) \frac{I(I+1)}{3} \left(\frac{\gamma_h}{k} \right)^2 \left(\frac{5}{8\pi^2} \frac{\xi}{g_I} a_{(s)} \frac{\Omega_0}{r_1^3} \right)^2 \sum_n \gamma_n (\pi_n^\uparrow - \pi_n^\downarrow)^2$$

$$\frac{A_Q}{R} = c(1-2c) \frac{(I+1)(2I+3)}{80k^2 I(2I-1)} \left(e^2 Q \frac{10}{3\pi} \alpha \right)^2 \sum_n \gamma_n (\pi_n^\uparrow + \pi_n^\downarrow)^2$$

$$\text{avec } \pi_n^\sigma = \sin \phi_\sigma \frac{\cos(2k_F r_n + \phi_\sigma)}{\left(\frac{r_n}{r_1} \right)^3}$$

Dans le cas d'une matrice d'or :

$$\xi \approx 0,34 \quad (20)$$

$$a(s) = 0,105 \text{ cm}^{-1} = 2,1 \cdot 10^{-17} \text{ erg} \quad (28)$$

$$g_I = \gamma_h = \frac{\mu_I}{I} = 4,9 \cdot 10^{-25} \text{ ergs} \quad (20)$$

$$\frac{\langle S_z \rangle}{S} = 1 \quad \text{à très basse température}$$

$$\frac{\Omega_0}{r_1^3} = \frac{\sqrt{2}}{2} = 0,71 \quad \text{pour le système cfc}$$

$$Q = 0,56 \text{ barn} \quad 2k_F r_1 = 6,92$$

$$\alpha \text{ est supposé égal à } 100 \left(\begin{array}{l} \text{pour le cuivre} \\ \text{(pour l'argent)} \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \text{valeur calculée} \\ \text{valeur expérimentale} \end{array} \right. \\ \begin{array}{l} (54) \quad 25 \\ (54) \quad 37,5 \\ \text{valeur calculée} \\ (55) \quad 57 \end{array} \end{array} \right)$$

Pour m nous prendrons différentes valeurs expérimentales.

On obtient finalement :

$$H_n \simeq 6,3 \cdot 10^5 (\pi_n^\uparrow - \pi_n^\downarrow) \text{ oe}$$

$$q_n \simeq 4,5 \cdot 10^{24} (\pi_n^\uparrow + \pi_n^\downarrow) \text{ cm}^{-3}$$

$$\frac{A_H}{R} \simeq 6,7 \cdot 10^{-6} c (1-c) \sum_n z_n (\pi_n^\uparrow - \pi_n^\downarrow)^2$$

$$\frac{A_Q}{R} \simeq 10^{-6} c (1-2c) \sum_n z_n (\pi_n^\uparrow + \pi_n^\downarrow)^2$$

On voit sur cette expression que le terme de chaleur quadrupolaire électrique vaut environ 15 % du terme magnétique.

On trouvera, rassemblées dans le tableau 5, les valeurs ainsi calculées pour différentes valeurs de ϕ :

-- de H_n et q_n pour $n = 1, 2, 3, 4, 5$, c'est-à-dire du champ magnétique et du gradient de champ électrique produits par une impureté sur un atome d'or situé en premier, second, troisième, quatrième ou cinquième voisin de l'impureté.

Tableau 5

TITANE

6 %

q en 10^{23} cm^{-3}

Z = 4

Heff en kOe

M ke	$\phi \uparrow$	$\phi \uparrow$	1e voisins	2e voisins	3e voisins	4e voisins	5e voisins	$\frac{A}{R} 10^{-7}$	
0	$1,3 \frac{\pi}{5}$	$1,3 \frac{\pi}{5}$	{ 0	0	0	0	0	0	H
			{ 7,7	-8,9	+12,3	-4,2	-4,9	1,8	q
	$1,5 \frac{\pi}{5}$	$1,5 \frac{\pi}{5}$	{ 0	0	0	0	0	0	H
			{ -0,62	-6,8	13,1	-5,5	-4,9	1,75	q
	$1,7 \frac{\pi}{5}$	$1,7 \frac{\pi}{5}$	{ 0	0	0	0	0	0	H
			{ -10,6	-3,9	13,4	-6,9	-4,7	2,2	q

$$\frac{AT^2}{R} = 4,8 \cdot 10^{-7}$$

$$q_1 = 61 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

VANADIUM

10 %

Z = 5

0	$1,8 \frac{\pi}{5}$	$1,8 \frac{\pi}{5}$	{ 0	0	0	0	0	0	H
			{ -16	-2,2	13,3	-7,5	-4,5	4,0	q
	$2 \frac{\pi}{5}$	$2 \frac{\pi}{5}$	{ 0	0	0	0	0	0	H
			{ -27	1,44	12,8	-8,75	-4	6,2	q
	$2,2 \frac{\pi}{5}$	$2,2 \frac{\pi}{5}$	{ 0	0	0	0	0	0	H
			{ -38,4	5,4	11,8	-9,8	-3,2	9,6	q

$$\frac{AT^2}{R} = 5,8 \cdot 10^{-7}$$

$$q_1 = 49 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$$

NICKEL 4% trempé

Z = 10

M μ_B	$\phi \uparrow$	$\phi \downarrow$	1e voisins	2e voisins	3e voisins	4e voisins	5e voisins	$\frac{A}{R} 10^{-7}$	
	$4,5 \frac{\pi}{5}$	$4,5 \frac{\pi}{5}$	0	0	0	0	0	0	H
			-26,5	9,8	-3,3	-2	2,1	1,7	q

CHROME 3 %

Z = 6

S	Meat μ_B	$\phi \uparrow$	$\phi \downarrow$	1e voisins	2e voisins	3e voisins	4e voisins	5e voisins	$\frac{A}{R} 10^{-7}$	
/2(30) (56)	3	$3 \frac{\pi}{5}$	0	-774	210	48	-119	7	33,2	H
				-35	9,4	2,2	-5,3	0,3	2,2	q
	3,5	$3,5 \frac{\pi}{5}$	0	-771	239	-7,4	-96	28	32,7	H
				-35	10,8	-0,33	-4,3	1,26	2,1	q
2(56)	4	$4 \frac{\pi}{5}$	0	-588	200	-40	-59	34	19,3	H
				26,4	9	-1,8	-2,6	1,5	1,3	q
	4,5	$4,5 \frac{\pi}{5}$	0	-293	109	-37	-22	-24	5,0	H
				-13,2	4,7	-1,6	-1	-1,1	0,33	q

$$\frac{AT^2}{R} = 3,9 \cdot 10^{-7}$$

$$H_1 = 280 \text{ koe}$$

MANGANESE 0,16 %

Z = 7

i	Msat μ_B	$\phi \uparrow$	$\phi \downarrow$	1e voisins	2e voisins	3e voisins	4e voisins	5e voisins	$\frac{A}{R} 10^{-7}$	
{ (30) (57)	4	π	$\frac{\pi}{5}$	177	-114	113	-24	-48	0,21	H
				8	-5,1	5,1	-1,1	-2,2	0,014	q

FER 3 %

Z = 8

H kOe

q 10^{23} cm^{-3}

{ /2(30)	3	π	$2 \frac{\pi}{5}$	+302	-16	-143	+97	+44	8,3	
				-13,6	0,7	6,5	-4,4	-2	0,55	
	3,5	π	$1,5 \frac{\pi}{5}$	-7	-75	146	-60	-55	3,5	
				-0,25	-3,4	6,6	-2,7	-2,5	0,23	
{ 2(58)	4	π	$\frac{\pi}{5}$	177	-114	113	-24	-48	3,9	
				8	-5,1	-5,1	-1,1	-2,2	0,26	

$$\frac{AT^2}{R} = 3,8 \cdot 10^{-7}$$

$$H_1 = 275 \text{ kOe}$$

Les valeurs de H_1 et q_1 pourront être comparées à celles calculées à partir des résultats expérimentaux de chaleur spécifique en supposant que seules les impuretés premières voisines contribuent de façon importante à la chaleur spécifique, c'est-à-dire en se bornant à $z_1 = 12$.

-- de $\frac{A_M}{R}$ et $\frac{A_Q}{R}$ calculées en effectuant la somme jusqu'aux vingtièmes voisins ($n = 20$), ce qui est bien suffisant, la chaleur spécifique étant en H^2 ou q^2 . Il est d'ailleurs facile de démontrer en prenant une distribution continue d'impuretés à l'extérieur des 20 premières couches de voisins que leur contribution est négligeable. On peut constater l'accord satisfaisant entre ce calcul et l'expérience.

DISCUSSION :

Les calculs effectués reposent sur certaines hypothèses :

- L'expression donnant la polarisation de spin $\delta \rho_\sigma(r)$ est une forme asymptotique qui n'est certainement pas valable pour les premiers voisins. Or, l'influence des premiers voisins est prépondérante, d'autant plus que la chaleur spécifique dépend de H^2 ou q^2 . On a donc là une cause importante d'erreur. On pourrait, comme cela a été proposé récemment (59), ajouter un terme en $\frac{1}{r^4}$ pour les premiers voisins.

- vient ensuite l'imprécision sur la valeur du moment magnétique, et par suite celle sur ϕ . Or, comme on peut le voir, $\sin \phi \frac{\cos(2k_F r + \phi)}{r^3}$ est très sensible à la phase. Nous avons fait les calculs pour plusieurs valeurs de ϕ afin de concrétiser pour chaque cas l'importance d'une légère erreur sur la phase.

- Restent, entre autres, l'erreur sur la valeur de α , l'hypothèse d'une probabilité de présence des électrons s au niveau du noyau d'or supposée identique à celle existant dans l'or pur, l'hypothèse d'un découplage complet ou nul.

Nous avons enfin fait les calculs en considérant que le fer et le chrome, magnétiques, induisaient un couplage dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique sur les noyaux d'or, et que le titane et le vanadium, non magnétiques, ne donnaient lieu, eux, qu'à un terme quadrupolaire. Pour ces derniers, il n'est cependant pas impossible que les théories d'états presque liés déjà utilisées pour expliquer leur terme linéaire en température mènent à un terme magnétique supplémentaire.

Les ordres de grandeur des chaleurs spécifiques mesurées sont très bien expliqués par le modèle d'état lié virtuel. On peut considérer l'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales comme très satisfaisant.

3/ ALLIAGES PALLADIUM-FER

De faibles concentrations de fer dans le palladium donnent naissance à un état ferromagnétique dans lequel existe un moment (60) pouvant aller jusqu'à $12 \mu_B$ par atome de fer. Des expériences de diffraction neutronique (61) indiquent que le moment porté par le fer est constant, d'environ $3 \mu_B$; pour des solutions très diluées ($c \approx 0,005$) la matrice de palladium est polarisée jusqu'à une distance d'environ $10 \text{ \AA}$ d'un site de fer, ce qui correspond à environ 200 atomes de palladium.

- Les atomes de palladium premiers voisins d'un fer portent un moment de $1/20 \pm 1/20 \mu_B$. Au dessus de 4 % de fer la section efficace de diffraction neutronique suggère une polarisation uniforme du palladium.

Nous avons voulu essayer d'évaluer le champ hyperfin agissant sur les noyaux de palladium.

1) Echantillons

Deux échantillons d'environ 10 grammes, de concentration en fer $c = 0,05$ et $c = 0,01$ ont été fabriqués.

Le palladium Lyon allemand 99,9 % ayant servi à confectonner le premier n'est pas très pur et contient 240 ppm de fer. Ceci n'est pas très gênant par rapport à la concentration nominale.

Le palladium Johnson Matthey 99,99 % utilisé pour le second échantillon contient moins de 5 ppm de manganèse et de cobalt.

2) Résultats (figure 20)

--- Terme linéaire en température : Nos résultats de la figure 20 donnent les valeurs suivantes :

$c = 0,01$	$\gamma = 9,5 \pm 1 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$	$\chi_f = 6,04 \cdot 10^{-6} \text{ (62)}$
$c = 0,05$	$\gamma = 7,5 \pm 1 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$	$\chi_f = 3,47 \cdot 10^{-6} \text{ (62)}$
$c = 0,10 \text{ et } 0,15$		$\chi_f = \epsilon \text{ (62)}$

Le terme électronique du palladium pur vaut $9,4 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$ (63). Pour l'alliage contenant 1 % de fer nous trouvons à peu près la même chaleur spécifique électronique que pour le palladium pur et, pour l'alliage à 5 % de fer, une valeur plus faible.

Or, des mesures d'aimantation (62) montrent que le palladium commence à devenir ferromagnétique lorsqu'il est allié à environ 500 ppm de fer, la polarisation des atomes de palladium devenant uniforme pour une concentration de 5 à 10 % de fer ($\chi_f \approx \epsilon$).

On peut comparer ce comportement à celui des alliages Pd-Ni (63). On sait que le palladium pur est un métal presque ferromagnétique : sa chaleur spécifique électronique et sa susceptibilité magnétique sont renforcées par les fluctuations de spin (64). Lorsqu'on introduit du nickel dans le palladium, la chaleur spécifique électronique et la susceptibilité magnétique sont encore considérablement renforcées à cause de l'augmentation de l'interaction de Coulomb intra-atomique. Ainsi, l'alliage Pd-Ni 1,5 % se comporte encore plus comme un métal presque ferromagnétique. Au dessus de 2,5 % de

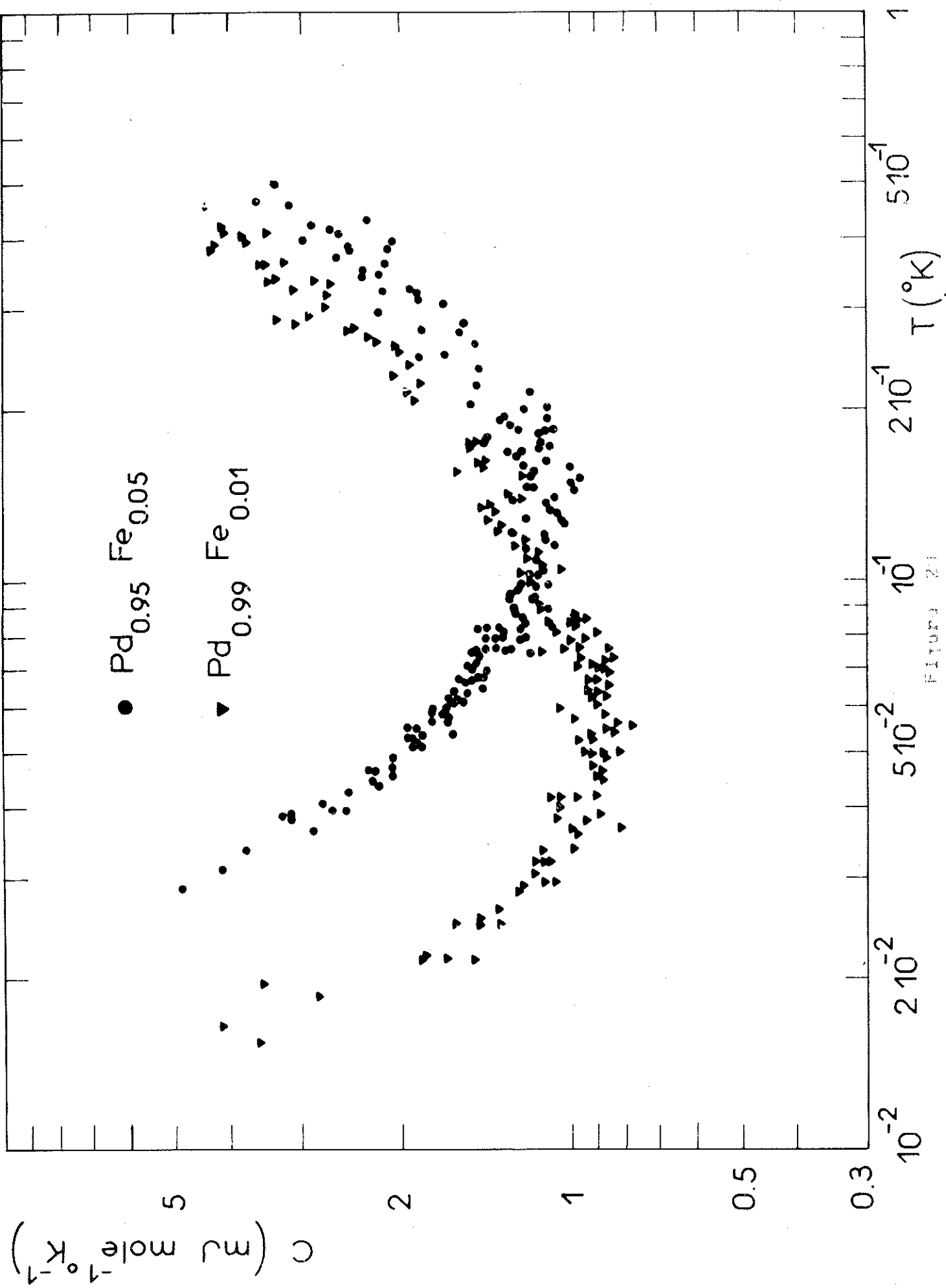


Figure 20

nickel, de nombreux atomes de nickel portent un moment magnétique. Le ferromagnétisme apparaît. La chaleur spécifique électronique et la susceptibilité magnétique diminuent au fur et à mesure que la concentration de nickel croît, ce qui correspond au fait que les fluctuations de spin diminuent progressivement quand la polarisation des atomes de palladium augmente.

Lorsqu'on introduit du fer dans le palladium, le système Pd-Fe devient ferromagnétique. On se trouve dans une situation analogue à celle du palladium nickel au dessus de 2,5 % de nickel : on ajoute des impuretés magnétiques à des matrices presque magnétiques. Dans les deux cas la chaleur spécifique électronique et la susceptibilité diminuent progressivement.

Lorsque la polarisation du palladium est importante, on peut s'attendre à ce que les fluctuations de spin disparaissent à très basse température. On devrait retrouver une chaleur spécifique électronique proportionnelle à la densité d'états "nue" du palladium peut-être un peu modifiée par l'introduction de 5 % d'impuretés. Effectivement, la valeur de $7,5 \text{ mJ} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{°K}^{-2}$ mesurée pour 5 % de fer peut être comparée à celle de $7 \text{ mJ} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{°K}^{-2}$ obtenue pour le nickel ferromagnétique (65) qui possède une densité d'états de l'ordre de 5,5 au lieu de 4 pour le palladium (66).

--- Chaleur spécifique nucléaire

$c = 0,01$	$A = \begin{matrix} + 0,05 \\ (0,9 - 0,1) \end{matrix} 10^{-3} \text{ mJ} \cdot \text{°K} \cdot \text{mole}^{-1}$
$c = 0,05$	$A = \begin{matrix} + 0,3 \\ (4,2 - 0,5) \end{matrix} 10^{-3} \text{ mJ} \cdot \text{°K} \cdot \text{mole}^{-1}$

Pour un alliage dilué, si l'on ne considère que le terme magnétique, la chaleur spécifique peut s'écrire :

$$\frac{CT^2}{R} = \frac{1}{3} I(I+1) \frac{n \Delta^2}{k^2} f$$

n étant le nombre normalisé pour 1 mole de noyaux actifs, Δ la différence d'énergie de deux niveaux nucléaires consécutifs et f la concentration isotopique.

Ici, ceci donne :

$$\frac{CT^2}{R} = 1,5 \cdot 10^{-9} \sum n \Delta^2 \quad \Delta \text{ en M Hz}$$

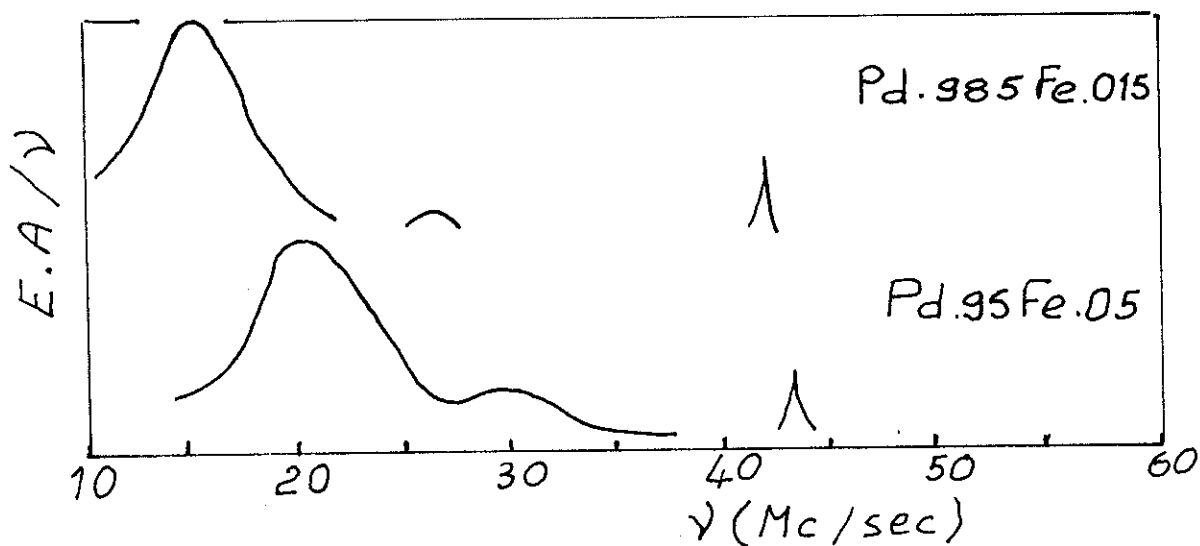
La contribution du fer étant négligeable, comme pour l'Au-Fe, on déduit des valeurs trouvées :

$$\begin{aligned} \sum n \Delta^2 &\approx 70 && \text{pour } c = 0,01 \\ \sum n \Delta^2 &\approx 325 && \text{pour } c = 0,05 \end{aligned}$$

--- Discussion

La proportionnalité à la concentration semble fortuite si l'on considère les résultats de résonance magnétique nucléaire (67). BUDNICK et al trouvent plusieurs pics de résonances de fréquence ainsi définie en fonction de la concentration c de fer :

$$\begin{aligned} \nu_{N1} &= 13 + 144 c \\ \nu_{N2} &= 26 + 69 c \\ \nu_{N3} &= 39 + 12 c \\ \nu_{N4} &= 52 \end{aligned}$$



La fréquence ν_{N1} est attribuée aux noyaux de palladium ayant 1 premiers voisins de fer ; le nombre en est :

$$P_n(m) = \frac{n!}{m!(n-m)!} c^m (1-c)^{n-m}$$

n étant le nombre de sites, m le nombre d'impuretés. Ceci semble effectivement correspondre à l'amplitude des pics de résonance.

Partant de cette interprétation, calculons $\sum n \Delta^2$:

c	$\Delta_1 = \nu_{N1}$	$\Delta_2 = \nu_{N2}$	$\Delta_3 = \nu_{N3}$	$n_1 = P_{12}(1)$	$n_2 = P_{12}(2)$	$n_3 = P_{12}(3)$	$\sum n \Delta^2$
0,01	14,5	26,7	39,1	0,1075	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	28
0,05	20,2	29,5	39,6	0,34	10^{-1}	$1,7 \cdot 10^{-2}$	255

Ces résultats sont loin d'expliquer nos valeurs expérimentales de $n \Delta^2$. Le fait de prendre le second moment des raies n'augmente $\Sigma n \Delta^2$ que de façon négligeable.

Nous pouvons essayer d'expliquer le terme supplémentaire que nous obtenons par la polarisation de la matrice et calculer un ordre de grandeur de cette polarisation supposée uniforme ; les atomes de palladium concernés étant ceux n'ayant aucun fer premier voisin sont en nombre $P_{12}(0)$.

c	$\Sigma n \Delta^2$	$n_0 = P_{12}(0)$	Δ_{Mc}	Δ_{koe}
0,01	42	0,887	6,8	35
0,05	70	0,54	11,4	58

avec $\frac{v}{H} = 0,1957$

v en Mc
H en koe

Les mesures de R M N n'ont été effectuées avec précision qu'à partir de 10 MHz. Il semble qu'étant donné leur amplitude $P_{12}(0)$, les pics de résonance auraient dû être remarqués à 6,8 et 11,4 MHz. Il est cependant plus probable de penser que la polarisation n'est pas uniforme. Au lieu d'un pic bien défini, il y aurait alors une distribution assez large de fréquences approximativement centrée sur les fréquences calculées, ce qui expliquerait qu'elle n'ait pas été remarquée.

Les résultats de résonance et nos mesures absolues peuvent donc s'accorder. Toutefois, nous pouvons essayer d'interpréter différemment ces résultats de résonance.

a) On peut considérer qu'une impureté de fer induit une séparation des niveaux sur un certain nombre p de ses

palladium premiers voisins (les palladium plus éloignés étant affectés de façon négligeable). Nous trouvons alors $p \approx 32$, avec $\Delta_1 \approx 14,5$ MHz pour $c = 0,01$.

Supposons de plus que p est indépendant de la concentration. Pour interpréter notre résultat pour $c = 0,05$ et $\Delta_1 \approx 20$ MHz il faut supposer un effet de saturation : un atome de palladium est affecté s'il a au moins un atome de fer dans ses p premiers voisins, et la séparation de ses niveaux nucléaires est alors saturée à la valeur Δ_1 . Ce résultat est obtenu en remplaçant $n_1 = p c$ par $n_1 = 1 - (1 - c)^p$. Des calculs plus précis faits avec cette hypothèse mènent à $p \approx 50$ valable à la fois pour $c = 0,01$ et $c = 0,05$, avec les valeurs citées de Δ_1 . Ce nombre n'est pas en désaccord trop flagrant avec celui de 200 obtenu par diffraction neutronique (61). En effet la polarisation réelle va en décroissant avec la distance au site de fer, ce qui explique le nombre plus élevé d'atomes de palladium polarisés mesuré en diffraction neutronique.

b) Une autre hypothèse consiste à attribuer aux premiers voisins ($z = 12$) les fréquences Δ_2 et aux seconds voisins ($z_2 = 6$) les fréquences Δ_1 , les voisins plus éloignés étant encore négligés. Dans ce cas avec l'hypothèse de saturation, on trouve une valeur correcte de $n \Delta^2$ quoiqu'un peu supérieure à nos résultats.

C/ ALLIAGE ORDONNE Fe_{0,52}-Rh_{0,48}

Cette étude a été effectuée en collaboration avec P.N. STETSENKO, de l'Université de Moscou.

Les alliages Fe-Rh constituent un système excellent pour les recherches sur les interactions hyperfines dans le Rhodium. Pour des concentrations en Rhodium supérieures à 20 % at. les alliages ccc présentent un état d'ordre du type Cs Cl. Près de la composition équiatomique l'ordre est pratiquement complet (68). Les structures cristallines et magnétiques des alliages ainsi que les moments magnétiques portés par le fer et le rhodium ont été étudiés par des techniques de rayons X et de diffraction neutronique (68) (69) (70). Jusqu'à 48 % de rhodium les alliages sont ferromagnétiques. Entre 48 et 52 % de rhodium il y a une transition magnétique du premier ordre de l'état ferro à l'état antiferromagnétique à basse température.

1) Echantillon

L'échantillon a été préparé à partir de fer 99,99 % et de rhodium 99,9 % fondus par induction dans un creuset en oxyde de beryllium sous atmosphère d'argon pur. Le poids de l'échantillon est d'environ 33 g. L'échantillon a été recuit sous vide à 1 000°C pendant 24 heures.

2) Résultats (cf. figure 21)

Il est difficile de donner les différentes contributions à la chaleur spécifique dans toute la gamme de températures étudiée, particulièrement en ce qui concerne les

excitations magnétiques collectives. A température inférieure à 0,3°K cependant on trouve les deux contributions classiques :

--- Terme linéaire

Le terme linéaire en T a pour valeur :

$$\gamma = 1,68 \pm 0,17 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$$

--- Terme hyperfin

Le terme hyperfin en T⁻² a pour valeur :

$$A = \begin{matrix} + 0,2 \\ 6,9 - 0,5 \end{matrix} 10^{-4} \text{ mJ mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}$$

Il doit être attribué à l'interaction hyperfine magnétique seule, le spin nucléaire du rhodium 103 étant $I = \frac{1}{2}$.

On peut interpréter cette interaction avec une seule valeur de champ effectif car dans ces alliages ordonnés tous les atomes de rhodium ont des positions cristallographiques équivalentes. Comme dans les autres alliages la chaleur spécifique nucléaire du fer est négligeable.

En utilisant pour le rhodium $\mu = 0,087 \mu_N$

On obtient $H_{\text{eff}} = \begin{matrix} + 2 \\ 130 - 5 \end{matrix} \text{ koe}$

--- Discussion

Il est difficile de trouver l'origine physique du champ observé, surtout parce que le signe de H_{eff} est inconnu. La valeur expérimentale ne s'accorde pas avec la courbe calculée par SHIRLEY et al (71), ce qui n'est pas surprenant, cette courbe étant établie à partir de mesures de solutions diluées dans le fer. Ils considèrent uniquement la polarisation des

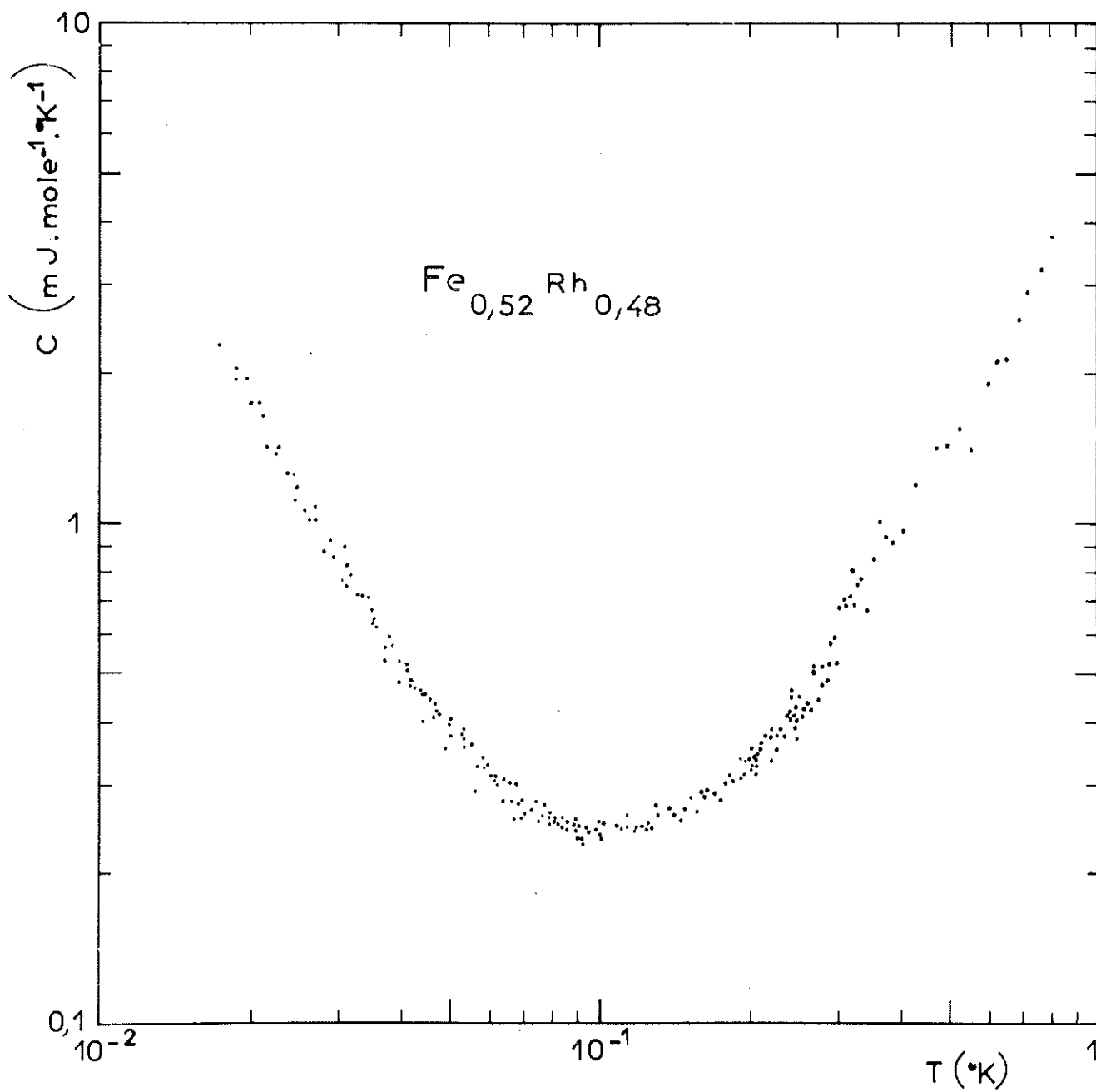


Figure 21

électrons de conduction et négligeant l'influence des couches internes. Etant donné le moment magnétique relativement important porté par les atomes de rhodium ($M = 1 \mu_B$) (70), le dernier terme peut être assez élevé.

II - TERRES RARES

A/ GADOLINIUM METALLIQUE

Dans la classification périodique des éléments, le gadolinium est situé au milieu des terres rares. Toutes ses couches électroniques sont complètes, sauf la couche 4f qui est à demi pleine et pour laquelle $L = 0$. Le champ magnétique au niveau du noyau est induit par la polarisation des couches profondes par l'intermédiaire du terme de contact (72). Il doit être d'un ordre de grandeur inférieur à celui des autres terres rares.

1) Echantillon

L'échantillon utilisé pèse environ 10 grammes et provient de la Leytess Metal Corporation. Lors de l'analyse des résultats de chaleur spécifique, il nous sembla trouver une contribution étrangère en forme d'anomalie Schottky dont l'amplitude et la position en température semblaient dues à 0,5 % environ de samarium. L'analyse par spectre d'arc révéla la présence de ce corps que nous avons fait doser par activation. Le résultat de cette analyse conduit effectivement à 0,3 % de samarium, en bon accord avec ce que nous avons déduit de la courbe de chaleur spécifique.

2) Résultats

Sur la figure 22 la courbe (a) est obtenue par addition :

- (b) d'un terme en AT^{-2}
- (c) de la contribution hyperfine de 0,3 % de samarium
- (d) d'un terme électronique γT

- Le terme linéaire en T n'avait pu jusqu'à présent être déterminé car il apparaissait toujours une anomalie peut être due à la présence d'oxyde (73). M. J.C. MICHEL a mesuré cet échantillon entre 1,2°K et 20°K. Les valeurs qu'il a obtenues sont plus faibles que celles précédemment mesurées. Notre échantillon paraît donc être celui qui a le comportement le plus intrinsèque. Le minimum observé par nous à 0,25°K fixe une valeur supérieure pour γ de $11 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$, très voisine de celle admise pour le lutétium et le lanthane.

- La contribution du samarium a été calculée d'après les résultats expérimentaux (74) (75)

- En attribuant (b) au couplage hyperfin du gadolinium on trouve un champ effectif :

$$H = 380 \begin{matrix} + 15 \\ - 30 \end{matrix} \text{ koe}$$

avec $\mu_{\text{Nucl}} \text{ Gd}^{157} = 0,40 \mu_N$

Cette valeur est comparable à celle trouvée par l'analyse des résonances de la section efficace de neutrons lents polarisés

$$H = 348 \pm 34 \text{ koe} \quad (76)$$

ou $H = 324 \pm 60 \text{ koe} \quad (77)$

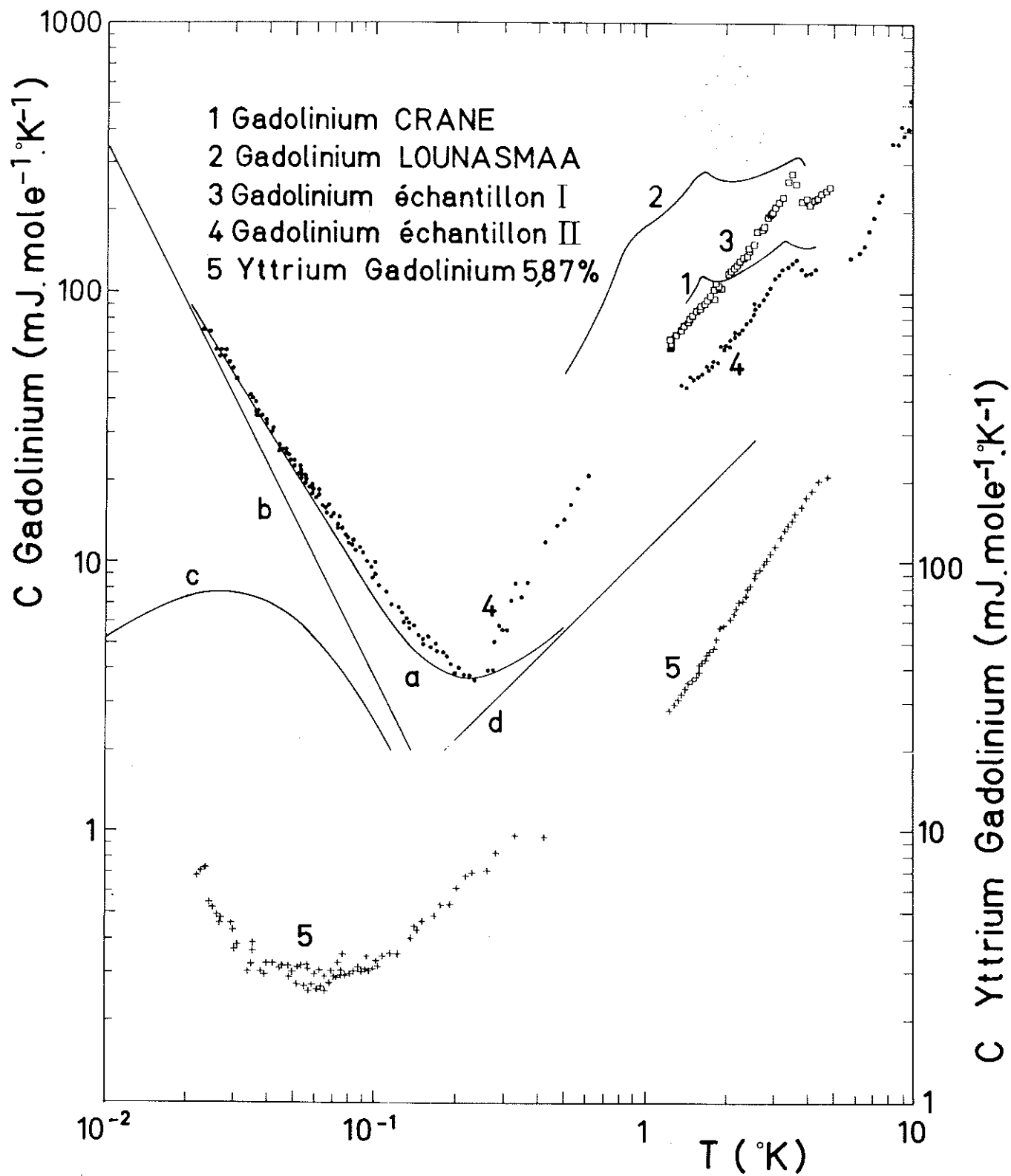


Figure 22

et plus récemment par des mesures de R M N (78) $H = 370$ koe
ou d'effet Mossbauer (79) $H = 366 \pm 55$ koe

Elle est également en accord avec la prévision théorique de
FREEMAN et WATSON (72) qui donnent dans le cas des terres
rares un champ effectif dû à la polarisation des couches pro-
fondes par les électrons de conduction :

$$H = -95 S - \text{Ici } S = \frac{7}{2}$$

soit $H \approx 330$ koe

La valeur que nous avons déterminée semble un peu supérieure
aux autres. Ceci provient peut être du fait que nous avons
négligé le terme quadrupolaire dont la contribution diminuerait
le champ effectif calculé.

B/ ALLIAGE YTTORIUM GADOLINIUM 5,9 %

L'alliage est une solution désordonnée d'ions ma-
gnétiques dans une matrice inerte. La température d'ordre ma-
gnétique est d'environ 15°K ; pour de tels alliages la théorie
prévoit une chaleur spécifique magnétique linéaire en T .
BONNEROT et al (80) ont été amenés à supposer l'existence d'un
niveau lié virtuel sur les ions gadolinium qui donnerait pour
ces ions une configuration électronique intermédiaire entre
 Gd^{+++} et Tb^{+++} . Il nous est apparu qu'une telle modification
électronique devrait conduire à une augmentation considérable
du couplage hyperfin sur le noyau de gadolinium.

1) Echantillon

L'échantillon contient 5,87 % de Gd dissous
dans l'yttrium. Il pèse environ 13,5 g. Il nous a été aimable-
ment prêté par MM. BONNEROT, CAROLI et COUBLIN. L'analyse de
l'yttrium donne, en ce qui concerne les impuretés magnétiques :

360 ppm de dysprosium
100 ppm de thulium
500 ppm de fer

2) Résultats (figure 22)

Le terme linéaire est de $27,5 \pm 3 \text{ mJ.mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$. Ce même échantillon a été étudié par J.C. MICHEL qui donne $\sim 30 \text{ T mJ.mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$ entre 1 et 4°K et BONNEROT et al (80) qui obtiennent $\sim 40 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$ et expliquent ce terme.

On trouve un terme hyperfin en AT^{-2} où :

$$A = 3,25 \pm 0,16 - 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ mJ } ^\circ\text{K mole}^{-1}$$

Discussion :

En prenant les valeurs du Tb^{+++} (74) on calcule dans l'hypothèse de l'état lié virtuel proposé pour l'alliage en question une contribution en AT^{-2} avec $A = 6,2 \cdot 10^{-2} \text{ mJ } ^\circ\text{K mole}^{-1}$. Cette valeur est 20 fois supérieure à la valeur expérimentale. Par contre, cette dernière est très voisine de celle calculée pour les ions Gd^{+++} en utilisant nos résultats précédemment obtenus : $A = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mJ mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}$

La différence peut être expliquée par les impuretés contenues dans l'yttrium.

Ces résultats semblent donc nettement en faveur d'un état électronique trivalent normal pour les ions gadolinium dissous.

C/ ALLIAGES LANTHANE HOLMIUM

B. DREYFUS et J.C. MICHEL (81) ont montré qu'en introduisant un ion praséodyme dans une matrice magnétique de gadolinium, on pouvait modifier le niveau électronique fondamental. Cette modification s'accompagne d'une variation du couplage hyperfin. En partant de la même idée, ils ont essayé de faire varier le niveau fondamental d'un autre ion terre rare en le diluant dans une matrice inerte. L'holmium a été choisi en raison de la grande valeur de sa constante hyperfine, et introduit dans une matrice de lanthane. J.C. MICHEL a étudié trois échantillons contenant respectivement 0,8 %, 2,5 %, et 10 % d'holmium de 1,2 à 20°K. Nous avons étudié l'échantillon 0,8 % en dessous de 1°K.

1) Echantillons

Le lanthane utilisé a une pureté de 99,9 %. Les échantillons pèsent environ 13 g.

2) Résultats

L'échantillon 0,8 % est supraconducteur à 4,2°K, ainsi que l'ont montré les mesures sommaires d'aimantation faites par M. CHOUREAU au Laboratoire. On trouve à haute température une chaleur spécifique un peu supérieure à celle du lanthane (82).

Le terme de couplage hyperfin obtenu pour les échantillons correspond au couplage hyperfin des atomes d'holmium présents. Dans le cas du 0,8 %, on reconnaît en dessous de 1°K l'anomalie Schottky, mesurée bien au delà du maximum et renforcée par le couplage quadropolaire à basse température (83). Le niveau électronique fondamental n'a donc pas pu être modifié dans ce cas.

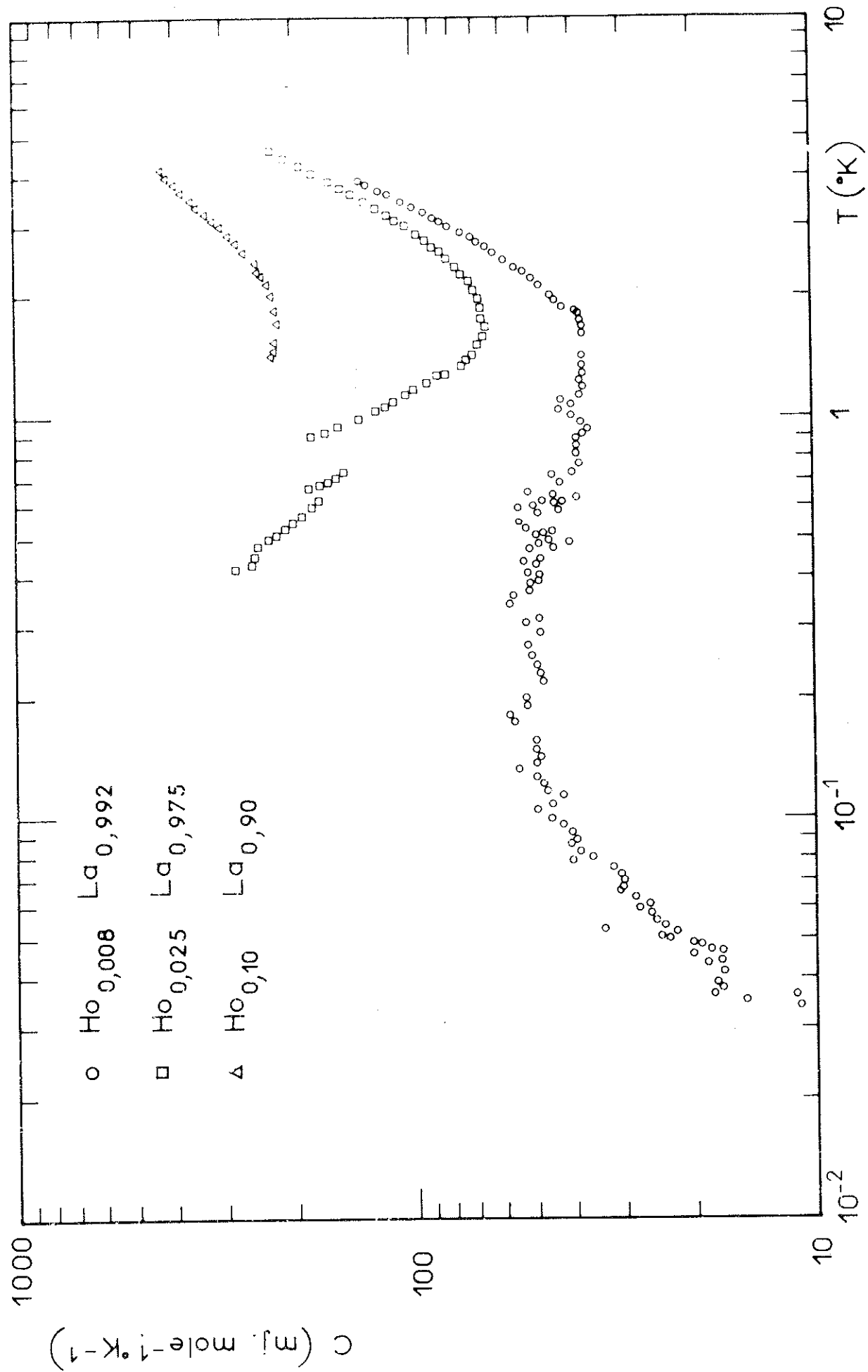


Figure 25

C O N C L U S I O N

Nous avons décrit un appareil de mesure de chaleur spécifique permettant d'effectuer ces mesures de $0,02^{\circ}\text{K}$ à $0,5^{\circ}\text{K}$. Il comporte deux étages de refroidissement de désaimantation adiabatique. Le thermomètre principal est une sphère de nitrate de cérium magnésium pesant environ 1 g. Les apports de chaleur parasite ont été réduits à moins d'un erg par minute. L'équilibre thermique entre l'échantillon et le thermomètre a été particulièrement étudié.

Nos mesures de chaleur spécifique nous ont permis de mettre en évidence, pour la première fois, l'anomalie de chaleur spécifique nucléaire associée au couplage hyperfin magnétique et électrique induit sur les noyaux d'une matrice inerte par des impuretés de transition. Accessoirement, les valeurs obtenues pour le terme linéaire en température de ces alliages nous ont apporté des informations importantes sur l'état électronique des impuretés dissoutes.

Alliage or - métaux de transition

(Au-Fe_{0,01} ; Au-Fe_{0,03} ; Au-Cr_{0,03} ; Au-Ti_{0,06} ; Au-V_{0,10} ; Au-Co_{0,06}).

Nous avons comparé les valeurs expérimentales du terme hyperfin nucléaire dû à la matrice, une fois soustraite la contribution des impuretés, à celles calculées à partir d'un modèle d'états liés virtuels, tant pour le couplage

dipolaire magnétique (Au-Fe, Au-Cr) que pour le couplage quadrupolaire électrique (Au-Ti, Au-V). L'accord est très satisfaisant.

Nous avons obtenu pour l'Au-V une importante contribution supplémentaire de chaleur spécifique linéaire en température. Elle a été attribuée à "l'effet KONDO". Cette interprétation a ensuite été étendue aux alliages Au-Ti et Au-Co, encore que dans le cas de ce dernier, une partie seulement des atomes de cobalt soit susceptible d'un tel traitement.

Alliages dilués palladium-fer ($\text{Pd-Fe}_{0,05}$; $\text{Pd-Fe}_{0,01}$)

A partir de nos résultats expérimentaux et de ceux obtenus en résonance magnétique nucléaire nous avons essayé d'évaluer la polarisation induite par les impuretés de fer sur les atomes de palladium.

Le palladium est un métal à susceptibilité renforcée par les fluctuations de spin. Le terme électronique obtenu pour l'alliage Pd-Fe ferromagnétique diminue lentement avec la concentration de fer, de façon analogue à ce qui se produit pour les alliages Pd-Ni quand ils deviennent ferromagnétiques.

Alliage ordonné $\text{Fe}_{0,52}$ $\text{Rh}_{0,48}$

L'anomalie hyperfine de chaleur spécifique obtenue peut s'expliquer par un seul champ effectif, tous les atomes de rhodium étant dans des positions cristallographiques équivalentes. Le champ induit par le fer sur les noyaux de rhodium a été estimé à 130 koe.

Terres rares (Gadolinium, alliages dilués $\text{Y-Gd}_{0,059}$ et $\text{La-Ho}_{0,8}$ %)

Le terme hyperfin de chaleur spécifique du gadolinium, principalement dû à la polarisation des couches internes, nous a permis de calculer un champ effectif de 380 koe au niveau du noyau. La mesure ainsi faite nous a servi à établir que dans les alliages dilués de gadolinium dans l'yttrium, le gadolinium semble garder son état électronique trivalent normal. Enfin nous avons montré que l'état fondamental de l'holmium qui résulte de l'équilibre entre le champ cristallin et le champ d'échange n'est pas modifié avec l'affaiblissement de ce dernier par dilution de l'holmium dans le lanthane.

A P P E N D I C E I

Etablissement des relations entre C_N et
les paramètres d'interactions dans le cas
-----général-----

La fonction de partition d'un ensemble de niveaux
d'énergie E_i est

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum \left(1 - \beta E_i + \frac{\beta^2}{2} E_i^2 - \dots \right)$$

avec $\beta = \frac{1}{kT}$

L'énergie moyenne d'un tel système est

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\sum -E_i + \beta E_i^2 + \dots}{\sum 1 - \beta E_i + \frac{\beta^2}{2} E_i^2 + \dots}$$

avec $\sum E_i = \text{Tr } \mathcal{H} = 0$

$$U = \frac{-\beta \sum E_i^2}{n - \beta \sum E_i + \frac{\beta^2}{2} \sum E_i^2} = - \frac{\beta}{n} \frac{\text{Tr } \mathcal{H}^2}{1 + \frac{\beta^2}{2} \frac{\text{Tr } \mathcal{H}^2}{n}}$$

$$U = - \frac{\beta}{n} \text{Tr } \mathcal{H}^2 = - \frac{1}{kT} \frac{\text{Tr } \mathcal{H}^2}{n} \quad \text{n étant le nombre de niveaux}$$

D'où une chaleur spécifique

$$C = \frac{1}{n k T^2} \text{Tr } \mathcal{H}^2$$

$$\frac{C}{R} = \frac{1}{k^2 T^2} \frac{\text{Tr } \mathcal{H}^2}{n}$$

soit

$$\boxed{\frac{A}{R} = \frac{1}{k^2 n} \text{Tr } \mathcal{H}^2}$$

Nous avons vu que

$$\mathcal{H}_M = -\gamma \hbar \vec{H} \cdot \vec{I}$$

$$\mathcal{H}_Q = \sum_{jk} Q_{jk} V_{jk}$$

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_M + \mathcal{H}_Q$$

$$\mathcal{H}^2 = \mathcal{H}_M^2 + \mathcal{H}_Q^2 + \mathcal{H}_M \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_Q \mathcal{H}_M$$

Les termes croisés contiennent des puissances impaires des composantes du moment cinétique et ont donc des traces nulles. Par

suite $\text{Tr}(\mathcal{H}^2) = \text{Tr}(\mathcal{H}_M^2) + \text{Tr}(\mathcal{H}_Q^2)$

Les effets magnétiques et électriques sur la chaleur spécifique s'ajoutent simplement. Par contre si l'on fait agir un champ extérieur les termes croisés subsistent et il n'y a plus une telle additivité.

Couplage hyperfin magnétique

$$\mathcal{H}_M = -\gamma \hbar \vec{H} \cdot \vec{I}$$

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\mathcal{H}_M^2) &= \text{Tr} \gamma^2 \hbar^2 (H_x I_x + H_y I_y + H_z I_z)^2 \\ &= \text{Tr} \gamma^2 \hbar^2 \left\{ H_x^2 I_x^2 + H_y^2 I_y^2 + H_z^2 I_z^2 \right. \\ &\quad \left. + H_x H_y (I_x I_y + I_y I_x) + \dots \right\} \\ &= \text{Tr} \gamma^2 \hbar^2 (\vec{H})^2 \text{Tr} I^2 \\ &= \gamma^2 \hbar^2 \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1) (\vec{H})^2 \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{A_M}{R} = \frac{1}{3} I(I+1) \frac{\gamma^2 \hbar^2}{k^2} (\vec{H})^2}$$

Couplage hyperfin électrique

Le terme peut s'écrire [5]

$$\mathcal{H}_0 = \sum_m Q^m V^{-m}$$

$$\text{avec } \begin{cases} V^0 = \frac{1}{2} V_{zz} \\ V^{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{zx} \pm i V_{zy}) \\ V^{\pm 2} = \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx} - V_{yy} \pm 2i V_{xy}) \end{cases} \begin{cases} Q^0 = \frac{\alpha}{2} \{3I_z^2 - I(I+1)\} \\ Q^{\pm 1} = \alpha \frac{\sqrt{6}}{4} \{I_z I_{\pm} + I_{\pm} I_z\} \\ Q^{\pm 2} = \alpha \frac{\sqrt{6}}{4} I_{\pm}^2 \end{cases}$$

$$\text{où } \alpha = \frac{e Q}{I(2I-1)}$$

 Q^0 a des éléments de matrice

$\Delta m = 0$

 $Q^{\pm 1}$ a des éléments de matrice

$\Delta m = \pm 1$

 $Q^{\pm 2}$ a des éléments de matrice

$\Delta m = \pm 2$

Si on effectue le carré pour prendre les traces, il suffira de considérer

$$\left(\sum_m Q^m V^{-m} \right) \left(\sum_{m'} Q^{m'} V^{-m'} \right)$$

$$\text{ou } \sum_{m, m'} Q^m Q^{m'} V^{-m} V^{-m'} \quad m + m' = 0$$

$$\text{soit } Q^0^2 V^2 + (Q^1 Q^{-1} + Q^{-1} Q^1) V^1 V^{-1} + (Q^2 Q^{-2} + Q^{-2} Q^2) V^2 V^{-2}$$

$$V^0^2 \text{Tr}(Q^0)^2 + V^1 V^{-1} \text{Tr}(Q^1 Q^{-1} + Q^{-1} Q^1) + V^2 V^{-2} \text{Tr}(Q^2 Q^{-2} + Q^{-2} Q^2)$$

$$\text{--- } \text{Tr}(Q^0)^2 = \frac{\alpha^2}{4} \text{Tr} \{ [3I_z^2 - I(I+1)] [3I_z^2 - I(I+1)] \}$$

$$\text{Tr}(Q^0)^2 = \frac{\alpha^2}{4} \left\{ \frac{9}{15} J(J+1)(2J+1)(3J^2+3J-1) - 6J(J+1) \frac{1}{3} J(J+1)(2J+1) \right. \\ \left. + J^2(J+1)^2(2J+1) \right\}$$

$$\text{Tr}(Q^0)^2 = \frac{\alpha^2}{20} J(J+1)(2J+1)(4J^2+4J-3)$$

$$- \text{Tr } Q^1 Q^{-1} = \alpha^2 \frac{6}{16} \text{Tr} \left\{ (I_z I_+ + I_+ I_z) (I_z I_- + I_- I_z) \right\} \quad - 74 -$$

$$\text{Or } [I_z, I_+] = I_+ \quad \text{et} \quad [I_z, I_-] = -I_-$$

$$\begin{aligned} \text{Tr } Q^1 Q^{-1} &= \alpha^2 \frac{6}{16} \text{Tr} \left\{ (2 I_z I_+ - I_+) (2 I_- I_z - I_-) \right\} \\ &= \alpha^2 \frac{6}{16} \text{Tr} \left\{ 4 I_z (\vec{I}^2 - I_z^2 + I_z) I_- - 4 I_z (\vec{I}^2 - I_z^2 + I_z) \right. \\ &\quad \left. + \vec{I}^2 - I_z^2 + I_z \right\} \\ \text{car } I_+ I_- &= \vec{I}^2 - I_z^2 + I_z \end{aligned}$$

$$\text{Tr } Q^1 Q^{-1} = \alpha^2 \frac{3}{8} \left\{ 4 I (I+1) \frac{I(I+1)(2I+1)}{3} \right.$$

$$\left. - \frac{4}{15} I(I+1)(2I+1)(3I^2 + 3I - 1) - \frac{2}{3} I(I+1)(2I+1) \right\}$$

$$\text{Tr} (Q^1 Q^{-1} + Q^{-1} Q^1) = 2 \alpha^2 \frac{6}{16} I(I+1)(2I+1) \frac{8I^2 + 8I - 6}{15}$$

$$- \text{Tr } Q^2 Q^{-2} = \alpha^2 \frac{6}{16} \text{Tr} (I_+^2 I_-^2)$$

$$\begin{aligned} \text{Tr} (I_+^2 I_-^2) &= \text{Tr } I_+ (\vec{I}^2 - I_z^2 + I_z) I_- \\ &= \text{Tr} (\vec{I}^2 - I_z^2 + I_z) I_- I_+ \\ &= \text{Tr} (\vec{I}^2 - I_z^2 + I_z) (\vec{I}^2 - I_z^2 - I_z) \\ &= \text{Tr} \left\{ \vec{I}^2 (\vec{I}^2 - I_z^2) - I_z^2 (\vec{I}^2 - I_z^2) - I_z^2 \right\} \\ &= \frac{1}{15} I(I+1)(2I+1)(3I^2 + 3I - 1) \end{aligned}$$

$$- \frac{1}{3} I(I+1)(2I+1) + (2I+1) I^2 (I+1)^2 - 2 I(I+1) \frac{I(I+1)(2I+1)}{3}$$

$$\text{Tr} (Q^2 Q^{-2} + Q^{-2} Q^2) = 2 \alpha^2 \frac{6}{16} I(I+1)(2I+1) \frac{8I^2 + 8I - 6}{15}$$

$$V_0^2 = \frac{1}{4} V_{zz}^2$$

$$V^1 V^{-1} = \frac{1}{6} (V_{zz}^2 + V_{yy}^2)$$

$$V^2 V^{-2} = \frac{1}{24} \left\{ (V_{xx} - V_{yy})^2 + 4 V_{xy}^2 \right\}$$

soit finalement

$$\text{Tr } \mathcal{H}_Q^2 = \frac{1}{80} e^2 Q^2 \frac{(I+1)(2I+1)(2I+3)}{I(2I-1)}$$

$$\left[V_{zz}^2 + \frac{1}{3} (V_{xx} - V_{yy})^2 + \frac{4}{3} (V_{xy}^2 + V_{zx}^2 + V_{zy}^2) \right]$$

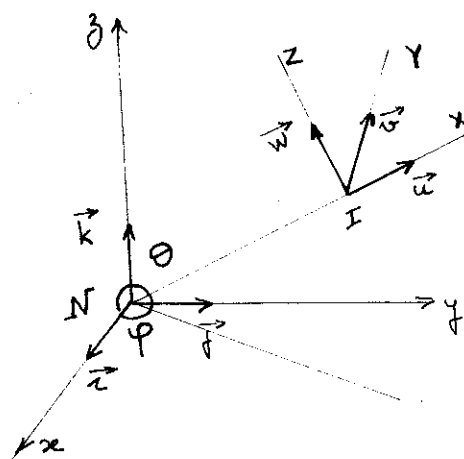
et

$$\frac{A_Q}{R} = \frac{1}{80 k^2} \frac{e^2 Q^2}{I(2I-1)} (I+1)(2I+3) \left[V_{zz}^2 + \frac{1}{3} (V_{xx} - V_{yy})^2 + \frac{4}{3} (V_{xy}^2 + V_{zx}^2 + V_{zy}^2) \right]$$

A P P E N D I C E 2

Calcul du terme quadripolaire électrique de C_{ij} pour
un alliage dilué, dans le cas général où le gradient
de champ n'est pas axial

Nous cherchons la résultante sur le noyau des
gradients de champ électrique produits par les impuretés.
Considérons une seule impureté en I et un noyau en N.
Supposons axial le gradient de champ produit par I



$$V_{zz} = q$$

$$V_{xx} = V_{yy} = -\frac{q}{z}$$

$$\text{puisque } \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} = 0$$

$$\text{et } \nabla^2 V = V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$$

Nous voulons calculer le tenseur gradient de champ en N, somme
des gradients de champ dus à toutes les impuretés. Il ne sera
plus axial puisque tous les gradients de champ supposés axiaux
le composent ont leurs directions distribuées au hasard.

Pour calculer l'expression (voir chap. I)

$$A^2 = V_{zz}^2 + \frac{1}{3} (V_{xx} - V_{yy})^2 + \frac{4}{3} (V_{xy}^2 + V_{yz}^2 + V_{zx}^2)$$

nécessaire à la connaissance de la chaleur spécifique, il
faut effectuer le changement d'axes $O X Y Z$ en $O x y z$

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial X} \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial Z} \frac{\partial Z}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) \frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial Y} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) \frac{\partial Y}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial Z} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) \frac{\partial Z}{\partial x} = V_{xx}$$

$$V_{xx} = \frac{\partial X}{\partial x} \left(V_{xx} \frac{\partial X}{\partial x} + V_{xy} \frac{\partial Y}{\partial x} + V_{xz} \frac{\partial Z}{\partial x} \right) + \dots$$

Les termes croisés V_{xy} , V_{xz} sont nuls car le tenseur est diagonal.

De façon générale

$$V_{ij} = \sum_{k,l} \frac{\partial X_l}{\partial x_i} \frac{\partial X_k}{\partial x_j} V_{kl}$$

Soit, comme V_{kl} est diagonal

$$V_{ij} = \sum_k \frac{\partial X_k}{\partial x_i} \frac{\partial X_k}{\partial x_j} V_{kk}$$

il nous faut calculer les $\frac{\partial X_k}{\partial x_i}$ pour le changement d'axes

	$\vec{i}$	$\vec{j}$	$\vec{k}$
$\vec{u}$	$\sin \theta \cos \varphi$	$\sin \theta \sin \varphi$	$\cos \theta$
$\vec{v}$	$-\sin \varphi$	$\cos \varphi$	0
$\vec{w}$	$-\cos \theta \cos \varphi$	$-\cos \theta \sin \varphi$	$\sin \theta$

$$\vec{r} = \vec{IN} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k} = X\vec{u} + Y\vec{v} + Z\vec{w}$$

D'où

$\frac{\partial X}{\partial x} = \sin \theta \cos \varphi$	$\frac{\partial X}{\partial y} = \sin \theta \sin \varphi$	$\frac{\partial X}{\partial z} = \cos \theta$
$\frac{\partial Y}{\partial x} = -\sin \varphi$	$\frac{\partial Y}{\partial y} = \cos \varphi$	$\frac{\partial Y}{\partial z} = 0$
$\frac{\partial Z}{\partial x} = -\cos \theta \cos \varphi$	$\frac{\partial Z}{\partial y} = -\cos \theta \sin \varphi$	$\frac{\partial Z}{\partial z} = \sin \theta$

Nous obtenons finalement pour le V_{ij}

$$V_{xx} = q \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi - \frac{1}{2} \right) \quad V_{xy} = q \frac{3}{2} \sin \varphi \cos \varphi \sin^2 \theta$$

$$V_{yy} = q \left(\frac{3}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi - \frac{1}{2} \right) \quad V_{xz} = q \frac{3}{2} \cos \theta \sin \theta \cos \varphi$$

$$V_{zz} = q \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \quad V_{yz} = q \frac{3}{2} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi$$

Pour la chaleur spécifique, il faut calculer $\overline{A^2}$, c'est-à-dire les valeurs moyennes de la somme des quantités exprimées ci-dessus. Pour un atome donné, la contribution à la chaleur spécifique s'obtient par :

$$\begin{aligned} & \left[\sum q_i \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta_i \right) \right]^2 + \frac{1}{3} \frac{9}{4} \left[\sum q_i \sin^2 \theta_i \cos 2 \varphi_i \right]^2 \\ & + \frac{4}{3} \frac{9}{4} \left[\left(\sum q_i \sin \varphi_i \cos \varphi_i \sin^2 \theta_i \right)^2 + \left(\sum q_i \sin \theta_i \cos \theta_i \cos \varphi_i \right)^2 \right. \\ & \left. + \left(\sum q_i \cos \theta_i \sin \theta_i \sin \varphi_i \right)^2 \right] \end{aligned}$$

- Les termes en q^2 donnent $\sum q_i^2$, ce qui est normal : s'il n'y a qu'une impureté, il ne doit pas y avoir de terme angulaire.

- Pour les termes croisés en $q_i q_j$, il faut prendre la moyenne pour chaque configuration d'impuretés, c'est-à-dire $\sum_{ij}$ sur toutes les paires.

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} q_i q_j \left\{ 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta_i - \frac{3}{2} \sin^2 \theta_j + \frac{3}{4} \sin^2 \theta_i \sin^2 \theta_j [3 + \cos 2(\varphi_i - \varphi_j)] \right. \\ \left. + \frac{3}{4} \sin 2 \theta_i \sin 2 \theta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j) \right\} \end{aligned}$$

Ce terme doit être invariant par rotation des axes. Si on met la première impureté sur Oz et la seconde dans la direction θ_j , on obtient

$$\sum_{\text{paires } ij} q_i q_j \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta_j\right)$$

La contribution totale sera donc :

$$\sum_i q_i^2 + \sum_{\text{paires } ij} q_i q_j \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \gamma_{ij}\right)$$

- s'il y a zéro voisin probabilité $(1-c)^{z_i}$ contribution nulle
- " " " un " " $z_1 c (1-c)^{z_1-1} = q^2$
- " " " deux " " $\frac{z_1(z_1-1)(1-c)^{z_1-2}}{2}$

il faut séparer les contributions. Etant donné 1 impureté première voisine d'un atome de la matrice, la seconde peut être située en des positions :

$\gamma_{ij} = \pi$	1 possibilité	$\sin^2 \gamma = 0$	$2q^2 + 2q^2 = 4q^2$
$= \pi/2$	2 "	1	$2q^2 + 2q^2(-\frac{1}{2}) = q^2$
$= \pi/3$	4 "	$\frac{3}{4}$	$2q^2 + 2q^2(1 - \frac{9}{8}) = \frac{7}{4}q^2$
$= 2\pi/3$	4 "	$\frac{3}{4}$	$2q^2 + " = \frac{7}{4}q^2$

soit au total

$$\begin{aligned} \overline{A^2} &= (1-c)^{12} \times 0 + 12c(1-c)^{11} \times q^2 + 6c^2(4q^2 + 2q^2 + 8 \frac{7}{4}q^2)(1-c)^{10} + \dots \\ \overline{A^2} &= q^2 [12c(1-c)^{11} + 120 c^2 (1-c)^{10} + \dots] \\ \overline{A^2} &= 12 q^2 c (1-c + \dots) \end{aligned}$$

Ce terme étant lui-même à multiplier par la concentration $(1-c)$ de noyaux.

S'il y avait interaction entre premiers voisins, mais selon le modèle purement additif le terme quadratique serait très faible. S'il n'y a pas d'interférences (addition des q^2)

$$\begin{aligned}\overline{A_{q_i}^2} &= q^2 [12c(1-c)^{10}] + 2q^2 \times 66c^2(1-c)^{10} + \dots \\ &= q^2 (12c + 0c^2 + \dots)\end{aligned}$$

alors qu'en tenant compte des interférences

$$\overline{A_{int}^2} = q^2 (12c - 12c^2)$$

ou encore, s'il y avait addition des q

$$\begin{aligned}\overline{A_q^2} &= q^2 [12c(1-c)^{10}] + 4q^2 [66c^2(1-c)^{10}] + \dots \\ &= q^2 (12c + 132c^2 + \dots)\end{aligned}$$

Si l'on avait une distribution sphérique d'impuretés, il faudrait alors évaluer $\sin^2 \gamma_{ij}$ sur cette sphère

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \sin^2 \gamma \sin \gamma d\gamma d\varphi = \frac{2}{3}$$

alors que pour les premiers voisins on a obtenu

$$\begin{aligned}1 \times 0 + 2 \times 1 + 4 \times \frac{3}{4} + 4 \times \frac{3}{4} &= 8 \\ \overline{\sin^2 \gamma} &= \frac{8}{11}\end{aligned}$$

$$\frac{\frac{2}{3}}{\frac{8}{11}} = \frac{22}{24}$$

ce qui est très proche de l'unité.

Sur les seconds voisins :

$$\begin{aligned}\gamma &= \pi \\ &= \frac{\pi}{2}\end{aligned}$$

1 possibilité
4 "

$$\overline{\sin^2 \gamma} = \frac{4}{5}$$

$$\frac{\frac{2}{3}}{\frac{4}{5}} = \frac{10}{12}$$

En général la valeur moyenne réelle de $\sin^2 \gamma$ est supérieure à la valeur sphérique, donc les termes d'interférence seront en général négatifs.

On peut dire aussi que la probabilité pour que q_i^2 ait la valeur q^2 est c

$$\overline{A^2} = 12 c q^2 + 2 q^2 c^2 \sum_{j \text{ voisins}} \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \gamma_{ij} \right) \times 6$$

$$\sum_j \left(1 - \frac{3}{2} \sin^2 \gamma_{ij} \right) = 11 - \frac{3}{2} \cdot 8 = -1$$

$$\begin{aligned} \overline{A^2} &= 12 c q^2 - 12 q^2 c^2 \\ &= q^2 (12 c - 12 c^2) \end{aligned}$$

Cette formulation est donc équivalente à celle obtenue en tenant compte des interférences.

A P P E N D I C E 3

Calcul de l'échangeur à circulation d'hélium

Nous devons refroidir l'ensemble sels-écrans-échantillon de la température de l'azote liquide à celle de l'hélium liquide. Une certaine vitesse de refroidissement est déjà imposée par les interrupteurs thermiques supraconducteurs.

- Le fil d'étain placé entre le 2e sel et l'échantillon a pour caractéristiques :

$$\frac{S}{l} = 3.10^{-4} \text{ cm} \quad k \simeq 2 \text{ w.cm}^\circ\text{K}$$

L'échantillon peut consister par exemple en 1 mole d'or; il possède une enthalpie de 1 kJ environ et il faut un temps pour le refroidir de

$$t = \frac{1}{K} \frac{l}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

ΔT peut être pris égal à 50°K environ, si les sels sont refroidis suffisamment vite par rapport à l'échantillon

$$t = \frac{1}{2} \frac{10^4}{3} \frac{10^3}{50} = \frac{10^7}{300} = 3.10^4 \text{ s.} \quad t \simeq 8 \text{ heures}$$

Nous prenons pour toutes les variables des valeurs moyennes sachant très bien que c'est vers 80°K que le refroidissement sera le plus lent car l'enthalpie variant en T^4 est alors très grande, et la conductivité de l'étain est la plus faible ; par contre le gradient de température est plus grand, mais il ne

suffit pas à compenser le reste.

- La plaque de plomb placée entre les deux sels a pour caractéristiques :

$$\frac{S}{l} = 3.10^{-2} \text{ cm} \quad k \simeq 0,5 \text{ w cm}^\circ\text{K}$$

Le second sel peut avoir une enthalpie de 1kJ, d'où un temps de refroidissement pour un ΔT de 30°K

$$t = \frac{1}{0,5} \frac{10^2}{3} \frac{10^3}{30} 2.10^3 \text{ s} \simeq 35 \text{ minutes}$$

Tout ceci suppose que c'est le premier sel qui est refroidi le plus rapidement.

Pour qu'au niveau de l'échangeur l'échange de chaleur soit correct, il faut que l'écoulement soit turbulent, c'est-à-dire que le nombre de Reynolds soit supérieur à 5 000 (84).

$$Re = \frac{\rho v D}{\eta} = \frac{4 G}{\pi \eta D} = \frac{4}{\pi 8.10^{-5}} \frac{G}{D} = 1,6.10^4 \frac{G}{D}$$

où G est le débit en masse d'hélium, D le diamètre de l'échangeur, η la viscosité de l'hélium (8.10^{-5} poise).

D sera fixé par le fait qu'il faut pouvoir vider le volume d'hélium contenu dans l'échangeur en un temps suffisamment court pour isoler les sels.

La vitesse de pompage ramenée à l'ambiante d'un tube de rayon r de longueur l à la température T , pour l'hélium, est donnée par (85).

$$S_{l/5} = \frac{r_{mm}^3}{l_m} \times 2,7 \sqrt{\frac{T}{T_0}}$$

$$\text{soit, à } 2^\circ\text{K} \quad S \simeq 32 \frac{r^3}{l}$$

En considérant que la vitesse de pompage de la pompe est grande par rapport à celle du tube, le temps mis pour pomper l'hélium superfluide à 1,3°K de 2 mm à 10⁻² mm sera

$$t = 2,3 \frac{V}{S} \log \frac{P_i}{P_f}$$

V étant le volume de gaz admis; il est déterminé par le volume de l'échangeur à 1,3°K et le volume des tubes allant de l'échangeur à l'ambiante, de diamètre assez important (5mm) de façon à ne pas limiter la vitesse de pompage. Nous avons pris :

$$V = 200 \text{ cm}^3 \quad - \quad P_i = 2 \text{ mm} \quad - \quad P_f = 10^{-2} \text{ mm}$$

$$t = 2,3 \cdot \frac{200}{S} \log 200 \approx \frac{1000}{S}$$

On veut pouvoir enlever ce volume en 5 minutes, soit

$$\frac{1000}{S} = 300 \quad S = 3 \text{ cm}^3/\text{s} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ l/s}$$

donc il faut $\frac{r^3}{l} \approx 10^{-4}$

Nous avons pris $r = 0,5 \text{ mm}$ et $l = 20 \text{ cm}$

D'où un débit en masse de

$$G \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ g/s} \approx 600 \text{ l/h}$$

$$Re = 3 \cdot 10^{-2} \text{ g/s} \approx 600 \text{ l/h}$$

Alors en appliquant la formule de Colburn

$$Nu = \frac{hD}{K} = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4}$$

avec $Pr \approx 0,8$ $K = 4 \cdot 10^{-4} \text{ w CGS}$

Ceci donne une résistance thermique

$$R = \frac{1}{\pi D h} \simeq 2,5 \text{ w. cgs}$$

D'où un temps de refroidissement

$$t = R \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

$$\text{soit } \Delta Q = H \simeq 5 \text{ kJ} , \quad \Delta T \simeq 30^\circ \text{K}$$

$$t \simeq 10 \text{ minutes.}$$

En pratique, un débit de 100 l/sec s'est avéré suffisant, menant à un écoulement laminaire. Un tel débit vaporise moins d'hélium liquide et permet cependant de refroidir une mole d'échantillon en 12 heures.

A P P E N D I C E 4

Calcul des sels de refroidissement

Nature des sels utilisés

Le premier étage doit refroidir à environ $0,1^{\circ}\text{K}$ toute la masse du 2e étage déjà sous champ en absorbant la chaleur dégagée par celui-ci et ne se réchauffer que très lentement sous l'effet du flux de chaleur parasite. On utilisera donc le sel d'un métal de spin électronique élevé pour lequel l'entropie magnétique $\Delta S = R \log(2J+1)$ est grande, et de température caractéristique θ voisine de la température minimale à obtenir. Le sulfate de Gadolinium ($J = \frac{7}{2}$) eût été préférable au point de vue entropie, mais sa température caractéristique est trop élevée ($\theta \sim 0,2^{\circ}\text{K}$). (fig.24).

Le second étage doit refroidir l'échantillon à environ 10^{-2}°K et ne va pas se réchauffer trop vite par la suite le nitrate de cerium magnésium ($J = \frac{1}{2}$) ($\theta \sim 3 \cdot 10^{-3}^{\circ}\text{K}$) n'ayant pas une enthalpie suffisante à quelques centièmes de degré, il ne restait que l'alun de chrome potassium ($J = \frac{3}{2}$) ($\theta \sim 10^{-2}^{\circ}\text{K}$) susceptible d'être utilisé. (19).

Dimensionnement des sels

Il faut maintenant calculer les masses respectives des deux sels. L'équation thermodynamique représentant le refroidissement isentropique s'écrit, si R est le réfrigérant et Ch, le corps qu'il doit refroidir

$$\Delta S_R + \Delta S_{Ch} = 0$$

avec $\Delta S = S_{\text{initial}} - S_{\text{final}}$

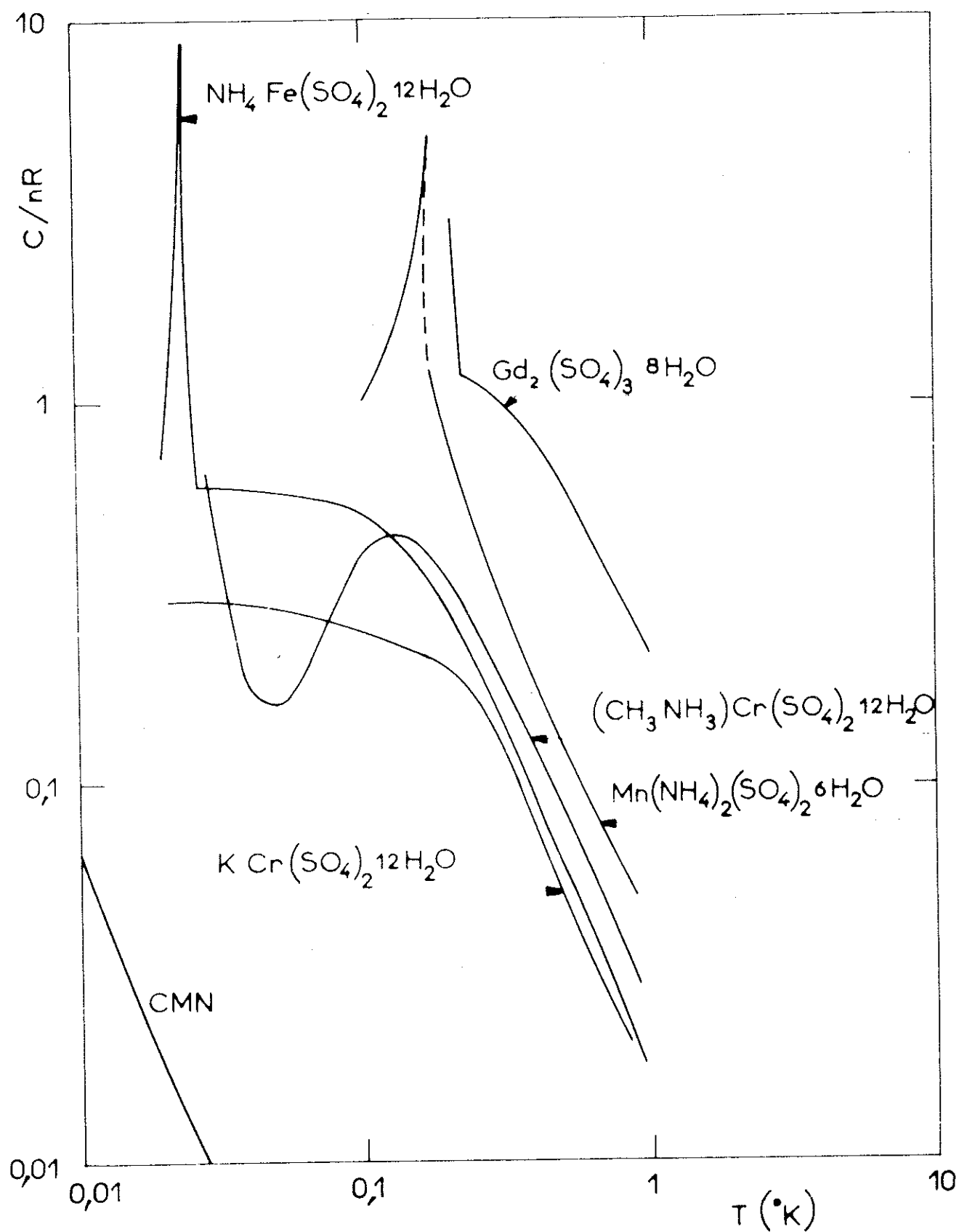


Figura 24

2e étage

D'après les estimations, l'échantillon a une capacité calorifique maximale

$$C \simeq \frac{100}{T^2} + 10^5 T \quad \text{ergs } ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$\Delta \left(\frac{S}{R} \right) = \int_{T_f}^{T_i} \frac{C}{R} \frac{dT}{T} \simeq \left[\frac{5 \cdot 10^{-7}}{T^2} - 10^{-3} T \right]_{T_f}^{T_i}$$

Pour le sel

$$\begin{aligned} T_i &\simeq 10^{-1} \text{ } ^\circ\text{K} \\ H_i &\simeq 7 \text{ kOe} \end{aligned} \quad \left(\frac{H}{T} \right)_i = 70 \text{ kOe } ^\circ\text{K}^{-1}$$

En nous reportant aux tables de fonctions thermodynamiques de substances paramagnétiques (86), on trouve que l'entropie initiale est $\frac{S}{R} (H_i, T_i) \simeq 10^{-2}$

$$T_f = 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{K}, \quad H_f = 0$$

d'après les courbes $S(T)$ de l'alun de chrome potassium (19)

$$\frac{S}{R} (H_f, T_f) \simeq 0,2$$

Si α est le nombre d'ions-gramme du sel

$$\alpha (0,2 - 10^{-2}) \gg \frac{5 \cdot 10^{-7}}{10^{-4}} - 10^{-5} - \frac{5 \cdot 10^{-7}}{10^{-2}} + 10^{-4}$$

$$\alpha \gg 2,5 \cdot 10^{-2}$$

pour une transformation réversible. Sinon il faut un ΔS plus grand, donc plus de sel.

En pratique nous avons pu mettre 0,1 ion gramme d'alun de chrome potassium comme second étage.

le étage - le calcul est le même

Pour le 1er étage $T_1 = 1,3^\circ\text{K}$ $\left(\frac{H}{T}\right)_1 = 13,8 \text{ kOe } ^\circ\text{K}^{-1}$
 $H_1 = 18 \text{ kOe}$

$$\frac{S}{R} (H_1, T_1) \simeq 0,50$$

Si l'on veut que le second sel atteigne assez rapidement 10^{-1}°K , il faut que le premier atteigne une température inférieure, $5 \cdot 10^{-2}^\circ\text{K}$ par exemple.

$$\frac{S}{R} (H_f, T_f) \simeq 1 \quad \text{d'après les courbes } S(T) \text{ (19)}$$

Pour le 2e étage

$$H_1 = 7 \text{ kOe} \quad \left(\frac{H}{T}\right)_1 = 5,4 \quad \frac{S}{R} (H_1, T_1) = 1,1$$

$$H_f = 7 \text{ kOe} \quad \left(\frac{H}{T}\right)_f = 70 \text{ kOe } ^\circ\text{K}^{-1} \quad \frac{S}{R} (H_f, T_f) \simeq 10^{-2}$$

Si β est le nombre d'ions gramme du premier sel, compte tenu du fait qu'il y a 0,1 ion gramme de sel au 2e étage, et en considérant comme négligeable la différence d'entropie de l'échantillon

$$\beta (1 - 0,50) \geq 0,1 \quad (1,1 - 10^{-2})$$

$$\beta \geq 0,22$$

En pratique nous avons pris 0,5 ion gramme.

Contacts thermiques

Chaque sel devra refroidir un corps étranger, sel ou échantillon ou écran, et être lui-même refroidi. L'agent de transfert sera une tresse métallique. Pour en calculer les dimensions, il faut connaître les différentes impédances thermiques conditionnant le transfert de chaleur du système réfrigérant au corps réfrigéré. De plusieurs études du problème, (87,19,85) il résulte que la principale résistance thermique se trouve au contact sel-métal. Le flux de chaleur traversant ce contact peut être décrit par une loi de la forme

$$\dot{Q} = \beta S (T_1^3 - T_2^3)$$

$$\text{ou } \dot{Q} = \alpha S (T_1^4 - T_2^4)$$

α et β étant des coefficients caractérisant la qualité du contact. β varie de 10^2 à $10^4 \text{ erg s}^{-1} \text{ deg}^{-3} \text{ cm}^{-2}$. α est de l'ordre de 10^5 - S est la surface de contact en cm^2 . T_1 est la température chaude, T_2 la température froide.

Nous prendrons pour β une valeur moyenne, $10^3 \text{ erg cm}^{-2} \text{ K}^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

Contact 2^e étage-échantillon

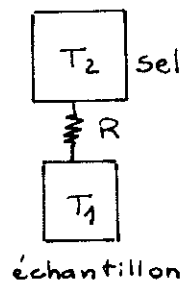
Calculons tout d'abord la surface de contact nécessaire pour que l'échantillon soit refroidi par le second sel en un temps convenable. Nous supposons parfait le contact agent de transfert-échantillon. Le sel étant supposé à 10 mdeg, il faut que l'échantillon, partant de 10^{-1} K , atteigne 15 mdeg en 10 minutes environ, malgré un flux de chaleur parasite de 10^{-1} erg/sec .

$$\dot{Q} = 10^3 S (T_1^3 - T_2^3) = C \frac{dT_1}{dt}$$

où C est la chaleur spécifique de l'échantillon

$$dt = \frac{C dT_1}{10^3 S (T_1^3 - T_2^3)}$$

$$\text{avec } C = \frac{100}{T_1^3} + 10^5 T_1$$



en dessous de 10^{-1} K $10^5 T_1 \ll \frac{100}{T_1} T_2$

$$\tau = \frac{10^{-1}}{S} \int_{T_c}^{T_f} \frac{dT_1}{T_1^2 (T_1^3 - T_2^3)}$$

or $T_2^3 \ll T_1^3$

$$\tau = \frac{10^{-1}}{S} \int_{T_c}^{T_f} \frac{dT_1}{T_1^5} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{S} \left[\frac{1}{T_1^4} \right]_{T_c}^{T_f}$$

soit

$$S = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{\tau} \left[\frac{1}{T_1^4} \right]_{T_c}^{T_f}$$

Avec les valeurs données ci-dessus on trouve $S = 10^3 \text{ cm}^2$

Le flux de chaleur traversant le contact est alors

$$\dot{Q} = 10^6 (3,4 - 1) = 2,4 \text{ erg s}^{-1}$$

on n'est donc pas limité par les pertes.

En réalité, avec une telle surface, il faudra un peu plus de 10 minutes pour refroidir l'échantillon car T_2 n'est plus petit devant T_1 . Mais nous ne calculons ici qu'un ordre de grandeur.

Cette surface de contact de 1000 cm^2 sera obtenue en répartissant uniformément dans le sel 3 000 fils d'argent de 0,1 mm, le contact se faisant sur 10 cm de long.

Contact 1^{er} sel - second sel

On a ici deux résistances thermiques en série, une dans le premier sel, l'autre dans le second. On écrira :

$$\dot{Q} = 10^3 S (T_1^3 - T_2^3) \quad \text{avec} \quad S = \frac{S_1 S_2}{S_1 + S_2}$$

Comme précédemment

$$\dot{Q} = 10^3 S (T_1^3 - T_2^3) = T_1 \frac{dS}{dt} \quad \text{ici } T_2 \ll T_1$$

$$t = \int \frac{T_1 dS}{10^3 S T_1^3}$$

A l'aide des tables de fonctions thermodynamiques on peut calculer $S(T)$ pour le second sel sous champ magnétique. Le résultat est donné fig. 25. En linéarisant, on obtient

$$\frac{S}{R} \simeq 1,2 T$$

soit pour 0,1 ion gramme

$$S \simeq 10^7 T_{\text{cgs}}$$

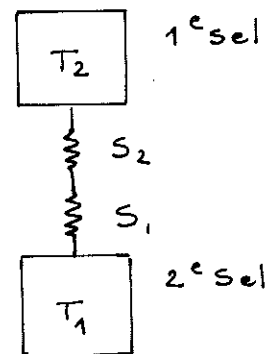
$$t = \frac{10^4}{S} \int \frac{dT_1}{T_1^2} = \frac{10^4}{S} \left[-\frac{1}{T_1} \right]_{T_i}^{T_f}$$

$$T_i = 1^\circ \text{K} \quad T_f = 10^{-1}^\circ \text{K}$$

$$t = \frac{10^5}{S}$$

Si $S = 100 \text{ cm}^2$ $t = 1000$ secondes soit environ 15 minutes. En pratique, la température du second sel est descendue par paliers en attendant chaque fois l'équilibre thermique avec le second sel afin que la désaimantation soit le plus réversible possible. Ceci diminue chaque fois le gradient de température et augmente le temps de refroidissement du 2e sel. Il a été impossible de mettre plus de 150 cm^2 de surface de contact dans le second sel pour des raisons d'encombrement. Dans le premier sel, la surface de contact est de 1500 cm^2 .

Dans tout ce qui a été dit nous avons supposé la résistance de contact sel-fils supérieure aux autres. Ceci n'est pas vérifié au dessus de $0,5^\circ \text{K}$ (à un facteur 2 près à 1°K) dans le second calcul. Mais comme c'est au-dessous de $0,5^\circ \text{K}$ que les temps de refroidissement deviennent longs, cela n'a pas une trop grande importance.



ALUN DE CHROME POTASSIUM

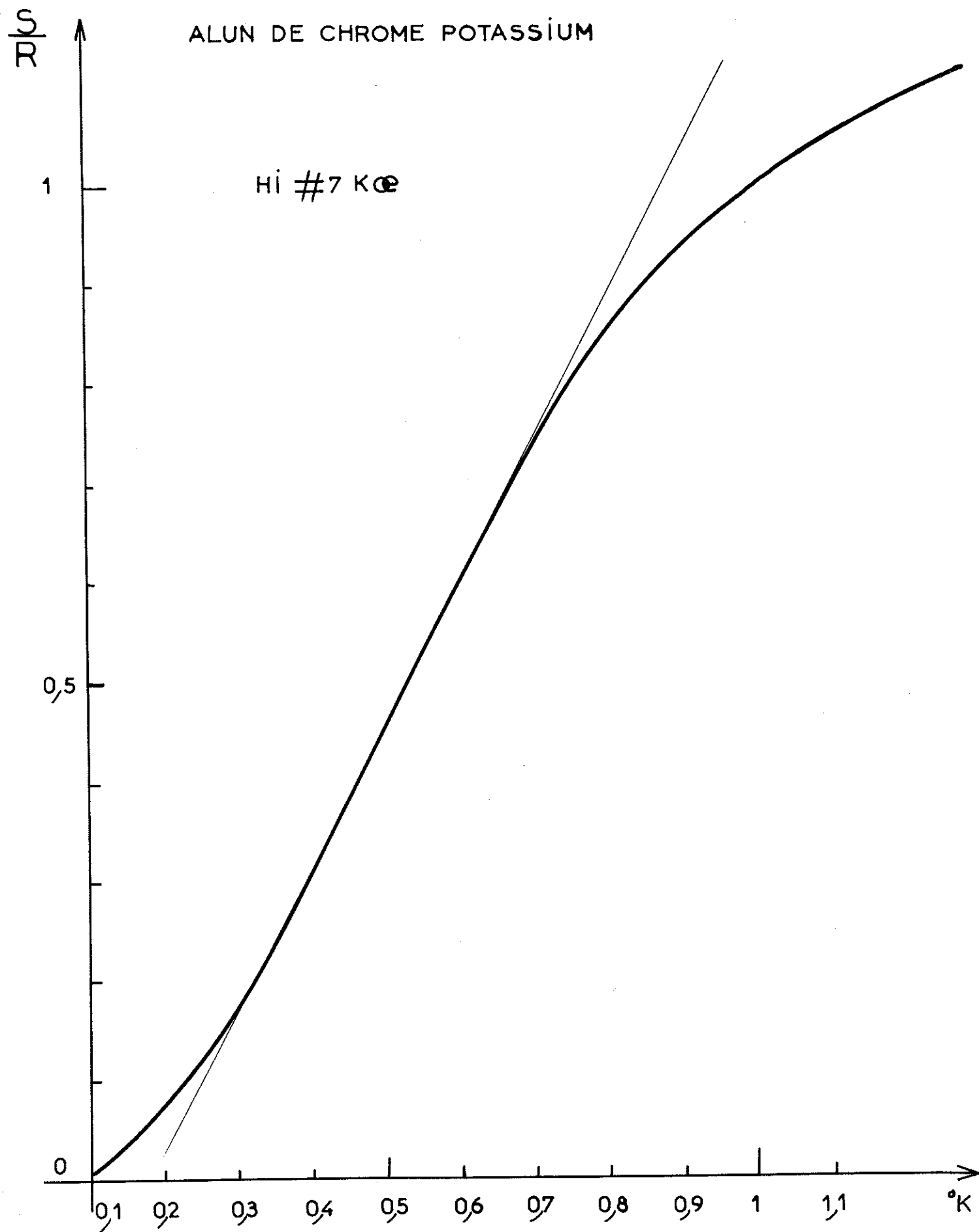


Figure 25

A P P E N D I C E 5

Calcul des Interrupteurs Thermiques

Entre le premier et le second sel

Nous devons prendre un supraconducteur à champ critique assez élevé pour réduire la distance entre les deux bobines. Son rapport de coupure $\frac{k_s}{k_n}$ sera donc important à température assez élevée et il pourra bien isoler le second sel du premier. Le plomb semble satisfaisant à ce point de vue. (88)

- A l'état supraconducteur l'interrupteur doit isoler suffisamment bien le premier sel du second, afin que ce dernier ne s'échauffe pas trop vite. Pendant la majeure partie de l'expérience, le premier sel a une température de l'ordre de 0,2°K. Le second est alors à quelques 10^{-2} °K. Nous pourrions tolérer un flux de chaleur de 1 erg/sec. environ vers le second sel.

$$k_s = 2 \cdot 10^5 T^3 \text{ erg.cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

$$\dot{Q}_s = 5 \cdot 10^5 \frac{S}{\ell} (T_1^4 - T_2^4)$$

$$T_1 \simeq 2 \cdot 10^{-1} \text{ } ^\circ\text{K} \quad \dot{Q}_s = 80 \frac{S}{\ell} = 1 \text{ erg.sec}^{-1}$$

$$\frac{S}{\ell} = \frac{1}{80} \simeq 10^{-2} \text{ cm}$$

- A l'état normal, la résistance thermique doit être au plus égale à celle du contact sel-fil pour ne pas trop augmenter le temp de refroidissement.

$$K_n \simeq 10^7 \overline{T} \text{ erg.cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-2}$$

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= 10^7 T \cdot \Delta T \cdot \frac{S}{l} \\ &= 10^5 T \cdot \Delta T\end{aligned}$$

Or, pour la résistance de contact sel-fil

$$\dot{Q} = 10^5 T^2 \Delta T$$

Lorsque $T < 1^\circ\text{K}$, c'est la résistance de contact qui est la plus grande. Le rapport $\frac{S}{l} \simeq 10^{-2} \text{ cm}$ semble donc correct.

Entre le second sel et l'échantillon

Il faut que le champ critique soit assez faible pour que la quantité de chaleur dégagée par les courants de Foucault dans les masses métalliques voisines lors de la coupure soit faible et ne réchauffe pas trop l'échantillon. On peut ainsi choisir l'aluminium et le zinc (89)(90) mais leur pouvoir de coupure $\frac{k_s}{k_n}$ n'est pas suffisant et l'échantillon n'est plus suffisamment isolé au-dessus de $0,1^\circ\text{K}$. Nous avons choisi l'étain comme présentant le meilleur compromis ($H_c \simeq 300 \text{ Oe}$) (90).

Le calcul se fait comme précédemment.

A l'état supraconducteur on tolérera un flux de chaleur de $10^{-2} \text{ erg sec}^{-1}$ (égal aux pertes à 10^{-1}°K) pour un ΔT de 10^{-1}°K aux bornes de l'interrupteur

$$\begin{aligned}k_s &\simeq 2 \cdot 10^5 T^3 \text{ erg. cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-4} \\ \dot{Q} &= 2 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} \frac{S}{l} \leq 10^{-2} \text{ erg. sec}^{-1}\end{aligned}$$

d'où $\frac{S}{l} \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$

A l'état normal $k_n = 6,8 \cdot 10^7 T \text{ erg. cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-2}$

soit $\dot{Q} \simeq 7 \cdot 10^7 \cdot 5 \cdot 10^{-4} T dT = 3,5 \cdot 10^4 T dT$

Pour le contact sel-fil $\dot{Q} = 10^6 T^2 dT$

Ce n'est qu'en dessous de $3,5.10^{-2}^{\circ}\text{K}$ que la résistance de contact est supérieure à celle de l'interrupteur thermique. Il n'en résulte aucun inconvénient car c'est seulement en dessous de cette température que le temps de refroidissement de l'échantillon est vraiment long et ennuyeux.

A P P E N D I C E 6

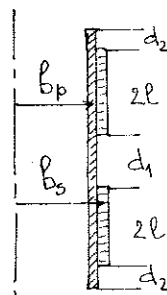
Calcul de la bobine d'Inductance Mutuelle (12)

L'inductance mutuelle due au sel supposé sphérique est donnée par

$$M = 16 \pi^2 n_s n_p V \chi f_s f_p 10^{-3}$$

$$f_s = \frac{l}{(b_s^2 + l^2)^{1/2}} + \frac{1}{2} \frac{d_1 + l}{[b_s^2 + (d_1 + l)^2]^{1/2}} - \frac{1}{2} \frac{d_1 + 3l}{[b_s^2 + (d_1 + 3l)^2]^{1/2}}$$

$$f_p = \frac{1}{2} \left\{ \frac{d_2 + l}{[b_p^2 + (d_2 + l)^2]^{1/2}} + \frac{d_1 + d_2 + 3l}{[b_p^2 + (d_1 + d_2 + 3l)^2]^{1/2}} \right\}$$



en supposant la taille du sel assez faible pour que le champ de mesure dans tout le volume du sel soit estimé égal à celui qui est en son centre. n_p et n_s sont le nombre de spires par centimètre sur le primaire et le secondaire, V est le volume du sel en cm^3 , χ la susceptibilité du sel en cgs. M est alors donné en μH .

b_p et b_s sont imposés par le diamètre de la queue du calorimètre, mais dépendent un peu de n_p et n_s - d_1 , d_2 et $2l$ sont déterminés pour que le sel soit dans un champ primaire assez uniforme et que le champ secondaire ne soit pas trop pointu au niveau du sel. Ainsi la sensibilité n'est elle pas trop affectée si le sel n'est pas très bien centré par rapport au champ secondaire par suite de contractions différentielles à basse température par exemple. Bien sûr, on veut aussi que la bobine soit la plus courte possible.

Un compromis a mené aux chiffres suivants :

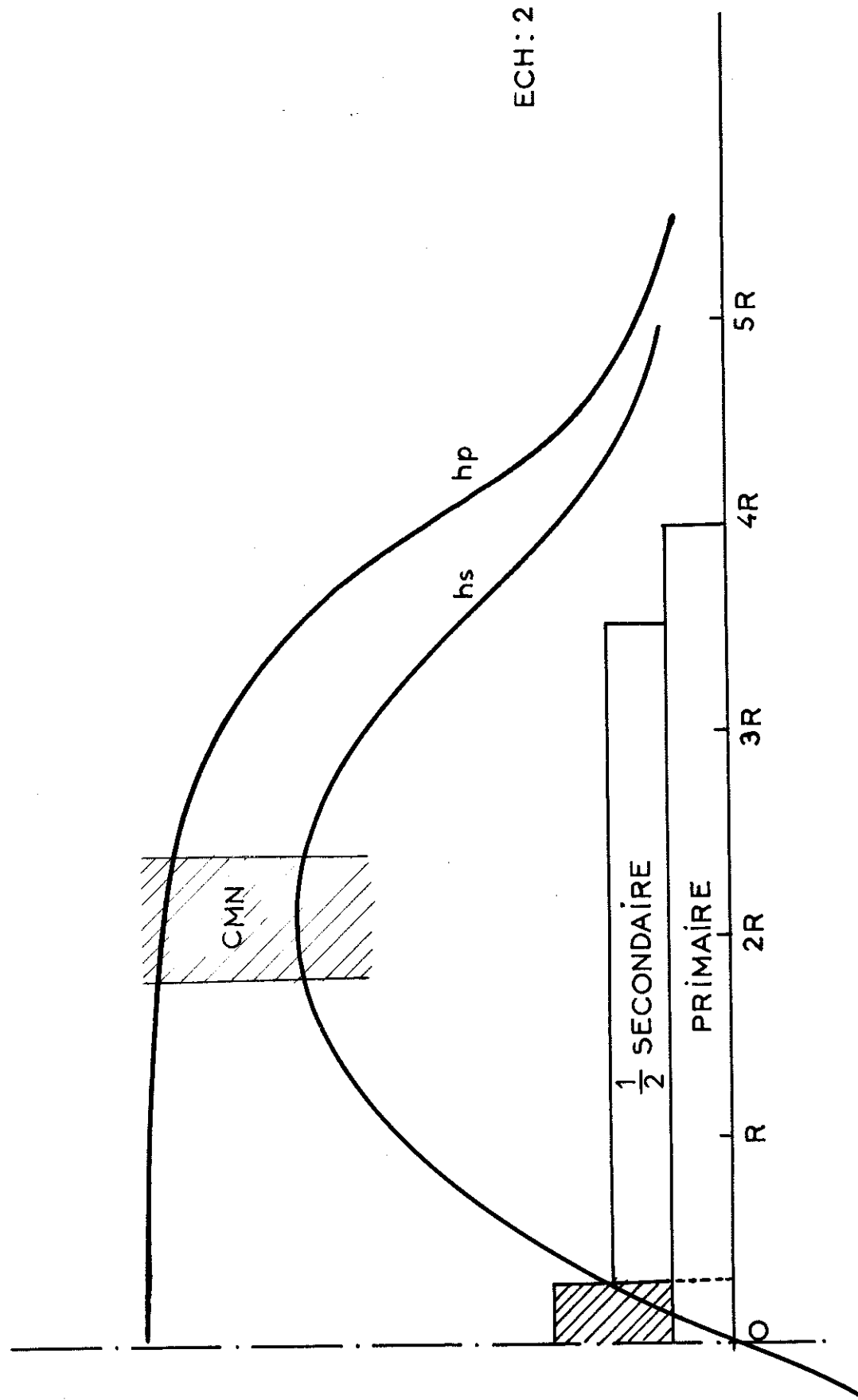


Figure 26

$$\begin{array}{ll} d_1 = 10 \text{ mm} & b_s = 21 \text{ mm} \\ d_2 = 8 \text{ mm} & b_p = 17 \text{ mm} \\ 2 l = 55 \text{ mm} & f_s = 0,75 \\ & f_p = 0,95 \end{array}$$

f_s et f_p varient peu avec n_s et n_p . Pour le CMN
 $\chi = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{K/T}$ $V = 0,575 \text{ cm}^3$.

Ce qui donne

$$M = \frac{5,5 \cdot 10^{-5} n_p n_s}{T} \quad \mu\text{H}$$

Le produit $n_s n_p$ est déterminé par le pont de mesure. Nous le calculerons avec le courant normal du pont Cryotronics sans tenir compte du diviseur de courant qui nous permettra, si besoin est, d'ajuster nos valeurs. Le pont a une gamme de $600 \mu\text{H}$ pour un courant primaire de 16 mA efficace.

$$\text{A } T = 15 \text{ mdeg} \quad M \leq 600 \mu\text{H} \quad M \leq \frac{9}{T} \mu\text{H}$$

Pour l'étalonnage entre $T = 1,2$ et 2°K , on veut pouvoir mesurer l'inductance mutuelle avec une erreur de l'ordre de 10^{-3} . Or le pont peut être équilibré à $10^{-2} \mu\text{H}$ près, au mieux. Il faut donc

$$M \geq \frac{10}{T} \mu\text{H}$$

Ces deux conditions sont un peu contradictoires, choisissons plutôt une bonne sensibilité en limitant la gamme de mesure, cette limitation étant supprimée par le diviseur de courant.

$$\text{Prenons} \quad M = \frac{10}{T} \mu\text{H} = \frac{5,5 \cdot 10^{-5} n_s n_p}{T} \mu\text{H}$$

$$n_s n_p \simeq 2 \cdot 10^5$$

Nous avons pris en pratique : $n_p = 92$ spires/cm
 $n_s = 2500$ spires/cm

soit

$$M \simeq \frac{12,6}{T} \mu H$$

Expérimentalement on trouve $M \simeq \frac{45}{T}$ unités de mesure du pont,
soit, puisque la gamme est réduite par 2,2 et que 10 000 unités
correspondent à $600 \mu H$

$$M \simeq \frac{1}{T} \frac{45}{10^3} \frac{600}{2,2} = \frac{12,3}{T} \mu H$$

A P P E N D I C E 7

Calcul d'Erreurs systématiques usuelles

Nous n'étudierons ici que les erreurs systématiques autres que celles dues à un déséquilibre thermique entre l'échantillon, le porte-échantillon et le thermomètre. Elles portent principalement sur les mesures de la température T , de l'écart de température δT et de la quantité d'énergie δQ fournie à l'échantillon

$$c = \frac{\delta Q}{\delta T} \qquad \frac{dc}{c} = \frac{d\delta Q}{\delta Q} - \frac{d\delta T}{\delta T}$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta \delta Q}{\delta Q} + \frac{\Delta \delta T}{\delta T}$$

Erreur sur δQ

$$\delta Q = RI^2 t$$

La résistance est mesurée au pont de Wheatstone par une méthode trois fils. Les fils d'amenée de courant sont supraconducteurs.

$$R \approx 600 \, \Omega$$

$$\Delta R \approx 1 \, \Omega$$

$$t \geq 1 \text{ s.}$$

$$\Delta t \approx 10^{-3} \text{ s.}$$

$$\Delta I \approx 0,1 \, \mu A$$

$$20 \, \mu A \leq I \leq 100 \, \mu A$$

à basse température à haute température.

$$\frac{\Delta \delta Q}{\delta Q} \approx 1,2 \%$$

à basse température

$$\approx 0,4 \%$$

à haute température

Erreur sur la température T

La température est donnée en fonction de la mutuelle M par

$$T = \frac{D}{M-E} \quad \frac{dT}{T} = \frac{dD}{D} - \frac{dM}{M-E} + \frac{dE}{M-E}$$

D et E étant des constantes déterminées à l'étalonnage. D est calculé par une méthode de moindres carrés sur une dizaine de points d'étalonnage, pour un courant primaire de 40 mA efficaces. Pour avoir la pente D correspondant au courant primaire de 4 mA utilisé pendant l'expérience, on divise la valeur précédemment obtenue par le rapport ρ des courants, mesuré par ailleurs, et on calcule E à partir de quelques points.

* L'erreur aléatoire sur D due à l'erreur de lecture de M et T est représentée par l'erreur quadratique $\sigma \approx 5.10^{-3}$.

L'erreur systématique est donnée par l'erreur sur ρ et par celle sur le rapport des densités de l'huile et du mercure

$$\frac{\Delta D}{D} = 5.10^{-3} + 2.10^{-3} + 10^{-3} \approx 1\%$$

* Il est difficile d'évaluer l'erreur sur E. Certaines fois la valeur de E varie un peu selon les points d'étalonnage. De plus, pendant l'expérience, il arrive que E dérive. Ceci est peut être dû à une légère modification des positions respectives du sel et de la bobine d'inductance, au mouvement d'une spire de la bobine ou, plutôt, à une dérive de pont de mesure. On peut raisonnablement poser $\Delta E \leq 0,3$ unités.

L'erreur sur M est aléatoire et faible devant les autres

$$\frac{\Delta T}{T} = 10^{-2} + \frac{0,3}{M-E} = 10^{-2} + 0,3 \frac{T}{4,5} \quad \text{si } D = 4,5 \text{ unités}$$

$$\frac{\Delta T}{T} = 10^{-2} + 7 \cdot 10^{-2} T$$

Erreur sur l'écart de température δT

$$\delta T = \frac{D \delta M}{(M-E)^2}$$

$$\frac{\Delta \delta T}{\delta T} = \frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta \delta M}{\delta M} + 2 \frac{\Delta M}{M-E} + 2 \frac{\Delta E}{M-E}$$

M et ΔM sont aléatoires et ont déjà été discutés.

Il reste
$$\frac{\Delta \delta T}{\delta T} = 10^{-2} + 1,4 \cdot 10^{-2} T$$

Il faut ici remarquer que le terme en T n'aura aucune influence sur la valeur de la constante A de couplage hyperfin.

En effet $A = CT^2$ (voir Chapitre I)

$$\frac{dA}{A} = \frac{dC}{C} + 2 \frac{dT}{T} = \frac{d\delta Q}{\delta Q} + \frac{dD}{D}$$

Une autre erreur systématique provient de ce que la machine à calculer donne pour chaleur spécifique à la température moyenne $T_M = T + \frac{\delta T}{2}$. La valeur moyenne de la chaleur spécifique entre T et $T + \delta T$. Pour $\frac{\delta T}{T} \leq 10^{-1}$, l'erreur est inférieure à 10^{-3} .

Au total

$$\frac{\Delta C}{C} \simeq 2 \cdot 10^{-2} + 1,4 \cdot 10^{-2} T \quad \text{à basse température } T < 0,1^\circ K$$

$$\frac{\Delta C}{C} \simeq 1,3 \cdot 10^{-2} + 1,4 \cdot 10^{-2} T \quad \text{à haute température}$$

$$\frac{\Delta T}{T} = 10^{-2} + 7 \cdot 10^{-2} T$$

et

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{\Delta \delta Q}{\delta Q} + \frac{\Delta D}{D} \simeq 2 \cdot 10^{-2} \quad (+\sigma + \text{surchauffe})$$

$$\frac{\Delta B}{B} = \frac{\Delta \delta Q}{\delta Q} + 2 \frac{\Delta D}{D} + 3 \frac{\Delta E}{E} \simeq 2 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 10^{-1} T \quad (+\sigma)$$

$$\text{pour } T \simeq 0,3^\circ K \quad \frac{\Delta B}{B} \simeq 8 \cdot 10^{-2} \quad (+\sigma)$$

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

- 1 - C.V. HEER and R.A. ERICKSON - Phys. Rev. 108, 896 (1957).
- 2 - V. APP, N. KURTI and R. PETERSEN - Bull. Am. Phys. Soc. 2, 388 (1957).
J.C. HO and N.E. PHILLIPS - Physics Letters 10, 34 (1964).
P. STETSENKO and Yu.I. AVKSENTIEV - Soviet Physics JETP 20, 539 (1965).
- 3 - O.V. LOUNASMAA - Phys. Rev. 126, 1352, 128, 1136 (1962).
133, A 211, 133, A 502, 133, A 219 (1964).
G. TROLLET - Thèse Université de Grenoble (1964).
- 4 - A. BLANDIN - Thèse Université de Paris (1961).
W. MARSHALL - Phys. Rev. 118, 1519 (1960).
M.W. KLEIN and R. BROUT - Phys. Rev. 132, 2412 (1963).
J. FRIEDEL - J. Phys. Rad. 20, 160 (1959).
- 5 - A. ABRAGAM - Les principes du Magnétisme Nucléaire - PUF Paris.
A.J. FREEMAN and R.E. WATSON - Magnetism II A
G.T. RADO and H. SUHL - Eds.
Academic Press - New York.
B. BLEANEY - Hyperfine Interactions (A.J. FREEMAN and R.B. FRANKEL eds) - Academic Press
New York - London.
- 6 - Références dans " "
R.E. WATSON and A.J. FREEMAN - p. 71.
- 7 - O.V. LOUNASMAA " "
- 8 - Y. NAGAOKA - Prog. Theoret Phys., 37, 13 (1967).
A.P. KLEIN, Physics Letters, 20 A, 57 (1967).
Autres références dans
J.R. SCHRIEFFER - J. Appl. Phys., 38, 1143 (1967).
M.A. JENSEN, A.J. HEEGER, L.B. WELSH and G. GLADSTONE -
Phys. Rev. Lett., 23, 997 (1967).

- 9 - A.C. ANDERSON, W. REESE and J.C. WHEATLEY - Rev. Sci. Inst., 34, 1386 (1963).
- 10 - P.W. MATTHEWS, T.L. KHOO and P.D. NEUFELD - Cryogenics, 5 213 (1965).
- 11 - A.C. ANDERSON, W.R. ROACH and R.E. SARWINSKI - Rev. Sci. Inst. 37, 1024 (1966).
- 12 - W.R. ABEL, A.C. ANDERSON and J.C. WHEATLEY - Rev. Sci. Inst. 35, 444 (1964).
- 13 - W.C. BLACK Jr, W.R. ROACH and J.C. WHEATLEY - Rev. Sci. Inst. 35, 587 (1964).
- 14 - A.S. EDELSTEIN and K.W. MESS - Physica, 31, 1707 (1965).
- 15 - J.M. DANIELS and F.N.P. ROBINSON - Phil. Mag., 44, 639 (1953).
- 16 - R.P. HUDSON and K.S. KAESER - Physics, 95, 3 (1967).
- 17 - N.E. PHILLIPS - Phys. Rev., 134 A, 385 (1964).
- 18 - F.J. DUCHATENIER - Thèse Leiden, 1964.
F.J. DUCHATENIER, DE NOBEL, BOAPSTOEL - Physica, 32, 561 (1966)
- 19 - O.E. VILCHES and J.C. WHEATLEY - Phys. Rev., 148, 509 (1966)
Rev. Sci. Inst., 37, 819 (1966).
- 20 - A. NARATH - Phys. Rev., 163, 232 (1967).
- 21 - E. DANIEL et J. FRIEDEL - Proceedings of the IXth International Conference on Low Temperature Physics, Columbus (1964).
- A. BLANDIN - Thèse Université de Paris, 1961.
- 22 - R. FOURNEAUX, Communication privée.
- 23 - J.C. MICHEL, communication privée.
- 24 - J. SOULETIE, communication privée.
- 25 - J. SOULETIE - Thèse Grenoble (1968).
- B. DREYFUS, J. SOULETIE, R. TOUPNIER et L. WEIL - CRAS, 259, 4266 (1964).
- 26 - L. GREVELING, H.L. LUD and G.S. KNAPP - Phys. Rev. Lett. 18, 851 (1967).
- 27 - G. CHOUTEAU et R. TOURNIER, communication privée.

- 28 - W.D. KNIGHT - Solid State Physics n° 2 - Seitz and Turnbull
Eds - Ac. Press (1956).
- 29 - Von E. VOGT und D. GERSTENBERG - Ann. Phys. 7, 10 (1959).
- 30 - O.S. LUTES and J.L. SCHMIT - Phys. Rev., 134 A, 676 (1964).
- 31 - H. CLAUS, A.K. SINHA and P.A. BECK - Phys. Lett., 26 A, 38,
(1967).
- 32 - K. KUME - Phys. Lett., 24 A, 743 (1967).
- 33 - M.D. DAYBELL, D.L. KOHLSTEDT and W.A. STEYERT - Sol. St.
Comm., 5, 871 (1967).
- K. KUME - J. Phys. Soc. Jap. 22, 1115 (1967)
22, 1309 (1967)
Phys. Lett. 24 A, 743 (1967).
- 34 - P.W. ANDERSON - Ecole des Houches (1967).
- 35 - M.D. DAYBELL et W.A. STEYERT - to be published.
- 36 - J. LE GUILLERM, R. TOURNIER and L. WEIL - Proc. 8th Int.
Conf. Low Temp. Phys. (London), 236 (1962).
- 37 - R. TOURNIER - Thèse Grenoble (1965).
- 38 - B. MANHES et R. TOURNIER - communication privée.
- 39 - L.T. CRANE - Phys. Rev., 125, 1902 (1962).
- 40 - J.E. ZIMMERMANN and F.E. HOARE - J.P.C.S., 17, 52 (1960).
- 41 - I.A. CAMPBELL - communication privée.
- 42 - J.A. CAMERON, I.A. CAMPBELL, J.P. COMPTON, R.A.G. LINES
and G.V.H. WILSON - Physics Letters, 20, 569 (1966).
- 43 - W. PROCTOR, R.G. SCURLOCK and E.M. WRAY - Phys. Lett. 20,
621 (1966).
- 44 - R.S. PRESTON, S.S. HANNA and J. HEDERLE - Phys. Rev., 128,
2207 (1962).
- 45 - W.B. MIMS, G.E. DELVIN, S. GESCHWIND and V. JACCARINO -
Phys. Lett. 24 A, 481 (1967).
- 46 - G.W. LUDWIG and H.H. WOODBURY - Phys. Rev., 117, 1286 (1960).
- 47 - B. BLEANEY and D.J.E. INGRAM - Proc. Roy. Soc. A 208, 143
(1951).

- 48 - N. LOW Paramagnetic Resonance on Solids -
Ac. Press New York (1960)
Phys. Rev., 109, 256 (1958)
129, 2430 (1963).
- 49 - A. ABRAGAM, J. HOROWITZ and M.H.L. PRYCE - Proc. Roy. Soc.
A 230, 169 (1955).
- 50 - C.H. CHENG, C.T. WEI, P.A. BECK - Phys. Rev. 120, 426 (1960).
- 51 - S.R. POLLACK - Bull. Am. Phys. Soc. 6, 169 (1961).
- 52 - A.J. FREEMAN and R.E. WATSON - Magnetism II A (Rado and Suhl
Eds), Ac. Press.
- 53 - B. CAROLI - Thèse Université de Paris (1966).
- 54 - W. KOHN and S.H. VOSKO - Phys. Rev., 119, 912 (1960).
- 55 - C.A. GIFFELS, G.W. HINMAN and S.H. VOSKO - Phys. Rev., 121,
1063 (1961).
- 56 - K. YASUKOCHI, Y. KUWASAWA, K. SEKISAWA, K. SUGIYAMA, N. USUI
and T. OGASAWARA - J. Phys. Soc. Jap. 19, 1259 (1964).
- 57 - J.A. CAREAGA - Thèse Université de Grenoble (1967) -
à paraître.
- 58 - E. SCHEIL, H. SPECHT and E. WACHTEL - Metallkde 49,
500 (1958).
- 59 - L.C.R. ALFRED and D.O. VAN OSTENDURG - Phys. Lett. 20 A,
27 (1967).
- 60 - J. CRANGLE - Phil. Mag. 5, 335 (1960).
J. CRANGLE and W.R. SCOTT - J. Appl. Phys., 36, 921 (1965).
A.M. GLOGSTON, B.T. MATTHIAS, M. PETER, H.J. WILLIAMS,
E. CORENZWIT and R.C. SHERWOOD - Phys. Rev., 125, 541 (1962).
- 61 - G.G. LOW and T.M. HOLDEN - Proc. Phys. Soc., 89, 119 (1966).
J.W. CABLE, E.O. WOLLAN and W.C. KOEHLER - Phys. Rev., 138
755 (1965).
- 62 - G. CHOUTEAU et R. TOURNIER - communication privée.
- 63 - G. CHOUTEAU, R. FOURNEAUX, K. GODRECHT and R. TOURNIER -
Phys. Rev. Lett., 20, 193 (1968).
P. LEDERER and D.L. MILLS - Phys. Rev., 165, 837 (1968).

- 64 - N.F. BERK and J.R. SCHIEFFER - Phys. Rev. Lett., 17,
433 (1966).
- S. DONIACH and S. ENGELBERG - Phys. Rev. Lett., 17,
750 (1966).
- S. DONIACH - Phys. Rev. Lett., 18, 554 (1967).
- 65 - J.A. RAYNE and W.R.G. KEMP - Phil. Mag., 1, 916 (1956).
- 66 - G. ALLAN - Thèse Orsay (1967).
- 67 - J.L. BUDNICK, J. LECHATON and S. SKALSKI - J. Appl. Phys. 38,
1139 (1967) et communication privée.
- S. KOBAYASKI and J. ITOH - J. Phys. Soc. Jap. 20, 1741 (1965).
- 68 - G. SHIRANE, C.W. CHEN, P.A. FLINN and R. NATHANS - Phys. Rev.
131, 183 (1963).
- 69 - F. DE BERGEVIN and L. NULDAWER - CRAS, 252, 1347 (1961).
- 70 - G. SHIRANE, R. NATHANS and C.W. CHEN - Phys. Rev., 134 A,
1547 (1964).
- 71 - D.A. SHIRLEY and G.A. WESTENBARGER - Phys. Rev., 138 A,
170 (1965).
- 72 - R.E. WATSON and A.J. FREEMAN - Phys. Rev., 123, 2027 (1961).
Phys. Rev. Lett. 6, 277 (1961).
6, 388 (1961).
Phys. Rev. 127, 2058 (1962).
- 73 - L.T. CPANE - J. Chem. Phys., 36, 10 (1962).
- 74 - O.V. LOUNASMAA - Phys. Rev., 129, 2460 (1963).
128, 622 (1962).
126, 1352 (1962).
- 75 - B. DREYFUS, D.B. GOODMAN, G. TROLLET et L. WEIL -
Compt. Rend. 252, 1743 (1961).
- 76 - A. STOLOVY - Phys. Rev., 134, 68 (1964).
- 77 - F.J. SHORE, C.A. REYNOLDS, V.L. SAILOR and G. BRUNFART -
Phys. Rev. 130, 1361 (1965).
- 78 - E.L. BOYD and R.J. GAMBINO - Phys. Rev. Lett. 12, (1966)
- 79 - N.Y. DELYAGIN, HUSSEIN EL SAYES and V.S. SHPINEL - Sov. Phy
JETP, 24, 1 (1967).
[russe 51, 95 (1966)]

- 80 - J. BONNEROT, B. CAROLI et B. COOBLIN - Proc. 1966 Low Temp. Cal. Conf. Helsinki, p. 120.
Y. ALLAIN, J. BONNEPOT, B. CAROLI, B. COOBLIN, R. JESSER et C. RAPHAEL - J. Phys., 28, 98 (1967).
- 81 - D. DREYFUS, J.C. MICHEL and A. DE COMBARIEU - Proc. IXth Int. Conf. Low Temp. Phys. (1964).
J.C. MICHEL - Thèse Université de Grenoble (1967).
- 82 - D.K. FINNEMORE, D.L. JOHNSON, J.E. OSTENSON, F.H. SPEDDING and B.J. DEAUDRY - Phys. Rev. 137 A 550 (1965).
- 83 - H. VAN KEMPEN, A.R. MIEDEMA and W.J. HUISKAMP - Physica 30, 229 (1964).
- 84 - L. WEIL - Eléments des Echanges Thermiques - Gauthier Villars Paris (1965).
- 85 - G.K. WHITE - Experimental techniques in low temperature physics, Oxford.
- 86 - J.R. and R.A. HULL - J. Chem. Phys., 9, 465 (1941).
M. SHINOHARA and H. ITOH - Techn. Rep. of ISSP B 2 (1966).
- 87 - A.R. MIEDEMA - Thèse Leiden, 1960.
A.C. ANDERSON, G.L. SALINGER and J.C. WHEATLEY - Rev. Sci. Inst., 32, 1110 (1961).
MENDOZA, Experimental Cryophysics (JACKSON, HOARE and KURTI) - Butterworths (1961).
- 88 - W. REESE and W.A. STEYERT - Rev. Sci. Inst., 33, 43 (1962).
- 89 - J.M. COTIGNOLA, F. DE LA CRUZ, M.E. DE LA CRUZ and R.P. PLATZECK - Rev. Sci. Inst., 38, 87 (1967).
- 90 - V.P. PESHKOV and A. Ya. PARSHIN - Soviet Physics JETP, 21, 258 (1965).
(en russe, 48, 393 (1965)).

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer,

Le Recteur de l'Académie de Grenoble