

de GENNES P.-G.

Rapport CEA n° 925.

Contribution à l'étude de la diffusion magnétique des neutrons.

Sommaire. — On envisage certains aspects statistiques d'une grande assemblée de spins électroniques couplés par des forces d'échange. Un tel système peut être suivi expérimentalement par diffusion élastique et inélastique des neutrons. Aux températures élevées, la diffusion inélastique permet d'étudier simultanément l'aspect microscopique, réversible, et l'aspect macroscopique, irréversible, des mouvements de spin, et de relier ces deux domaines. Aux températures voisines du point de Curie, le phénomène moyen est l'apparition d'une opalescence critique. Aux basses températures, on observe des excitations collectives de spin. On discute ici le spectre de ces excitations dans les métaux.

1958

106 pages + 13 fig.

de GENNES P.-G.

Report CEA n° 925.

Contribution to the study of magnetic diffusion of neutrons.

Summary. — Certain statistical aspects of a large collection of electronic spins coupled by exchange forces are examined. A system of this kind may be followed experimentally by elastic and inelastic diffusion of neutrons. At high temperatures, inelastic diffusion allows the microscopic aspect, reversible, and the macroscopic aspect, irreversible, to be studied simultaneously and these two fields to be linked. At temperatures around the Curie point the average phenomenon is the appearance of a critical opalescence. At low temperatures, collective spin excitations can be observed. The spectrum of these excitations in metals is discussed.

1958

106 pages + 13 fig.

B

PRÉSIDENCE DU CONSEIL
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION MAGNÉTIQUE DES NEUTRONS

par

Pierre-Gilles DE GENNES



Rapport CEA n° 925

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boîte postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

1959

SÉRIE A, N° 3191
N° D'ORDRE : 4063

SCIENCES
PARIS
1957
156

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

PIERRE-GILLES DE GENNES

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de la diffusion magnétique des neutrons.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 décembre 1957 devant la Commission d'Examen

MM. F. PERRIN, *Président*.

Y. ROCARD
J. FRIEDEL
L. NEEL

(Université de Grenoble)

} *Examineurs.*



PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS

1959



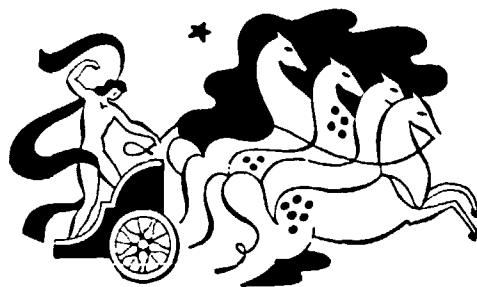
CONTRIBUTION A
L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION MAGNÉTIQUE DES NEUTRONS

CENTRE D'ÉTUDES NUCLÉAIRES DE SACLAY

**CONTRIBUTION A
L'ÉTUDE DE LA DIFFUSION
MAGNÉTIQUE DES NEUTRONS**

par

Pierre-Gilles DE GENNES



PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
108, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS

—
1959

DÉPOT LÉGAL

1^{re} édition 2^e trimestre 1959

TOUS DROITS

**de traduction, de reproduction et d'adaptation
réservés pour tous pays**

© 1959, *Presses Universitaires de France*

\vec{S}	spin d'un ion.
\vec{S}_p	spin du p^e électron (chap. V).
\vec{T}	spin total du spécimen.
T	température.
T_c	température de Curie.
T_N	température de Néel.
α_R	coefficient du développement d'Yvon généralisé.
$\beta_R^{(x)} \beta_R^{(y)} \beta_R^{(z)}$	coefficients analogues en dessous du point de transition.
$\gamma_{R'-R}(t)$	fonction de corrélation des spins (modèle de Heisenberg).
$\gamma_{R'-R}^{(0)}, \gamma_{R'-R}$	corrélation instantanée.
$\Gamma_{\vec{K}}$	demi-largeur de la distribution $p_{\vec{K}}(\omega)$.
$\vec{\epsilon}$	translation d'ensemble des électrons (chap. V).
Δ	température de Curie paramagnétique.
∇f	gradient de f .
$\nabla^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$	
$\Phi(R_1 \dots R_{N_c})$	fonction d'onde électronique (chap. I ^{er} et V).
$\Phi_{\vec{K}}(R)$	déphasage intervenant dans l'onde de spin (chap. V).
χ	susceptibilité par porteur (par ion dans le modèle de Heisenberg) au-dessus du point de transition.
$\chi_0 = \frac{(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3 K_B T}$	susceptibilité en l'absence d'interactions d'échange.
$\chi_0^{(z)}$	susceptibilité différentielle dans la direction parallèle à l'aimantation spontanée, en dessous de T_c .
χ_0^μ	susceptibilité différentielle, pour la même valeur de l'aimantation spontanée, mais en l'absence d'interactions d'échange.
$\hbar \vec{K}$	transfert d'impulsion du neutron (chap. I ^{er} à IV).
\vec{K}	vecteur d'onde de spin (chap. V).
$\vec{\mu}$	moment magnétique.
$\langle \vec{\mu} \rangle_T$	moyenne thermique de $\vec{\mu}$ en l'absence de champ extérieur.
μ_B	magnéton de Bohr.
ψ	angle entre aimantation et vecteur diffusion (chap. III et IV).
$\psi(R_1 \dots R_N, \vec{S}_1 \dots \vec{S}_N)$	fonction d'onde à N électrons pour l'onde de spin.
$\hbar \omega$	transfert d'énergie.
ω_c	fréquence de coupure (chap. II).
θ	angle entre \vec{K}_0 et \vec{K}_1 .
$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	section efficace différentielle (angle solide $d\Omega$).
Σ	entropie.
$\vec{\tau}$	vecteur du réseau réciproque (chap. III et V).
τ	temps de relaxation des porteurs au niveau de Fermi (chap. IV).

TABLEAU RÉCAPITULATIF DES NOTATIONS

A	coefficient de champ moléculaire.
$A(\vec{R})$	densité locale de porteurs.
$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$	côtés de la maille élémentaire du cristal.
a, b	états initial et final du système de N spins + 1 neutron (chap. Ier).
b	distance aux plus proches voisins en interaction magnétique avec le site pris pour origine.
c	vitesse de la lumière (chap. Ier).
c	coefficient intervenant dans le calcul des susceptibilités différentielles (chap. III).
C	concentration (chap. IV).
D	coefficient de diffusion intrinsèque.
$-e$	charge de l'électron.
E	énergie du système de spins.
$E(\vec{K})$	énergie d'une onde de spin de vecteur d'onde \vec{K} .
F	énergie libre.
$F(\vec{K})$	facteur de forme d'un ion magnétique.
$f(\vec{R})$	fonction de modulation pour l'onde de spin.
g	rapport gyromagnétique d'un ion.
γ	défini par (I.9).
\mathcal{H}	hamiltonien.
\mathcal{H}_H	hamiltonien dans l'approximation de Heisenberg.
\vec{H}_{ex}	champ magnétique extérieur appliqué au nœud \underline{R} .
$i = \sqrt{-1}$.	
j	indice d'électron (chap. Ier et V).
\vec{j}	courant de spins (chap. IV).
$2 J_{\underline{R}-\underline{R}'}$	intégrale d'échange.
$2 J$	intégrale d'échange (quand il n'en existe qu'une).
\vec{K}_0, \vec{K}_1	vecteurs d'onde initial et final du neutron.
K_B	constante de Boltzmann.
m_n	masse du neutron.
m_e, m	masse de l'électron.
p	indice d'électron.
$p_k(\omega)$	fonction de distribution (chap. II).
\vec{R}_p	coordonnée du p^e électron.
\underline{R}	coordonnée d'un nœud de réseau.
$r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$	rayon classique de l'électron.
r_1	défini, conformément à (III.2.6) (voir chap. III).

CHAPITRE PREMIER

PRINCIPES DE LA DIFFUSION MAGNÉTIQUE DES NEUTRONS

Résumé. — Les formules de base utilisées dans la diffusion magnétique des neutrons sont démontrées et regroupées. Le cas spécifiquement envisagé est celui d'un cristal, formé d'ions magnétiques entre lesquels existent des interactions d'échange. En présence de telles interactions, le retournement du spin d'un ion demande de l'énergie. La diffusion peut donc être *inélastique*. La mesure des sections efficaces correspondantes permet d'obtenir des informations sur l'*intensité* et la *portée* des forces d'échange. Le traitement est limité aux substances où le moment magnétique orbital peut être considéré comme bloqué, et où l'effet de l'agitation thermique des ions peut être négligé.

Un neutron rencontrant un atome subit l'action :

- du noyau ;
- des électrons non appariés (s'il en existe).

Pour les ions, ou les atomes *magnétiques* usuels, les sections efficaces résultant de ces deux effets sont souvent *du même ordre de grandeur*, comme le montre le tableau suivant (neutrons de vitesse 2 200 m/s, section efficace différentielle vers l'avant, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ atomes du diffuseur sans interaction entre eux) :

Élément	$4 \pi \frac{d\sigma}{d\Omega}$ (barns) (diffusion nucléaire)	σ_{total} (barns) (absorption)	$4 \pi \frac{d\sigma}{d\Omega}$ (barns) (diffusion magnétique)
58 Ni	24,4	4,2	(Ni ⁺⁺) 4,8
59 Co	7	34,8	(Co ⁺⁺) 9,1
56 Fe	12,8	2,6	(Fe ⁺⁺⁺) 21,3
55 Mn	2	12,6	(Mn ⁺⁺) 21,3

Dans ces conditions, il est fréquemment possible de mesurer avec une bonne précision, la partie électronique de la diffusion, en retranchant de la section efficace totale une partie purement nucléaire, qui est bien connue en général dans le domaine des basses énergies.

Le calcul quantitatif de la diffusion par les électrons non appariés, dû à Halpern et Johnson [1] ⁽¹⁾, est résumé ci-dessous. L'énergie de couplage neutron-électron aux basses énergies est essentiellement d'origine magnétique, comme l'ont montré des expériences de réflexion totale dans les milieux magnétiques d'une part [2] et dans les substances à électrons non appariés d'autre part [3]. Elle comprend un terme hyperfin :

$$\mathcal{H}_I = (\mathcal{H}_I)_{\text{contact}} + (\mathcal{H}_I)_{\text{dipolaire}} \quad [1.1]$$

$$(\mathcal{H}_I)_{\text{contact}} = -\frac{8\pi}{3} \vec{\mu}_n \cdot \vec{\mu}_e \delta_3(R_{en}) \quad [1.2]$$

$$(\mathcal{H}_I)_{\text{dipolaire}} = R_{en}^{-3} [\vec{j}_e \cdot \vec{\mu}_e - R_{en}^{-2} (\vec{\mu}_n \cdot \vec{R}_{en}) (\vec{\mu}_e \cdot \vec{R}_{en})] \quad [1.3]$$

(où $\vec{\mu}_n$ et $\vec{\mu}_e$ sont les moments magnétiques de spin du neutron et de l'électron, R_{en} leur distance), et une interaction entre le potentiel vecteur magnétique \vec{A} dû au neutron et le courant \vec{j} de l'électron.

$$\mathcal{H}_II = \frac{1}{c} \vec{A} \cdot \vec{j} \quad [1.4]$$

$$\vec{A} = \frac{\vec{\mu}_n \wedge \vec{R}_{ne}}{R_{ne}^3} \quad [1.5]$$

Pour la première ligne d'éléments de transition du tableau périodique, à laquelle nous limitons ici, le couplage spin orbite est faible et les couches magnétiques ont des rayons relativement grands. Le moment cinétique orbital de chaque ion est alors fortement bloqué par l'effet électrostatique de l'entourage, et les éléments de matrice de \mathcal{H}_II qui nous intéressent sont petits par rapport à ceux de \mathcal{H}_I . Nous les négligerons complètement dans la suite. Cette approximation est particulièrement bonne pour les ions Mn^{++} ou Fe^{++} qui sont dans un état S. Dans ces conditions, l'élément de matrice de l'interaction vaut, pour un électron :

$$\mathcal{H}_{Iab} = \langle\langle a | \int \Phi_a \Phi_b^* (R_e) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \mathcal{H}_I (R_{en} R_n) d_3 R_e d_3 R_n | b \rangle\rangle \quad [1.6]$$

Les $| \rangle\rangle$ désignent les fonctions d'onde de spin du système électron + neutron : $\hbar\vec{K}$ est le transfert d'impulsion du neutron à l'électron, $\Phi(R_e)$ la fonction d'onde spatiale électronique. La contribution du deuxième terme de \mathcal{H}_I peut être intégrée par parties, et l'on obtient :

$$\mathcal{H}_{Iab} = 4\pi \langle\langle a | \vec{\mu}_n \vec{\mu}_e - \frac{(\vec{\mu}_n \cdot \vec{K})(\vec{\mu}_e \cdot \vec{K})}{K^2} | b \rangle\rangle \int \Phi_b^* (R_e) \Phi_a (R_e) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_e} d_3 R_e \quad [1.7]$$

Pour expliciter la partie spin de l'élément de matrice, on fera appel aux relations qui lient $\vec{\mu}_n$, $\vec{\mu}_e$ aux spins correspondants \vec{S}_n , \vec{S}_e :

$$\vec{\mu}_e = -\frac{e\hbar}{m_e c} \vec{S}_e \quad [1.8]$$

$$\vec{\mu}_n = -1,91 \frac{e\hbar}{m_n c} \vec{S}_n = -\gamma \frac{e\hbar}{m_n c} \vec{S}_n \quad [1.9]$$

¹ Les chiffres gras entre crochets renvoient à la *Bibliographie, infra*, pp. 63-64.

Envisageons maintenant le cas de N_e électrons en interaction ; on obtient alors au lieu de [I.7] :

$$\mathcal{H}_{lab} = 4 \pi \langle a | \vec{S}_n \cdot \vec{P} - \frac{(\vec{S}_n \cdot \vec{K})(\vec{S}_e \cdot \vec{K})}{K^2} | b \rangle \rangle \gamma \frac{e^2 / \hbar^2}{m_n m_e c^2} \quad [\text{I.10}]$$

$$\vec{P} = \sum_{j=1}^{N_e} \int d_3 R_1 \dots d_3 R_{N_e} \Phi_a(R_1 \dots R_{N_e}) \Phi_b^*(R_1 \dots R_{N_e}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}_j} \vec{S}_{ej} \quad [\text{I.11}]$$

Sur l'équation [I.11], on voit que les électrons appariés, dont les moments magnétiques sont deux à deux opposés, ne contribuent pas à \vec{P} , ni par conséquent, à l'élément de matrice.

Appliquons d'abord cette dernière formule au cas d'un *ion magnétique isolé*, de spin total S . Les éléments de matrice de \vec{P} pris entre deux fonctions du spin ionique $|S_a S_{za}\rangle$ et $|S_b S_{zb}\rangle$, telles que $S_a \neq S_b$, correspondent à des transitions où la symétrie de la fonction d'onde spatiale électronique est modifiée ; ceci exige un fort transfert d'énergie entre le neutron et l'ion ; les transitions correspondantes sont négligeables. Au contraire, pour $S_a = S_b = S$, le transfert d'énergie est nul (si l'ion n'est pas placé dans un champ magnétique extérieur) ou petit : ici, en effet, seule varie la composante z du spin de l'ion. Dans ce cas, les éléments de matrice de \vec{P} se simplifient [4] :

$$\langle SS_{za} | \vec{P} | SS_{zb} \rangle = \frac{e\hbar}{m_e c} \langle SS_{za} | \vec{S} | SS_{zb} \rangle F(\vec{K}) \quad [\text{I.12}]$$

$$F(\vec{K}) = \langle SS_z | \frac{\vec{P} \cdot \vec{S}}{S(S+1)} | SS_z \rangle \quad [\text{I.13}]$$

$$= \frac{1}{N_e} \int d_3 R A(\vec{R}) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} \quad [\text{I.14}]$$

$A(\vec{R})$ est la densité totale, en un point \vec{R} , des électrons non appariés. N_e est le nombre d'électrons non appariés. L'élément de matrice de l'interaction peut alors être récrit :

$$\mathcal{H}_{lab} = 4 \pi \gamma \frac{e^2 / \hbar^2}{m_e m_n c^2} \langle a | (\vec{S} \cdot \vec{S}_n) - \frac{(\vec{S} \cdot \vec{K})(\vec{S}_n \cdot \vec{K})}{K^2} | b \rangle \rangle F(\vec{K}) \quad [\text{I.15}]$$

La section efficace de diffusion de l'ion isolé, en l'absence de champ extérieur (diffusion élastique), vaut :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{ab} \left| \frac{1}{2\pi} \frac{m_n}{\hbar^2} \mathcal{H}_{lab} \right|^2 \varpi_a \quad [\text{I.16}]$$

ϖ_a est la probabilité de trouver l'ion dans un certain état de spin $|SS_{za}\rangle$ (rappelons que le symbole $| \rangle \rangle$ désigne un état du système neutron + électron, le symbole $| \rangle$, lui, se rapporte au diffuseur seul). Ici, les ϖ_a sont tous égaux : $\varpi_a = \frac{1}{2S+1}$. La sommation sur b peut être effectuée :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2S+1} \sum_a \left(2 \gamma \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \langle SS_{za} | \left[\vec{S} \cdot \vec{S}_n - \frac{(\vec{S} \cdot \vec{K})(\vec{S}_n \cdot \vec{K})}{K^2} \right]^2 | SS_{za} \rangle \quad [\text{I.17}]$$

Pour des neutrons incidents, non polarisés, on obtient en particulier :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2}{3} \left(\gamma \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 |F(\mathbf{K})|^2 S(S+1) \quad [I.18]$$

Cette formule permet de tirer deux conclusions importantes :

- La longueur de diffusion est toujours de l'ordre de grandeur du rayon classique de l'électron $r_0 = \frac{e^2}{m_e c^2} = 2,82 \cdot 10^{-13}$ cm. Ceci est comparable aux longueurs de diffusion purement nucléaires dans le domaine thermique ;
- Par l'intermédiaire du facteur de forme $F(\vec{\mathbf{K}})$ ⁽¹⁾, l'expression (I.18) dépend fortement de $\vec{\mathbf{K}}$, donc de l'angle de diffusion. $F(\vec{\mathbf{K}})$ devient petit lorsque $\vec{\mathbf{K}}^{-1}$ devient plus petit que le diamètre ionique (la diffusion étant élastique, on a ici : $\vec{\mathbf{K}}^{-1} = \frac{\lambda}{4\pi \sin \theta/2}$ où θ est l'angle de diffusion).

Cette dépendance angulaire est analogue à celle que l'on trouve pour la diffusion des rayons X ; ici, toutefois, le facteur de forme ne fait intervenir que les électrons non appariés.

Rappelons enfin pour mémoire que la diffusion des neutrons thermiques par les noyaux est, elle, totalement isotrope.

Étudions maintenant la diffusion par un *cristal* formé d'ions magnétiques situés aux nœuds \mathbf{R} d'un réseau. Chaque ion possède un spin $\vec{\mathbf{S}}_{\mathbf{R}}$ de longueur constante S . En regroupant dans [I.11] les termes issus d'un même ion, on trouve :

$$\vec{\mathbf{P}}(\vec{\mathbf{K}}) = F(\vec{\mathbf{K}}) \sum_{\mathbf{R}} \vec{\mathbf{S}}_{\mathbf{R}} e^{-i\vec{\mathbf{K}} \cdot \mathbf{R}} \quad [I.19]$$

$F(\vec{\mathbf{K}})$ est, comme plus haut, le facteur de forme ionique, avec $F(0) = 1$. Du fait des couplages entre spins d'ions différents, toute rotation du moment magnétique de l'un des ions implique une variation de l'énergie du cristal : *la diffusion des neutrons est en général inélastique*.

Pour un cristal macroscopique, les valeurs possibles du transfert d'énergie $\hbar\omega$ forment un spectre quasi continu. La section efficace différentielle est alors donnée par une extension naturelle de [I.16] (voir Schiff [5], p. 194) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{K_1}{K_0} \sum_{ab} |\mathcal{H}_{lab}|^2 \delta \left(\frac{E_a - E_b}{\hbar} + \omega \right) \quad [I.20]$$

($\hbar\vec{\mathbf{K}}_0$ et $\hbar\vec{\mathbf{K}}_1$ = impulsions initiale et finale du neutron).

On introduit dans [I.20] la valeur [I.10] de l'élément de matrice. La moyenne sur les orientations initiales du spin du neutron peut être faite directement, en notant que $S_x^2 = \frac{1}{4}$, etc. Appelons $\vec{\mathbf{P}}_{\perp}(\vec{\mathbf{K}})$ la composante de $\vec{\mathbf{P}}$ qui est perpendiculaire au transfert d'impulsion $\hbar\vec{\mathbf{K}}$. On trouve alors, pour des neutrons incidents *non polarisés* :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = (\gamma r_0)^2 \frac{K_1}{K_0} \sum_{ab} \langle a | \vec{\mathbf{P}}_{\perp} | b \rangle \cdot \langle b | \vec{\mathbf{P}}_{\perp} | a \rangle \delta \left(\frac{E_a - E_b}{\hbar} + \omega \right) \quad [I.21]$$

⁽¹⁾ Dans cette formule, on a remplacé la densité double $A_2(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ par $A(\mathbf{R}) A(\mathbf{R}')$, ce qui néglige les corrélations de position entre électrons d'un même ion magnétique. Cette approximation est mal justifiée, mais couramment utilisée dans la pratique des rayons X et des neutrons.

En utilisant la représentation intégrale :

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{itx} \quad [I.22]$$

il est possible de mettre [I.21] sous la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = (\gamma r_0)^2 \frac{K_1}{K_0} \sum_{ab} P_a \int \frac{dt}{2\pi} \langle a | \vec{P}_L | b \rangle \cdot \langle b | e^{i\vec{K}b/\hbar} \vec{P}_L e^{-i\vec{K}a/\hbar} | a \rangle e^{-i\omega t} \quad [I.23]$$

On introduit ici l'opérateur de Heisenberg :

$$\vec{P}_L(t) = e^{iHt/\hbar} \vec{P}_L e^{-iHt/\hbar} \quad [I.24]$$

La sommation sur b peut être faite explicitement, comme dans le cas élastique :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = (\gamma r_0)^2 \frac{K_1}{K_0} \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \langle \vec{P}_L(0) \vec{P}_L(t) \rangle \quad [I.25]$$

Le symbole $\langle \dots \rangle = \sum_a \rho_a \langle a | \dots | a \rangle$ représente une moyenne sur les états initiaux, pondérés, du cristal. En revenant à la valeur connue [I.19] de \vec{P} , et en notant que les corrélations entre deux spins ne dépendent que de leur distance relative, on peut encore écrire :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = N (\gamma r_0)^2 \frac{K_1}{K_0} |F(\vec{K})|^2 \int \frac{dt}{2\pi} e^{-i\omega t} \left[\sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} \langle \vec{S}_{0L}(0) \cdot \vec{S}_{KL}(t) \rangle \right] \quad [I.26]$$

Cette formule est due à Van Hove [6] ⁽¹⁾. L'ensemble de ces résultats appelle quelques commentaires :

1) Dans quelle mesure la diffusion est-elle élastique ? Les transferts d'énergie sont évidemment de l'ordre de ΔE , énergie de couplage entre deux spins voisins. Il arrive, toutefois, qu'ils soient beaucoup plus faibles que ΔE . En particulier, en présence d'interactions d'échange, on sait qu'aux basses températures, le système des spins électroniques prend une configuration rigide (par exemple ferromagnétique) ; la diffusion des neutrons lents est alors quasi élastique (comme l'est celle des rayons X). Elle a permis de nombreuses déterminations de structures magnétiques [7]. Nous en verrons une application (chapitre V). Aux températures plus élevées, par contre, les transferts d'énergie ne sont plus, en général, négligeables. C'est surtout à ce domaine, où l'évolution dans le temps des corrélations de spin joue un rôle primordial, que nous nous intéresserons dans la suite.

2) D'après la formule [I.25], la quantité dont on suit l'évolution dans le temps est :

$$\vec{P}(t) = F(\vec{K}) \sum_{\vec{R}} e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}} \vec{S}_{\vec{R}}(t) \quad [I.27]$$

Il est intéressant de faire ici une comparaison avec la forme du signal que l'on observerait sur le même cristal en résonance électronique :

$$I(\omega) = \text{constante} \times \int dt e^{i\omega t} \langle \vec{T}_x(0) \vec{T}_x(t) \rangle \quad [I.28]$$

$$\vec{T}(t) = [\vec{P}(t)]_{\vec{K}=0}$$

⁽¹⁾ Le facteur 4 qui figure en tête de [26] réf. [6], doit être supprimé.

La fonction de corrélation qui figure dans [I.28] doit être ici évaluée en présence du champ magnétique appliqué [8]. Cette différence mise à part, on voit que la largeur de raie en résonance électronique et la diffusion magnétique des neutrons pour les faibles transferts d'impulsion, fournissent la même information. La diffusion des neutrons, qui donne $\langle \vec{P}(0) \vec{P}(t) \rangle$ pour chaque valeur de \vec{K} est (en principe) un moyen d'investigation plus varié. Physiquement, ceci résulte simplement du fait que la longueur d'onde des neutrons est comparable aux distances entre ions magnétiques, alors que celle des champs de radio-fréquence est infiniment plus élevée.

Pratiquement, la largeur de raie en résonance électronique renseigne surtout sur certaines interactions faibles (dipolaire, magnétique, etc.) entre les spins des différents ions, qui peuvent faire varier le spin total \vec{T} du spécimen. Au contraire, les interactions d'échange, qui commutent avec le spin total et ne jouent qu'un rôle indirect sur la largeur de raie de résonance, sont de beaucoup les plus importantes pour la diffusion magnétique des neutrons. L'hamiltonien qui représente ces interactions, pour un cristal formé d'ions magnétiques quasi indépendants, comme nous l'avons supposé ici, est :

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} J_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \vec{S}_{\mathbf{R}} \cdot \vec{S}_{\mathbf{R}'} \quad [\text{I.29}]$$

Les propriétés essentielles des énergies d'échange sont :

a) Leur faible portée : deux ions ne sont couplés que si leurs distributions électroniques se chevauchent. Parfois, cependant, un anion polarisable (O^{--} , S^{--} , etc.) peut transmettre le couplage à des distances un peu plus grandes (superéchange [9] [10]). Le plus souvent, on pourra rendre compte des faits expérimentaux en ne faisant intervenir que des couplages entre premiers et deuxième voisins ;

b) Leur forte intensité : des valeurs typiques [11] sont données ci-dessous (pour des couplages entre proches voisins) pour trois métaux ferromagnétiques (dédites de l'aimantation pour $T \rightarrow 0$).

Ni	$J = 20 \times 10^{-3} \text{ eV}$
Fe	18 —
Gd.....	2 —

L'origine des couplages d'échange réside dans le principe d'exclusion : on ne peut changer l'orientation relative de deux spins sans modifier la structure spatiale des fonctions d'onde, donc la distribution des charges et les énergies électrostatiques. Ceci montre en particulier que seule joue l'orientation *relative* des spins : l'hamiltonien d'échange commute toujours avec le spin total \vec{T} , ce que l'on peut vérifier directement sur la forme particulière [I.29].

Ces quelques remarques montrent que la diffusion inélastique des neutrons thermiques ou subthermiques, est un outil de choix pour l'étude de telles interactions, car elle correspond aux bons ordres de grandeur, à la fois en longueur d'onde et en énergie. Les études faites peuvent être classées en trois domaines.

1) *Basses températures*. — La diffusion inélastique est *faible*, car le système des spins devient rigide. Il y a émission ou absorption par le neutron incident d'excitations collectives

(ondes de spin). Les prévisions théoriques, pour un ferromagnétique, sont dues à Moorhouse [12], Marshall [13] et Van Hove [6]. Les expériences correspondantes, qui sont délicates, ont été faites par Lowde [14] sur le fer ; elles ont donné une vérification qualitative de l'existence d'ondes de spin dans ce métal.

2) *Voisinage du point de Curie.* — Dans un ferromagnétique, on y trouve de grandes fluctuations spontanées de l'aimantation, d'où résulte une véritable opalescence critique, prévue par Van Hove. Ce phénomène a été observé expérimentalement, notamment du point de vue des répartitions angulaires par Shull et Wilkinson [15]. Il est actuellement en cours d'étude à Saclay [16] du point de vue des répartitions en énergie.

3) *Hautes températures.* — Le premier calcul de la diffusion inélastique, dû à Van Vleck [17] contient malheureusement une erreur de principe et ne peut être utilisé pour le dépouillement des expériences, qui sont actuellement en cours [18] [16].

On trouvera dans les chapitres qui suivent (II à IV) une étude de la diffusion inélastique des neutrons dans le domaine des hautes températures et au voisinage du point de transition. En ce qui concerne les basses températures, il n'y a pas lieu de revenir sur les calculs déjà cités, qui décrivent la diffusion dans le modèle de Heisenberg (H). Toutefois, ce modèle s'applique mal aux propriétés cinétiques des ferromagnétiques métalliques ; le modèle « collectif » qui lui est opposé, ne rend pas compte, sous sa forme la plus élémentaire [19], de la diffusion inélastique observée [14]. Au chapitre V, on montre, sans s'encombrer d'un modèle particulier, l'existence d'excitations collectives (ondes de spin).

CHAPITRE II

DIFFUSION DANS LE DOMAINE PARAMAGNÉTIQUE

Résumé. — Les fonctions de corrélation entre spins différents pris à des temps différents, sont évaluées dans la limite des hautes températures, pour un réseau rigide :
 — aux temps faibles et intermédiaires, par l'usage direct des équations du mouvement ;
 — aux temps élevés, au moyen d'une hypothèse statistique qui relie la décroissance des corrélations à un processus de diffusion. La forme et la demi-largeur du spectre en énergie des neutrons diffusés s'en déduisent et sont donnés explicitement pour des cas simples.

La méthode s'applique quel que soit le signe des intégrales d'échange, et peut être facilement étendue à des cas où l'on aurait plusieurs espèces d'ions magnétiques.

1) Méthode des moments

Dans le domaine des hautes températures auquel nous nous intéressons ici, il n'y a pas d'orientation privilégiée pour un spin, et la section efficace [I.26] peut être réécrite :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = N (\gamma r_0)^2 |F(\vec{K})|^2 \frac{1}{2\pi} \sum_{\mathbf{R}} \left| \int dt \frac{2}{3} \gamma_{\mathbf{R}}(t) e^{-i(\omega t + \vec{K} \cdot \vec{R})} \right| \quad [\text{II.1.1}]$$

(Il est commode de poser $\gamma_{\mathbf{R}}(t) = \langle \vec{S}_0(0) \cdot \vec{S}_{\mathbf{R}}(t) \rangle$)

$$p_{\mathbf{K}}(\omega) = \sum_{\mathbf{R}} \int dt e^{-i(\omega t + \vec{K} \cdot \vec{R})} \gamma_{\mathbf{R}}(t) \frac{1}{S(S+1)} \quad [\text{II.1.2}]$$

Pour T très supérieur à la température de Curie paramagnétique Δ , on sait aussi que :

$$\gamma_{\mathbf{R}}(0) = S(S+1) \delta_{\mathbf{R},0} \quad [\text{II.1.3}]$$

Enfin, on a à toutes températures la propriété remarquable suivante qui exprime la constance du spin total du cristal (pour des interactions d'échange) :

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{R}} \gamma_{\mathbf{R}}(t) &= \vec{S}_0(0) \cdot \left[\sum_{\mathbf{R}} \vec{S}_{\mathbf{R}}(t) \right] \\ &= \vec{S}_0(0) \cdot \left[\sum_{\mathbf{R}} \vec{S}_{\mathbf{R}}(0) \right] \\ &= \sum_{\mathbf{R}} \gamma_{\mathbf{R}}(0) \end{aligned} \quad [\text{II.1.4}]$$

Dans l'expression [II.1.1] pour la section efficace, le comportement statistique du système de spins n'apparaît que par $p_{\mathbf{K}}(\omega)$. Il est pratique d'étudier cette fonction par l'intermédiaire de ses moments :

$$\langle \omega^{2n} \rangle_{\mathbf{K}} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega^{2n} p_{\mathbf{K}}(\omega)}{\int_{-\infty}^{\infty} d\omega p_{\mathbf{K}}(\omega)} \quad [\text{II.1.5}]$$

Les moments d'ordre impair sont nuls. Il est peut-être utile de souligner que ces moments ne sont pas, en général, ceux du spectre réémis, car il y a d'autres facteurs que $P_K(\omega)$ dans la section efficace [II.1.1].

La formule générale qui permet le calcul de ces moments est :

$$\langle \omega^{2n} \rangle_K = (-1)^n \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}} \gamma_{\mathbf{R}}^{(2n)}(0) \frac{1}{S(S+1)} \quad [\text{II.1.6}]$$

Les quantités $\gamma_{\mathbf{R}}^{(2n)}(0) = \left[\frac{d^{2n}}{dt^{2n}} \gamma_{\mathbf{R}}(t) \right]_{t=0}$ peuvent être calculées par un usage répété des équations du mouvement, qui se déduisent de [I.29] :

$$\frac{d\vec{S}_{\mathbf{R}}}{dt} = \frac{2}{\hbar} \sum_{\mathbf{R}'} J_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'} \vec{S}_{\mathbf{R}} \wedge \vec{S}_{\mathbf{R}'} \quad [\text{II.1.7}]$$

Dans cette équation, nous posons, comme hypothèse de travail, que $J_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'}$ est une constante indépendante du temps, négligeant de ce fait la modulation de l'intégrale d'échange par les vibrations élastiques. Comme l'a remarqué Herpin, ce phénomène pourrait jouer un rôle important dans les substances où J varie très vite avec la distance, et conduirait à une relaxation d'un type tout différent. Nous ne l'étudierons pas ici.

Il suffit alors de compléter [II.1.17] par les valeurs moyennes :

$$\begin{aligned} \langle S_{\mathbf{R}}^x(0) S_{\mathbf{R}'}^x(0) \rangle &= \frac{1}{3} S(S+1) \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \\ \langle S_{\mathbf{R}}^x(0) S_{\mathbf{R}'}^y(0) \rangle &= 0 \\ \langle S_{\mathbf{R}}^x(0) S_{\mathbf{R}'}^y(0) S_{\mathbf{R}''}^z(0) \rangle &= \frac{i}{6} S(S+1) \delta_{\mathbf{R}'\mathbf{R}''} \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \end{aligned} \quad [\text{II.1.8}]$$

C'est la simplicité de ces valeurs moyennes qui rend le domaine de hautes températures plus particulièrement accessible à la théorie.

Il est facile de voir à partir de [II.1.7] et [II.1.8] que, la portée des interactions d'échange étant finie, la somme [II.1.6] pour n fixé, ne comprend qu'un nombre fini de termes. Supposons, plus précisément, qu'à partir des $(p+1)^{\text{es}}$ voisins, les intégrales d'échange sont nulles.

Si \mathbf{R} et $\mathbf{0}$ sont des q^{es} voisins, on voit alors que :

$$\begin{aligned} \gamma_{\mathbf{R}}^{(2)}(0) &= 0 \text{ pour } q > p \\ \gamma_{\mathbf{R}}^{(4)}(0) &= 0 \text{ — } q > 2p \\ \gamma_{\mathbf{R}}^{(2n)}(0) &= 0 \text{ — } q > np \end{aligned} \quad [\text{II.1.9}]$$

Il est possible d'associer une image physique à ces cas de nullité des dérivées successives : au temps zéro, toutes les fonctions sont nulles, sauf γ_0 . Aux temps t_2 suffisamment faibles pour que le développement de Taylor des fonctions de corrélation soit correct en se limitant à l'ordre 2, seules ne sont pas nulles $\gamma_0(t)$ et les fonctions de corrélation entre 1^{ers}, 2^{es}, ..., p^{es} voisins. Plus généralement, dans la gamme des t_{2n} où le développement

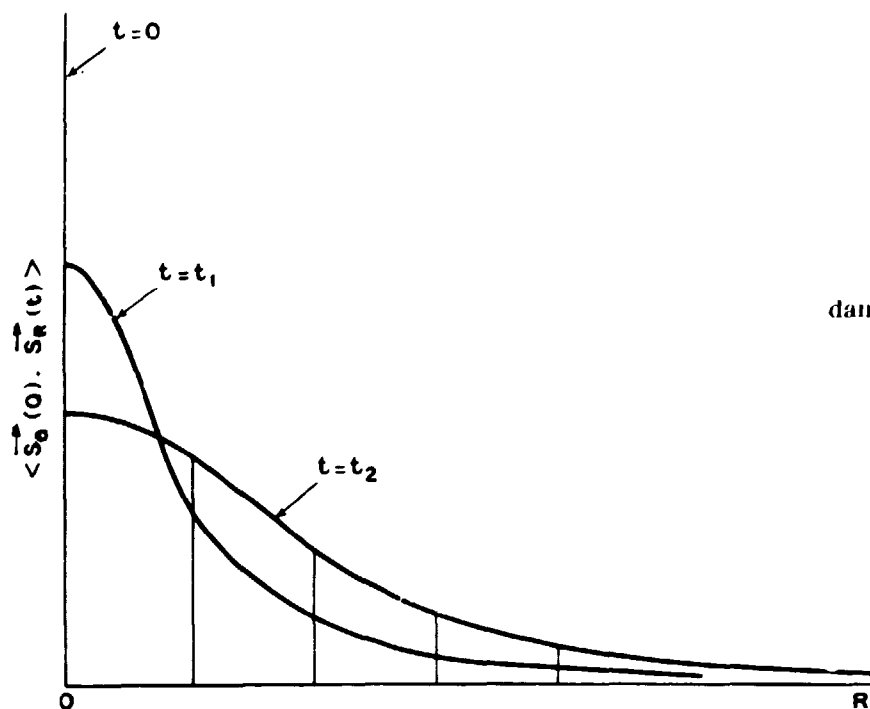


FIG. 1
Aspect des corrélations de spin
à trois temps successifs ($0, t_1, t_2$)
dans le domaine des hautes températures

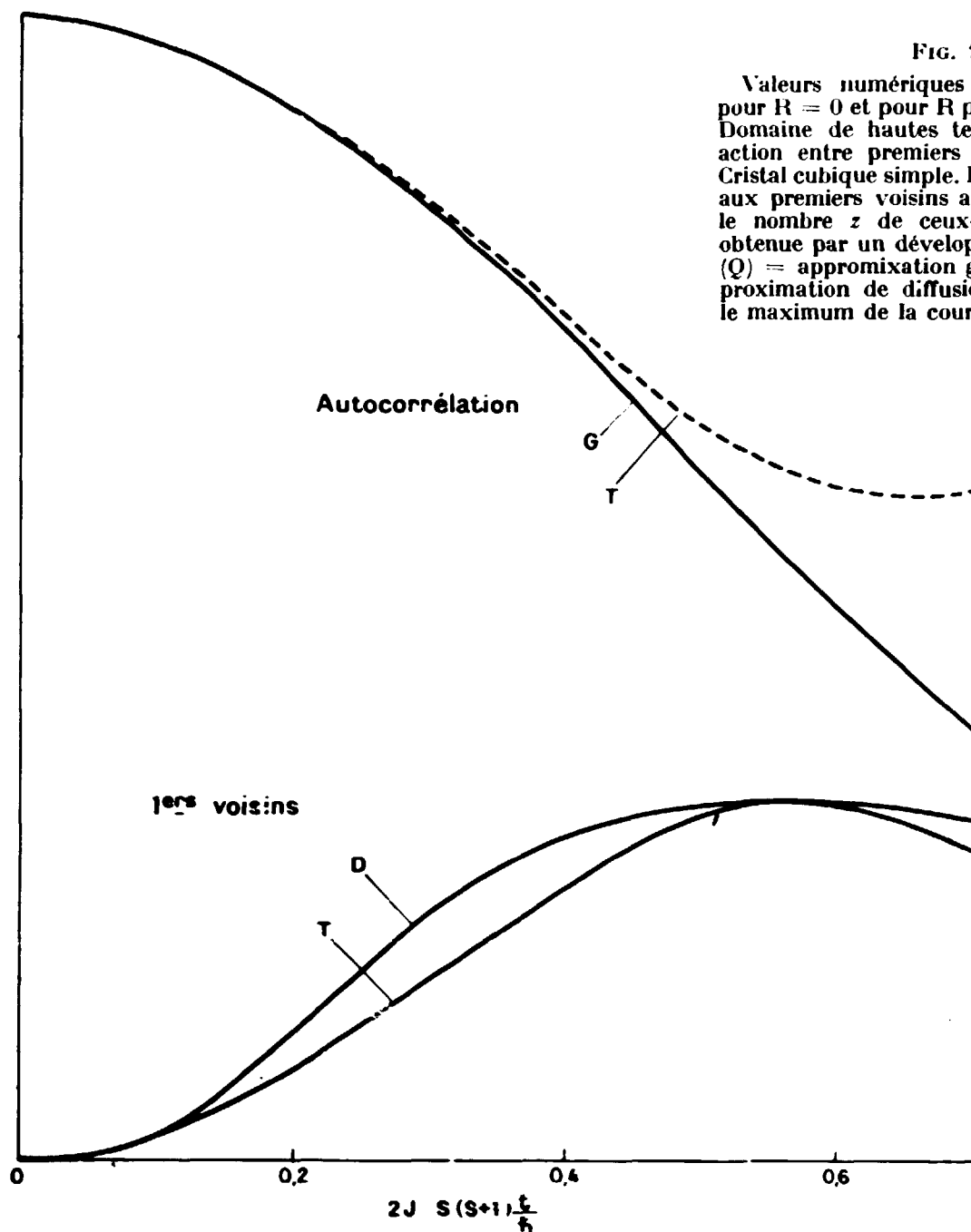


FIG. 2
Valeurs numériques de $\langle \vec{S}_0(0) \cdot \vec{S}_R(t) \rangle$
pour $R = 0$ et pour R premier voisin de 0.
Domaine de hautes températures. Inter-
action entre premiers voisins seulement.
Cristal cubique simple. La fonction relative
aux premiers voisins a été multipliée par
le nombre z de ceux-ci. (T) = courbe
obtenue par un développement de Taylor.
(Q) = approximation gaussienne. (D) ap-
proximation de diffusion (ajustée ici sur
le maximum de la courbe (T)).

à l'ordre 2 n doit être employé, seules ne sont pas nulles $\gamma_0(t)$ et les fonctions de corrélation entre 1^{ers}, 2^{es}, ... (np) ^{es} voisins.

Au temps 0, on avait le spin \vec{S}_0 fixé dans une certaine direction et les autres spins \vec{S}_R n'avaient pas d'orientation privilégiée. Tout se passe comme si on avait alors « libéré » \vec{S}_0 . Les orientations moyennes des différents spins tendent à s'égaliser (les étapes successives de cette égalisation sont représentées sur la figure 1). Le processus est très analogue à une *diffusion* à partir d'une source ponctuelle localisée en 0 au temps 0. Cette remarque nous servira dans la suite.

On déduit encore de [II.1.4] une relation entre les dérivées de même ordre :

$$\sum_R \gamma_R^{(2n)}(0) = 0 \quad [\text{II.1.10}]$$

qui est utile dans la pratique ; elle montre en particulier que pour $\bar{K} \rightarrow 0$, tous les moments $\langle \omega^{2n} \rangle$ tendent vers 0, par comparaison avec [II.1.6]. Ceci pouvait être prévu sans calcul, puisque l'opérateur \vec{P} qui figure dans les éléments de matrice de la section de choc [I.25] commute avec l'hamiltonien d'échange [I.29] lorsque $\bar{K} \rightarrow 0$.

Ceci est en contradiction formelle avec le résultat donné jadis par Van Vleck [17]. Son calcul, écrit d'ailleurs dans un formalisme assez différent, supposait implicitement :

$$\gamma_R(t) = 0 \text{ pour } R \neq 0$$

Van Vleck obtenait pour les moments une valeur indépendante du transfert d'impulsion :

$$\langle \omega^{2n} \rangle = (-)^n \frac{\gamma_0^{(2n)}(0)}{S(S+1)}$$

En fait, il est clair sur [II.1.4] par exemple, que l'on n'a pas le droit de négliger, même à très haute température, les corrélations de deux spins différents à des temps différents. Pour retrouver la valeur correcte des moments par la méthode de Van Vleck, on doit utiliser dans l'équation [2] de la réf. [17] un potentiel de la forme :

$$U = \text{constante} \times \sum_R S_R^z e^{-i\vec{K} \cdot \vec{R}}$$

au lieu de la forme citée :

$$U = \text{constante} \times S_0^z$$

2) Exemple d'étude des moments d'ordre 2 et 4

Nous illustrerons les considérations précédentes en supposant, à titre d'exemple, que chaque ion n'interagit qu'avec Z voisins, dont il est séparé par une distance b . Pour connaître le deuxième moment, il faut déterminer d'après [II.1.6] :

$$\gamma_R^{(2)}(0) = \langle \vec{S}_0(0) \cdot \left[\vec{S}_R \wedge \sum_{R' \neq R} (\vec{S}_{R'} \wedge \vec{S}_R) + \sum_{R'_1, R'_2} (S_R \wedge S_{R'_1}) \wedge S_{R'_2} \right] \rangle^{(1)} \quad [\text{II.2.1}]$$

Les règles de moyenne [II.1.8] montrent, conformément à [II.1.9] que le deuxième

(1) R'_1 et R'_2 voisins de R ; R' voisin de R ; R'' voisin de R' .

membre de [II.2.1] est nul, sauf quand \underline{R} et $\underline{0}$ sont identiques, ou premiers voisins. On a alors :

$$\gamma_0^{(2)}(0) = -z\gamma_{\underline{1}}^{(2)}(0) \quad [\text{II.2.2}]$$

$$= -2/3 zS^2 (S+1)^2 \left(\frac{2J}{h}\right)^2 \quad [\text{II.2.3}]$$

$$\langle \omega^2 \rangle_{\underline{k}} = 2/3 S(S+1) \frac{2J^2}{h^2} \sum_{\underline{R}}' (1 - e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}}) \quad [\text{II.2.4}]$$

où la somme $\sum_{\underline{R}}'$ est étendue aux premiers voisins de $\underline{0}$. Cette formule est valable pour un monocristal. Pour une poudre dont les grains sont orientés au hasard (ce qui est la situation expérimentale usuelle), on obtient :

$$\langle \omega^2 \rangle_{\underline{k}} = 2/3 zS(S+1) \frac{2J^2}{h^2} \left(1 - \frac{\sin \underline{K}b}{\underline{K}b}\right) \quad [\text{II.2.5}]$$

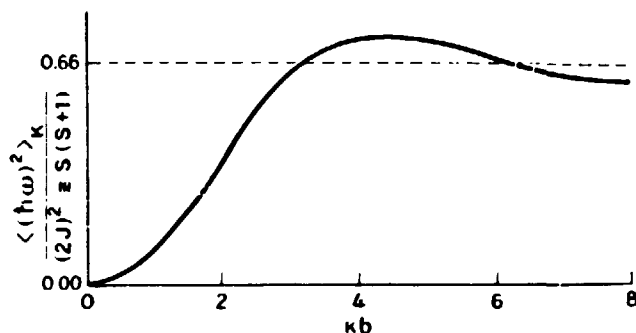


FIG. 3. — Valeurs du 2^e moment pour un polycristal cubique

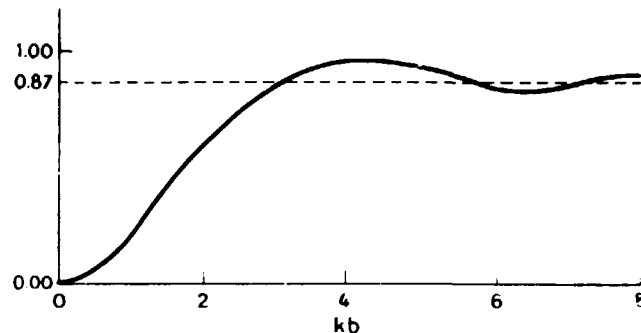


FIG. 4. — Valeurs de $\rho_{\underline{k}}$ pour un polycristal cubique simple

L'aspect de ce deuxième moment en fonction de $\underline{K}b$ est représenté sur la figure 3. On vérifie en particulier qu'il s'annule pour $\underline{K}b \rightarrow 0$.

Le quatrième moment peut être évalué de la même façon, par un calcul assez long, dont nous ne donnerons ici qu'un résultat simplifié (pour un réseau cubique simple des ions magnétiques).

$$\begin{aligned} \langle \omega^4 \rangle_{\underline{k}} = S^2 (S+1)^2 \frac{2J^4}{h^4} & \left[\frac{224}{3} + \frac{2}{S(S+1)} \left(1 - \frac{\sin \underline{K}b}{\underline{K}b} \right) \right. \\ & \left. - 16 \left(1 - \frac{\sin (\underline{K}b \sqrt{2})}{\underline{K}b \sqrt{2}} \right) - 4 \left(1 - \frac{\sin 2 \underline{K}b}{2 \underline{K}b} \right) \right] \quad [\text{II.2.6}] \\ & \text{(polycristal)} \end{aligned}$$

Nous voulons obtenir une forme approchée de la fonction $p_{\underline{k}}(\omega)$. Il est notamment intéressant de la comparer à une courbe de Gauss. Formons donc le quotient :

$$\rho_{\underline{k}} = \frac{3 \langle \omega^2 \rangle_{\underline{k}}^2}{\langle \omega^4 \rangle_{\underline{k}}} \quad [\text{II.2.7}]$$

qui est représenté en fonction de $\underline{K}b$, pour un polycristal, sur la figure 4. On voit que pour $\underline{K}b \gg \pi$, $\rho_{\underline{k}}$ est peu différent de 1. Ceci est la valeur que l'on obtiendrait pour ρ avec

une distribution gaussienne. Comme on sait par [II.1.6] que tous les moments de $p_{\bar{k}}(\omega)$ sont finis, c'est certainement une bonne approximation de prendre dans ce domaine :

$$p_k(\omega) = \left[\frac{2\pi}{\langle \omega^2 \rangle_k} \right]^{1/2} \exp. \left(- \frac{\omega^2}{2 \langle \omega^2 \rangle_k} \right) \quad [\text{II.2.8}]$$

Le coefficient constant est tel que la normalisation de $p_{\bar{k}}(\omega)$ soit correcte :

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega p_k(\omega) = 2\pi \quad [\text{II.2.9}]$$

Rappelons encore que [II.2.8] s'applique seulement au cas d'une poudre, et pour $\bar{K}b > \pi$ (le cas $\bar{K}b < \pi$ sera étudié séparément).

3) Faibles transferts d'impulsion

Pour $\bar{K}b \ll \pi$, nous utiliserons la forme approchée :

$$p_k(\omega) = \frac{2\Lambda_1 \bar{K}^2}{\omega^2 + (\Lambda_1 \bar{K}^2)^2} \quad \text{pour } |\omega| < \omega_c \quad [\text{II.3.1}]$$

$$= 0 \quad \text{pour } |\omega| > \omega_c$$

Nous nous proposons de montrer que [II.3.1] est compatible avec les valeurs des moments calculés plus haut.

Les moments d'ordre 2 et 4 que l'on obtient dans ces conditions sont en effet :

$$\langle \omega^2 \rangle_k = \frac{2}{\pi} \omega_c \Lambda_1 \bar{K}^2 \quad [\text{II.3.2}]$$

$$\langle \omega^4 \rangle_k = \frac{2}{3} \frac{\omega_c^3}{\pi} \Lambda_1 \bar{K}^2 \quad \left(\omega_c \gg \Lambda_1 \bar{K}^2 \right) \quad [\text{II.3.3}]$$

D'autre part, ces moments, au voisinage de $\bar{K}b = 0$, sont connus par un développement limité à partir des équations [II.2.5] et [II.2.6] (pour un cubique simple, en ce qui concerne le quatrième moment) :

$$\langle \omega^2 \rangle_k = \frac{2}{9} S(S+1) \left(\frac{2J}{h} \right)^2 \bar{K}^2 b^2 \quad [\text{II.3.4}]$$

$$\langle \omega^4 \rangle_k = \frac{27}{6} S^2(S+1)^2 \left(\frac{2J}{h} \right)^4 \bar{K}^2 b^2 \quad [\text{II.3.5}]$$

Par comparaison de ces différentes expressions, on trouve :

$$\Lambda_1 \cong 0,23 \bar{b}^2 \sqrt{S(S+1)} \left(\frac{2J}{h} \right) \quad [\text{II.3.6}]$$

$$\omega_c \cong 4,5 \sqrt{S(S+1)} \left(\frac{2J}{h} \right)$$

Le domaine intéressant de fréquences du point de vue expérimental est ici $\omega \sim \Lambda_1 \bar{K}^2$:

$$\omega \sim \omega_c \frac{(\bar{K}b)^2}{2,5}$$

Pour $Kb \ll 2,5$, la fréquence de coupure ω_c est donc très loin dans les ailes de la courbe [II.3.3], qui sont inobservables en pratique, et notre approximation est justifiée.

Remarque. — On peut montrer plus généralement que la forme [II.3.1] est compatible avec le fait que tous les moments $\langle \omega^{2n} \rangle$ sont proportionnels à \bar{K}^2 pour $K \rightarrow 0$.

4) Application à l'étude expérimentale

A) Résumé des résultats acquis

La section efficace vaut :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = (\gamma r_0)^2 |F(K)|^2 \frac{K_1}{K_0} S(S+1) \frac{1}{3\pi} p_K(\omega) \quad [\text{II.4.1}]$$

où \vec{K}_1 , \vec{K} sont des fonctions implicites de l'angle de diffusion θ , de l'impulsion initiale du neutron \vec{K}_0 et de ω , par les relations :

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m_n} (K_0^2 - K_1^2) &\equiv \frac{\hbar^2}{2m_n} (K^2 + 2\vec{K}_0 \cdot \vec{K}) \\ &= \hbar\omega \end{aligned} \quad [\text{II.4.2}]$$

Dans le cas où intervient une seule intégrale d'échange, la fonction $p_K(\omega)$ est connue par [II.2.8] et [II.3.3] :

$$p_K(\omega) = \left[\frac{3\pi}{zS(S+1)} \right]^{1/2} \frac{\hbar}{2J} \exp. \left[\frac{-3\omega^2 \hbar^2}{8zS(S+1)J^2} \right] \quad \bar{K} > 3b^{-1} \quad [\text{II.4.3}]$$

$$= \frac{2\Lambda_1 K^2}{\Lambda_1 K^2 + \omega^2} \quad \bar{K} < 3b^{-1} \quad [\text{II.4.4}]$$

Le coefficient de diffusion Λ_1 est donné par [II.3.6] pour un réseau cubique simple des ions magnétiques ; il peut être calculé directement par les procédés indiqués pour tout autre cas d'espèce.

L'intégrale d'échange J peut être reliée à la température caractéristique Δ qui intervient dans la susceptibilité :

$$\chi = \frac{(g\mu_n)^2 S(S+1)}{3K_n(T+\Delta)} \quad [\text{II.4.5}]$$

Quel que soit le signe de J , on a, à l'approximation du champ moléculaire :

$$J = \frac{3}{2} \frac{K_n \Delta}{zS(S+1)} \quad [\text{II.4.6}]$$

Cette même approximation prévoit $\Delta = T_c$ (point de transition ferro ou antiferromagnétique) et des traitements statistiques plus détaillés donnent encore $\Delta = T_c$ à 20

ou 30 % près. (Ceci n'est pas en accord avec les valeurs expérimentales obtenues sur un certain nombre de substances [42] : en fait, il existe plusieurs intégrales d'échange dans ces substances. Ici, toutefois, pour avoir l'aspect de la dépendance angulaire et pour situer les ordres de grandeur, le modèle simple utilisé plus haut nous suffira.)

La quantité la plus typique est la demi-largeur $\Gamma_{\vec{k}}$ de la distribution $p_{\vec{k}}(\omega)$, définie par :

$$p_{\vec{k}}(\Gamma_{\vec{k}}) = \frac{1}{2} p_{\vec{k}}(0) \quad [\text{II.4.7}]$$

Elle peut se déduire de [II.4.3, II.4.4] avec une zone interpolée ; elle est représentée sur la figure 5, pour un polycristal, en fonction de $\vec{k}b$. Pour $\vec{k} \rightarrow 0$, $\Gamma_{\vec{k}} \rightarrow 0$. Pour les grands \vec{k} ,

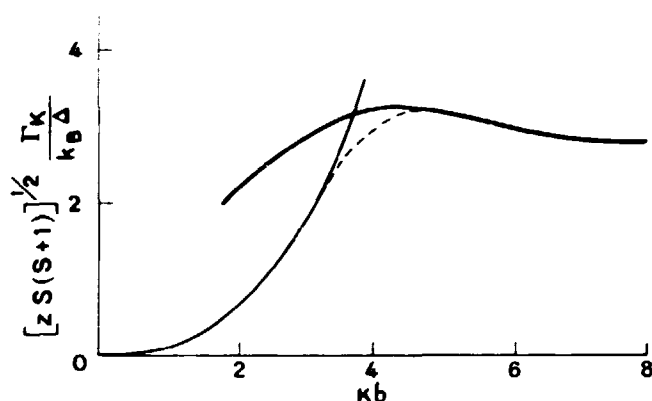


FIG. 5
Demi-largeur de la fonction de distribution
pour un polycristal cubique simple
La partie en trait discontinu
résulte d'une interpolation

$\Gamma_{\vec{k}}$ atteint une valeur limite qui donne l'ordre de grandeur des élargissements maximum, observables :

$$\hbar \Gamma_x \cong 2,9 \frac{K_r \Delta}{[zS(S+1)]^{1/2}} \quad [\text{II.4.8}]$$

Cette formule a été vérifiée, à la précision des mesures, sur Mn_2O_3 [18].

B) *Construction graphique* pour l'étude qualitative du spectre réémis aux petits angles.

Soit un pinceau de neutrons incidents monochromatique (largeur du spectre incident très inférieure à $\hbar \Gamma_{\vec{k}}$). On peut décrire qualitativement la diffusion de la façon suivante :

Pour chaque angle de diffusion θ , on calcule la longueur des vecteurs d'onde finaux \vec{K}_{1+} et \vec{K}_{1-} qui correspondent à des transferts d'énergie $\pm \hbar \Gamma_{\vec{k}}$. Comme nous l'avons déjà fait remarquer, \vec{K} est une fonction implicite de θ et du transfert d'énergie par l'intermédiaire de [II.4.2]. Lorsque θ varie, les extrémités de \vec{K}_{1+} et \vec{K}_{1-} décrivent deux courbes. La zone comprise entre ces deux courbes (hachurée sur la figure 5) correspond aux diffusions les plus fréquentes.

Pour préciser la forme de cette zone, on doit distinguer, d'après [II.4.3, II.4.4], les régions $\vec{k}b > 3$ et $\vec{k}b < 3$. Elles sont séparées par un cercle Q de rayon $3b^{-1}$, centré à l'extrémité de \vec{K}_0 .

Pour le cas qui nous intéresse, seule interviendra la zone intérieure à Q. On peut alors

montrer par [II.4.3] que les courbes étudiées sont des cercles C_+ et C_- , qui passent par l'extrémité de \vec{K}_0 et ont pour rayon $\frac{K_0}{|g_1 \pm 1|}$:

$$g_1 = \frac{2 m_n \Lambda_1}{l} \quad [\text{II.4.9}]$$

$$= 0,57 \frac{K_s \Delta}{l^2 / m_n b^2} [zS (S + 1)]^{-1/2} \quad [\text{II.4.10}]$$

Pour $z = 8$, $S = 1$, $b = 3 \text{ \AA}$, on trouve $g_1 \sim \frac{\Delta}{30}$ (où Δ est exprimé en $^\circ\text{K}$). Sauf pour les substances à très bas point de Curie (où les interactions autres que l'échange ne sont d'ailleurs plus négligeables et qui demanderaient une étude spéciale), on voit que g_1 est très supérieur à l'unité.

Nous appellerons « petits angles » ceux qui satisfont à la condition $\theta \ll g_1^{-1}$; dans ce domaine, on peut faire sur [II.4.1] la simplification suivante :

$$\frac{K_1}{K_0} |F(K)|^2 \rightarrow 1$$

Le spectre réémis a même forme que $p_k(\omega)$. Les cercles C_+ et C_- peuvent donc, en principe, être déterminés en utilisant pour chaque angle θ la valeur expérimentale de la demi-largeur. Ceci peut être réalisé par une élimination soigneuse des diffusions parasites aux petits angles. Le rétrécissement du spectre en énergie des neutrons sortants dans ce domaine d'angles faibles a été vérifié par Brockhouse et Iyengar, sur MnO (communication privée). Une mesure détaillée du coefficient de diffusion l , sur MnF_2 , vient d'être faite par Cribier, Ericson et Jacrot (1959; communication privée).

CHAPITRE III

DIFFUSION MAGNÉTIQUE CRITIQUE CORRÉLATIONS SPATIALES

Résumé. — Au voisinage du point de Curie, dans une substance ferromagnétique, les fluctuations spontanées de l'aimantation deviennent très importantes. Van Hove a prévu dans ces conditions l'existence d'une opalescence critique pour la diffusion magnétique des neutrons. On indique ici une méthode simple pour calculer numériquement la forme des corrélations spatiales instantanées, dans ce domaine. Les sections efficaces (intégrées en énergie) s'en déduisent et sont en accord avec les mesures faites sur le fer.

Diverses extensions des résultats précédents sont données, en particulier pour les températures immédiatement inférieures au point de Curie. Enfin, on prévoit et on calcule un phénomène d'opalescence critique, pour les antiferromagnétiques, dans certaines directions privilégiées de diffusion.

I. — Fluctuations et corrélations

Nous avons remarqué, au chapitre II, que l'intensité totale des corrélations $\sum_{\mathbf{R}} \gamma_{\mathbf{R}}(t)$ était indépendante du temps, pour des interactions d'échange. Nous allons voir ici, sur un cas typique (ferromagnétique, $T > T_c$), comment il est possible de calculer cette intensité par la thermodynamique des fluctuations.

L'aimantation totale du spécimen est :

$$\vec{M} = g\mu_B \sum_{\mathbf{R}} \vec{S}_{\mathbf{R}} \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} \quad [\text{II.1.1}]$$

Pour $T > T_c$, sa valeur moyenne est nulle $\langle \vec{M} \rangle = 0$. Son carré scalaire moyen vaut :

$$\begin{aligned} \langle M^2 \rangle &= g^2 \mu_B^2 \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \langle \vec{S}_{\mathbf{R}} \vec{S}_{\mathbf{R}'} \rangle \\ &= Ng^2 \mu_B^2 \sum_{\mathbf{R}} \gamma_{\mathbf{R}}(0) \end{aligned} \quad [\text{II.1.2}]$$

(Nous nous limitons ici à des substances où tous les spins sont équivalents.)

La variation d'énergie libre du spécimen entre l'état ($\vec{M} = 0$) et l'état (\vec{M}), à température constante, est :

$$F = \frac{M^2}{2 N \chi} \quad [\text{II.1.3}]$$

χ est la susceptibilité par ion magnétique. La valeur moyenne de cette variation d'énergie libre est, par une formule classique [20] :

$$\langle F \rangle = \frac{\nu}{2} K_B T \quad [\text{III.1.4}]$$

où ν est le nombre de degrés de liberté macroscopiques intervenant dans la fluctuation (ici $\nu = 3$, car il y a trois directions d'espace pour \vec{M}). En regroupant [III.1.2], [III.1.3] et [III.3.4], on obtient :

$$\sum_{\mathbf{R}} \gamma_{\mathbf{R}}(0) = S(S+1) \frac{\chi}{\chi_0} \quad [\text{III.1.5}]$$

où $\chi_0 = \frac{\alpha^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3 K_B T}$ est la susceptibilité paramagnétique de l'ion isolé. On vérifie qu'aux hautes températures ($\chi/\chi_0 \rightarrow 1$), l'équation [III.1.5] redonne le résultat [II.1.3]. Lorsque l'on approche du point de Curie T_c , χ augmente indéfiniment. Les *fluctuations d'aimantation* et l'*intensité des corrélations*, qui sont liées par [III.1.2], font de même. Dans l'appendice II, nous donnons une formule qui généralise [III.1.5].

L'importance de ces phénomènes de fluctuation a été soulignée notamment par Néel [21] [22]. Il a donné une méthode statistique, applicable au voisinage du point

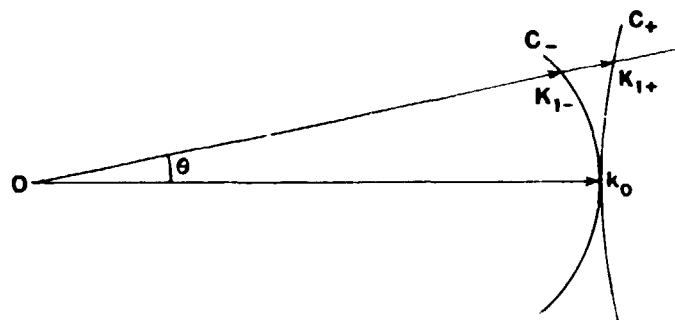


FIG. 6

Diffusion aux petits angles

de Curie, qui associe aux fluctuations d'aimantation, des fluctuations du champ moléculaire.

Il y a une analogie frappante entre le comportement que nous venons de décrire pour un ferromagnétique, et celui des fluides au voisinage du point critique (étudié notamment de ce point de vue par Ornstein et Zernike). Nous donnons ci-dessous les principales correspondances :

- densité d'aimantation = densité ;
- champ magnétique = pression ;
- susceptibilité = compressibilité ;
- corrélations de spin = corrélations de position.

Ces ressemblances ont été remarquées par Van Hove [6]. Transposant les méthodes d'Ornstein et Zernike [23], il a montré que les corrélations de spin pouvaient être décrites, pour $R \gg b$:

$$\frac{T - T_c}{T_c} \ll 1$$

par la formule :

$$\gamma_R(0) = \frac{v_0}{4 \pi r_1^2 R} S(S+1) e^{-\kappa_1 R} \quad [\text{III.1.6}]$$

(v_0 = volume par ion magnétique).

Pour $T \sim T_c$, l'intensité totale des corrélations est grande d'après [III.1.5]. La partie longue distance des corrélations est importante : d'où l'intérêt de la formule asymptotique [III.1.6], qui est justement valable dans ce domaine. On a d'ailleurs :

$$\Sigma_R \gamma_R(0) \cong \frac{1}{v_0} \int d_3 R \gamma_R(0) = \frac{S(S+1)}{(K_1 r_1)^2} \quad [\text{III.1.7}]$$

et d'après [III.1.5] :

$$(K_1 r_1)^2 = \frac{\chi_0}{\chi} \quad [\text{III.1.8}]$$

Le problème pratique est donc de déterminer, à partir des interactions élémentaires, l'un des coefficients phénoménologiques K_1 ou r_1 (l'autre s'en déduisant par la relation précédente). Ce problème est résolu dans le paragraphe suivant.

II. — Corrélations au-dessus du point de Curie

Imposons à un spin \vec{S}_0 d'être orienté selon une certaine direction (¹) ; les autres spins s'orientent à son voisinage selon une configuration en « toile de tente » que nous nous proposons de déterminer. L'un quelconque des autres spins porte dans ces conditions un moment magnétique moyen non nul, qui vaut, en l'absence de champ extérieur :

$$\vec{\mu}_R = g \mu_B \vec{S}_0 \frac{\langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_R \rangle}{S(S+1)} \quad [\text{III.2.1}]$$

On veut relier $\vec{\mu}_R$ aux moments magnétiques $\vec{\mu}_R$ portés par les autres nœuds. Ceci peut être fait par une méthode due à Yvon [45], en calculant le champ extérieur \vec{H}_R qui devrait être appliqué à chaque nœud pour stabiliser une distribution donnée des $\vec{\mu}_R$.

(Ensuite, on imposera $H_R \equiv 0$.)

Pour $T > T_c$, on peut, dans une approximation semi-classique, écrire le développement d'Yvon sous la forme :

$$\chi_0 \vec{H}_R = \sum_{R'} \alpha_{R-R'} \vec{\mu}_{R'} \quad [\text{III.2.2}]$$

(¹) Nous négligeons ici la non-commutation des composantes de \vec{S}_R ou \vec{S}_0 , c'est-à-dire que nous faisons une approximation *classique*. Cette approximation est particulièrement bonne dans le domaine d'opalescence critique (Appendice II).

Nous n'envisageons que des distributions où tous les $\vec{\mu}_R$ sont parallèles : les α_R peuvent être traités comme des nombres. Les coefficients $\alpha_{R-R'}$ sont différents de 0 même quand la distance $|\vec{R} - \vec{R}'|$ est supérieure à la portée des forces d'échange ; toutefois, on peut penser que la série converge rapidement.

En envisageant le cas d'un champ extérieur \vec{H}_R à variation spatiale sinusoidale (le spin \vec{S}_0 n'étant pas fixé), on montre la relation :

$$\sum_R \alpha_R e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = \frac{\chi_0}{\chi(\vec{K})} \quad [\text{III.2.3}]$$

$\chi(\vec{K})$ est la susceptibilité par spin, en présence des interactions, pour une perturbation statique de vecteur d'onde \vec{K} . (χ_0 est la susceptibilité paramagnétique d'un spin isolé).

Le calcul numérique des coefficients α_R sera étudié plus loin. Nous donnons ici des formules générales valables dans l'approximation linéaire [III.2.2]. Faisons $\vec{H}_R = 0$ dans [III.2.2] ; on peut remplacer $\vec{\mu}_R$ par $\langle S_0 S_R \rangle$, qui, pour le problème qui nous intéresse, lui est proportionnel d'après [III.2.1]. La solution de l'équation ainsi obtenue (valable pour $R \neq 0$), est immédiate, au moyen d'une transformation de Fourier :

$$\sum_R \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_R \rangle e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} = S(S+1) \frac{\chi(\vec{K})}{\chi_0} \quad [\text{III.2.4}]$$

On vérifie que cette solution est convenablement normalisée en notant que, pour $\vec{K} = 0$, [III.2.4] se réduit à [III.1.5]. Comme [III.2.4] repose sur une approximation [III.2.2], ce n'est pas une formule rigoureuse en général.

On peut montrer, toutefois, par une autre méthode, que [III.2.4] est strictement exact pour une assemblée de spins *classiques* ⁽¹⁾.

D'autre part, les corrections quantiques sont faibles pour $T > T_c$, en particulier pour la partie longue distance des corrélations.

Pour le moment, nous allons appliquer [III.2.4] à la diffraction des neutrons. Dans ce chapitre, nous nous intéressons plus spécialement au voisinage des réflexions de Bragg, et nous utiliserons la remarque suivante : dans les conditions précitées, le transfert d'énergie entre neutron et réseau est en général *faible* (ceci sera étudié plus en détail au chapitre suivant). Dans ces conditions, il suffit d'étudier la *section efficace intégrée sur les énergies finales* du neutron. En utilisant [III.2.4], elle prend la forme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2}{3} \left(1,91 \frac{e^2}{me^2} \right)^2 S(S+1) |F(\vec{K})|^2 \frac{\chi(\vec{K})}{\chi_0} \quad [\text{III.2.5}]$$

Cette formule est approchée, mais elle tient compte des corrélations à toutes distances.

Pour le calcul pratique, on doit évaluer les coefficients α_R qui interviennent dans $\chi(\vec{K})$. Nous y reviendrons plus loin.

Au voisinage d'une réflexion de Bragg, correspondant au vecteur $\vec{\tau}$ du réseau réci-

(1) Voir Appendice II.

proque [III.2.5] peut être simplifié, en développant $\frac{1}{\chi(\vec{K})}$ en série de $|\vec{K} - \vec{\tau}|$. Le résultat, pour un cristal cubique, peut être mis sous la forme de Van Hove [6] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2}{3} \cdot 1,91 \frac{e^2}{mc^2}^2 S(S+1) \frac{|\mathbf{F}(\vec{K})|^2}{r_1^2 (K_{11}^2 + |\vec{K} - \vec{\tau}|^2)} \quad [\text{III.2.6}]$$

avec les coefficients :

$$r_1^2 = \frac{1}{6} \sum_r \alpha_r R^2 \quad [\text{III.2.7}]$$

$$K_1^2 = \frac{1}{r_1^2} \frac{\chi_0}{\chi} \quad [\text{III.2.8}]$$

Nous allons maintenant nous occuper de calculer numériquement les coefficients α_r . Dans ce chapitre, nous citons deux approximations élémentaires, dont le principe a déjà été publié [47]. Dans l'appendice III, nous utilisons une méthode un peu plus raffinée, mais qui donne pratiquement les mêmes résultats numériques.

1) *Approximation de champ moléculaire.* — Revenons au problème initial \vec{S}_0 est fixé, on cherche une équation qui reliera les différents $\vec{\mu}_r$. Ceci peut être fait immédiatement en écrivant que $\vec{\mu}_r$ est en équilibre sous l'action du champ moléculaire dû à ses voisins :

$$\vec{\mu}_r = \sum_{r'} \frac{2}{3} \frac{J_{rr'}}{k_r T} S(S+1) \vec{\mu}_{r'} \quad [\text{III.2.9}]$$

On déduit de cette équation, par comparaison avec la forme générale [III.2.2] une valeur approchée des coefficients α_r .

$$\alpha_0 = 1$$

$$\alpha_r = - \frac{2}{3} \frac{J_{0r}}{k_r T} S(S+1) \quad [\text{III.2.10}]$$

Par exemple, pour des interactions entre premiers voisins seuls,

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= 1 \\ \alpha_{(1)} &= \frac{1}{z} \frac{T_c}{T} \end{aligned} \right\} \quad (z = \text{nombre de premiers voisins}) \quad [\text{III.2.11}]$$

La section efficace différentielle est entièrement déterminée par [III.2.10], [III.2.3] et [III.2.5].

2) *Approximation « mixte ».* — Nous l'exposerons sur le cas des interactions entre premiers voisins. On utilise encore les valeurs des α_r [III.2.11] données par l'approximation de champ moléculaire, *sauf dans un cas* : pour évaluer la quantité $\sum_r \alpha_r$, il n'est pas suffisant de se limiter à $\alpha_0 + z\alpha_1$, qui sont deux termes presque opposés : la contribution des 2^e, 3^e voisins est comparable. On exprimera de préférence $\sum_r \alpha_r$ au moyen des valeurs *expéri-*

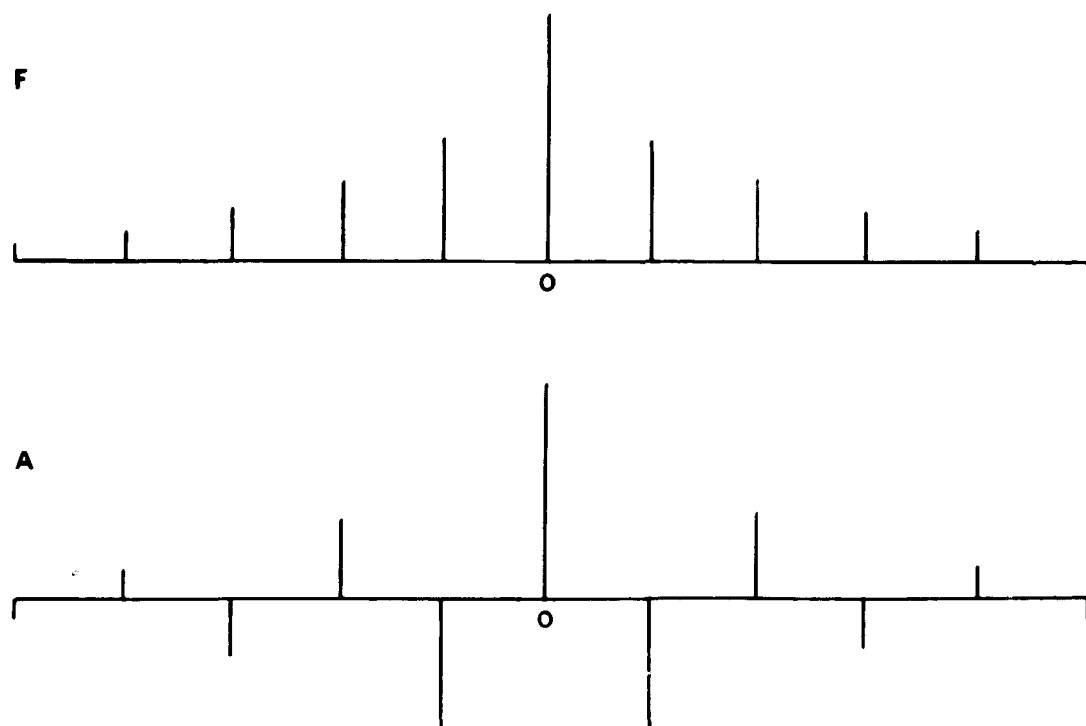


FIG. 7

Aspect des corrélations de spin $\langle \vec{S}_0(0) \cdot \vec{S}_R(0) \rangle$ à une température finie supérieure à la température de transition
 F = cas ferromagnétique. A = cas antiferromagnétique

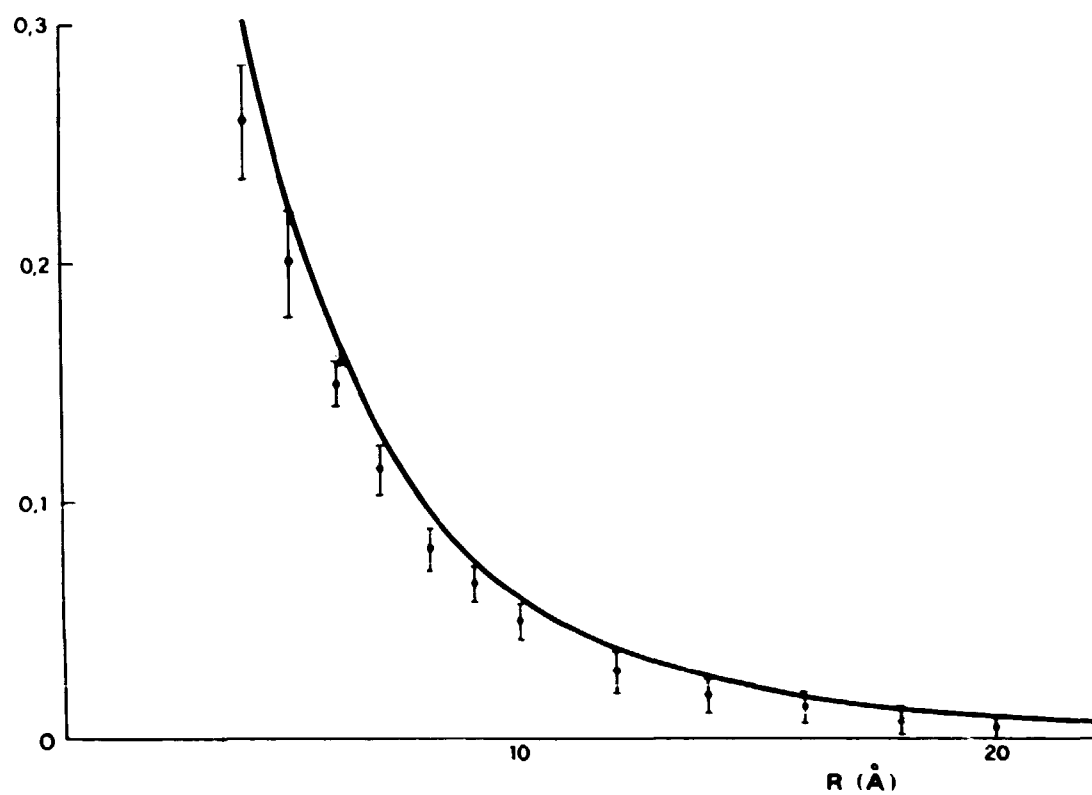


FIG. 8

Corrélations $\langle \vec{S}_0(0) \cdot \vec{S}_R(0) \rangle$ dans le fer
 pour $T \cong T_c + 30^\circ$ valeurs théoriques et points expérimentaux de Wilkinson, Shull et Gersch

mentales de la susceptibilité χ par [III.2.3]. Nous allons maintenant appliquer cette méthode au fer. Soit b la distance entre premiers voisins ; on trouve :

$$r_1^2 = \frac{b^2}{6} \quad (T = T_c)$$

$$K_1^2 = \frac{b^2}{6} \frac{\chi_1}{\chi} + 0 \quad (T = T_c)$$

La valeur théorique est donc :

$$r_1 = 1.01 \text{ \AA}$$

La valeur expérimentale de Wilkinson, Shull et Gersch [15] est $1.05 \pm 0.05 \text{ \AA}$, mais la variation mesurée de r_1^2 avec T est plus rapide que ne le prévoit [III.2.11] et un traitement statistique plus raffiné (Appendice III) n'améliore pas la comparaison. Enfin, la relation [III.1.5], quoique rigoureuse, est mal vérifiée. D'autre part, Lowde [50] et Galula et Jacrot [51] ont trouvé des valeurs de K_1^2 plus faibles, à une même température, que celle de Wilkinson, Shull et Gersch. L'état expérimental de cette question n'est donc pas encore très net ⁽¹⁾, au moins pour K_1^2 . On sait d'ailleurs [21] que, au voisinage supérieur du point de Curie, le comportement de la susceptibilité du fer est anormal et pas entièrement reproductible.

III. — Corrélations spatiales en dessous du point de Curie

Le principe du calcul reste le même, mais l'équation [III.2.2] doit être modifiée. Les variables ne sont plus les moments, mais les écarts par rapport à la valeur moyenne thermique :

$$\delta \vec{\mu}_R = \vec{\mu}_R - \langle \vec{\mu}_R \rangle_T \quad [\text{III.3.1}]$$

Par convention, on supposera l'aimantation spontanée dirigée selon Oz. On désignera par χ_0^D , la susceptibilité différentielle d'un spin isolé :

$$\chi_0^D = \left(\frac{\partial \mu^{(z)}}{\partial H^{(z)}} \right)_{\langle \vec{\mu} \rangle_T} \quad [\text{III.3.2}]$$

L'introduction de cette susceptibilité différentielle permet de tenir compte des effets de saturation.

Ceci étant posé, les équations semi-classiques qui remplacent [III.2.2] s'écrivent :

$$\begin{aligned} \chi_0^D \mathbf{H} e_{\underline{R}}^{(z)} &= \sum_{\underline{R}'} \beta_{\underline{R}' - \underline{R}}^{(z)} \delta \mu_{\underline{R}'}^{(z)} \\ \chi_0^D \mathbf{H} e_{\underline{R}}^{(x)} &= \sum_{\underline{R}'} \beta_{\underline{R}' - \underline{R}}^{(x)} \delta \mu_{\underline{R}'}^{(x)} \end{aligned} \quad [\text{III.3.3}]$$

⁽¹⁾ On trouvera une discussion détaillée des expériences d'opalescence critique, dans le fer, dans la thèse de M. Galula-Ericson (Paris, 1958).

Les coefficients $\beta_R^{(x)}$, $\beta_R^{(z)}$, ..., que nous venons d'introduire sont, comme les α_R , assujettis à des relations simples que l'on obtient en envisageant le cas d'un champ extérieur constant.

$$\begin{aligned}\sum_R \beta_R^{(z)} &= \frac{\chi_0^D}{\chi^{(z)}} \\ \sum_R \beta_R^{(x)} &= \sum_R \beta_R^{(y)} = 0\end{aligned}\quad [\text{III.3.4}]$$

$\chi^{(z)}$ est la susceptibilité différentielle expérimentale, dans la direction de l'aimantation spontanée. Les deux dernières relations expriment le fait que, même dans un champ nul, on peut avoir une rotation d'ensemble de l'aimantation (la direction de l'aimantation spontanée, pour un couplage d'échange, est indéterminée).

Le calcul peut ensuite être conduit exactement comme au paragraphe précédent, et en utilisant les mêmes approximations. On trouve :

$$\begin{aligned}\langle S_0^{(x)} S_R^{(x)} \rangle &= \langle S_0^{(y)} S_R^{(y)} \rangle \\ &= \frac{1}{3} S (S + 1) \frac{v_0}{4 \pi r_1^2 R} \\ \langle S_0^{(z)} S_R^{(z)} \rangle &= \frac{1}{3} S (S + 1) \frac{v_0}{4 \pi r_1^2 R} e^{-\bar{K}_1 R}\end{aligned}\quad [\text{III.3.5}]$$

$$\begin{aligned}r_1^2 &\simeq \frac{b^2}{6} \\ K_1^2 &\simeq \frac{6}{b^2} \frac{\chi_0^D}{\chi^{(z)}}\end{aligned}\quad [\text{III.3.6}]$$

Si l'on ne connaît pas la susceptibilité différentielle expérimentale $\chi^{(z)}$ (dont la mesure est délicate), on en déduira une valeur grossièrement approchée, grâce à l'approximation du champ moléculaire, qui donne :

$$\frac{\chi_0^D}{\chi^{(z)}} = 1 - A \chi_0^D \quad [\text{III.3.7}]$$

A désigne le coefficient de champ moléculaire, que l'on peut définir par la relation :

$$\begin{aligned}\chi_0 A &= \frac{2}{3} zJ \frac{S (S + 1)}{K_B T} \\ &= \frac{T_c}{T}\end{aligned}\quad [\text{III.3.8}]$$

Le calcul de χ_0^D près de T_c peut être fait par un développement en série de la fonction de Brillouin :

$$\vec{\mu} = \chi_0 \vec{H} (1 - c H^2 + \dots) \quad [\text{III.3.9}]$$

Toujours dans l'approximation de champ moléculaire, on peut éliminer c par l'équation de l'aimantation spontanée [47] :

$$1 = \chi_0 A (1 - c A^2 \langle \mu_z^2 \rangle) \quad [\text{III.3.10}]$$

d'où l'on déduit :

$$1 - A\chi_0^D = 2 (A\chi_0 - 1) \quad [\text{III.3.11}]$$

$$K_1^2 = \frac{12}{b^2} \frac{T_c - T}{T} \quad [\text{III.3.12}]$$

Cette dernière formule doit être comparée au résultat [III.2.6] valable pour $T > T_c$, qui peut encore être écrit à l'approximation du champ moléculaire :

$$K_1^2 = \frac{6}{b^2} \frac{T - T_c}{T} \quad [\text{III.3.13}]$$

Le rapport des pentes de $K_1^2(T)$ en dessus et en dessous de T_c est donc, dans cette approximation, égal à $-\frac{1}{2}$.

Ici encore, on aurait pu évaluer r_1^2 par des raisonnements thermodynamiques, et vérifier qu'il a même valeur en dessus et en dessous de T_c . (Ceci est du reste intuitivement évident : si r_1 variait de façon discontinue, les corrélations spatiales seraient discontinues à T_c , et la transformation ferromagnétique serait du premier ordre.)

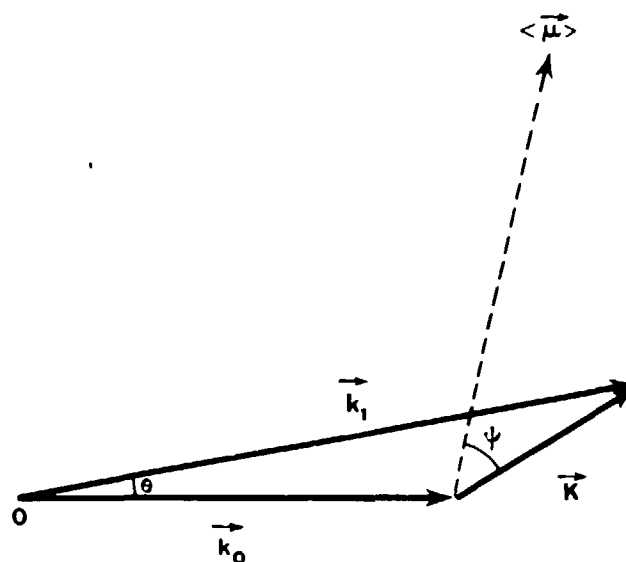


FIG. 9

Diffusion par un domaine élémentaire dont l'aimantation a la direction $\langle \vec{\mu} \rangle$

Nous étudierons la section efficace (intégrée en énergie), pour $T_c - T \ll T_c$ et $\theta \ll 1$, dans deux cas :

a) Aimantation fixée (au moyen d'un faible champ extérieur) dans une direction Oz . Pour que l'aimant directeur ne coupe pas le faisceau, on prendra pratiquement Oz perpendiculaire à \vec{K}_0 . Soit ψ l'angle que fait l'aimantation avec le plan des vecteurs \vec{K}_0 et \vec{K}_1 (fig. 2). On trouve dans ces conditions :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{3} \left(\frac{r_0}{r_1} \right)^2 \left[\frac{\sin^2 \psi}{K_1^2 + K_0^2 \theta^2} + \frac{1 + \cos^2 \psi}{K_0^2 \theta^2} \right] \quad [\text{III.3.14}]$$

b) L'aimantation des différents microcristallites est répartie au hasard dans toutes les directions de l'espace.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = 2 \frac{\gamma r_0}{3 r_1} \left[\frac{1}{K_1^2} + \frac{2}{K_0^2 \theta^2} \right] \quad [\text{III.3.15}]$$

Pour l'application numérique de ces deux formules, on utilisera les valeurs de r_1 et K_1 données par [III.3.6]. Elles n'ont pas encore été soumises à des vérifications expérimentales, qui seraient pourtant intéressantes.

En conclusion, l'opalescence critique est observable pour $T_c > T$ dans des conditions expérimentales analogues à celles qui sont utilisées pour $T_c < T$. Mais la répartition angulaire, quoique toujours concentrée aux petits angles, est modifiée.

IV. — Cas des antiferromagnétiques

Pour alléger l'exposé, nous étudierons plus spécifiquement le cas d'une substance antiferromagnétique à deux sous-réseaux et à symétrie cubique. L'extension à des structures telles que celles de MnF_2 , FeF_2 serait immédiate.

Les sous-réseaux seront désignés par les symboles $+$ et $-$. La forme locale des équations du champ moléculaire, au-dessus du point de transition T_N , est dans le modèle de Neel [24] :

$$\vec{\mu}_k = - \frac{\lambda}{z_1 T} \sum_{k_1} \vec{\mu}_{k_1} - \frac{\lambda'}{z_2 T} \sum_{k_2} \vec{\mu}_{k_2} + \gamma_0 \mathbf{H} \quad [\text{III.4.1}]$$

Les notations utilisées sont les suivantes :

- \underline{R}_1 premier voisin de \underline{R} (en tout z_1 premiers voisins) ;
- \underline{R}_2 deuxième voisin de \underline{R} (en tout z_2 deuxièmes voisins).
- $T_N = \lambda - \lambda'$ (point de Neel) ;
- $\Delta = \lambda - \lambda'$ (température de Curie paramagnétique).

[III.4.2]

Il n'y a pas ici de fluctuations importantes de l'aimantation spontanée, mais des fluctuations d'aimantation d'un sous-réseau (l'aimantation totale, le champ extérieur restant nuls, et la température constante). On peut encore les relier à l'intensité des corrélations :

Soit \mathbf{M} l'aimantation totale d'un sous-réseau. L'énergie libre du système de N spins, comptée à partir de l'état, vaut en présence d'un champ extérieur H_e :

$$F = \frac{(\mathbf{M}^+)^2 + (\mathbf{M}^-)^2}{N \gamma_0} - 1 + \frac{\lambda'}{T} + \frac{2 \lambda}{N \gamma_0 T} \vec{\mathbf{M}}^+ \cdot \vec{\mathbf{M}}^- - \vec{\mathbf{H}}_e (\vec{\mathbf{M}}^+ + \vec{\mathbf{M}}^-) \quad [\text{III.4.3}]$$

Pour des fluctuations dans les conditions précitées :

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{M}^+)^2 \rangle &= \frac{\int (\mathbf{M}^+)^2 e^{-F/K_B T} d_3 \mathbf{M}^+ d_3 \mathbf{M}^-}{\int e^{-F/K_B T} d_3 \mathbf{M}^+ d_3 \mathbf{M}^-} \\ &= \frac{3}{4} N \gamma_0 K_B T \left[\frac{T}{T - T_N} + \frac{T}{T + \lambda + \lambda'} \right] \end{aligned} \quad [\text{III.4.4}]$$

$\langle (M^+)^2 \rangle$ augmente indéfiniment au voisinage de T_N . On peut relier cette quantité à l'intensité des corrélations entre spins d'un même sous-réseau, par la formule :

$$\langle (M^+)^2 \rangle = \frac{N}{2} (g\mu_B)^2 \sum_{R+} \gamma_{R+}^{++} \quad [\text{III.4.5}]$$

qui donne :

$$\sum_{R+} \gamma_{R+}^{++} (0) = \frac{1}{2} S (S + 1) \left[\frac{T}{T - T_N} + \frac{T}{T + \lambda + \lambda'} \right] \quad [\text{III.4.6}]$$

Ayant rétabli le lien entre fluctuations et corrélations, nous allons maintenant étudier ces dernières plus en détail (fig. 1 b). Pour $T > T_c$ et $R \gg b$, les deux courbes enveloppes de $\gamma_{L+}^{++} (0)$ et $\gamma_{R-}^{+-} (0)$ sont symétriques par rapport à l'axe horizontal. Elles ont, d'autre part, des ailes très importantes, comme le montre [III.4.6].

Ces remarques qualitatives permettent déjà de prévoir l'aspect des phénomènes observés :

- pour la diffusion en avant, ou au voisinage d'un pic de Bragg du réseau total, les deux sous-réseaux travaillent en phase et l'amplitude de diffusion due aux ailes de la fonction de corrélation voit ses termes se compenser deux à deux : il n'y a pas de diffusion critique notable au voisinage de ces directions ;
- il en va tout autrement si l'on se place dans la direction d'une raie de surstructure magnétique. Aux températures envisagées ($T > T_N$), on n'observe plus de raie de surstructure ; mais il va subsister juste au-dessus de la température de transition une *tache de diffusion critique*. En effet, dans ces directions, les deux sous-réseaux travaillent en opposition de phase et leurs effets s'ajoutent.

Le calcul de la forme des corrélations peut être fait à partir de [III.4.1] de la même façon que pour un ferromagnétique ⁽¹⁾. On trouve pour la forme asymptotique :

$$\begin{aligned} \gamma_{R+}^{++} &= \gamma_{R-}^{--} = - \gamma_{R-}^{+-} \\ &= \frac{v_0 S (S + 1)}{4 \pi r_1^2 R} e^{-\bar{k}_1 R} \end{aligned} \quad [\text{III.4.7}]$$

avec :

$$(\bar{k}_1 r_1)^2 = \frac{T - T_N}{T} \quad [\text{III.4.8}]$$

et, en désignant par b et b' les distances d'un site aux premiers et aux deuxièmes voisins :

$$r_1^2 = \frac{1}{12 T} [b^2 (T_N + \Delta) + b'^2 (T_N - \Delta)] \quad [\text{III.4.9}]$$

La section efficace (intégrée en énergie) pour une diffusion au voisinage d'une raie ($\vec{\tau}$) de surstructure, avec les conditions

$$\begin{aligned} T &> T_c \\ (\vec{K} - \vec{\tau})^2 b^2 &\ll 1 \end{aligned}$$

⁽¹⁾ La méthode la plus directe utilise la formule de l'Appendice II.

vaut :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{2}{3} N (\gamma r_0)^2 |F(\vec{K})|^2 S(S+1) \frac{1}{r_1^2 [K_1^2 + (\vec{K}^2 - \vec{\tau})^2]} \quad [\text{III.4.10}]$$

On prévoit donc, dans chaque direction de raie de surstructure, des taches qui se rétrécissent et augmentent d'intensité lorsque l'on se rapproche du point de Neel. Ces résultats se retrouveraient qualitativement vérifiés pour des structures antiferromagnétiques plus compliquées. Enfin, dans le cas où les spins des deux sous-réseaux ne sont pas de longueur égale, on peut prévoir qu'il existe une opalescence critique dans toutes les directions de

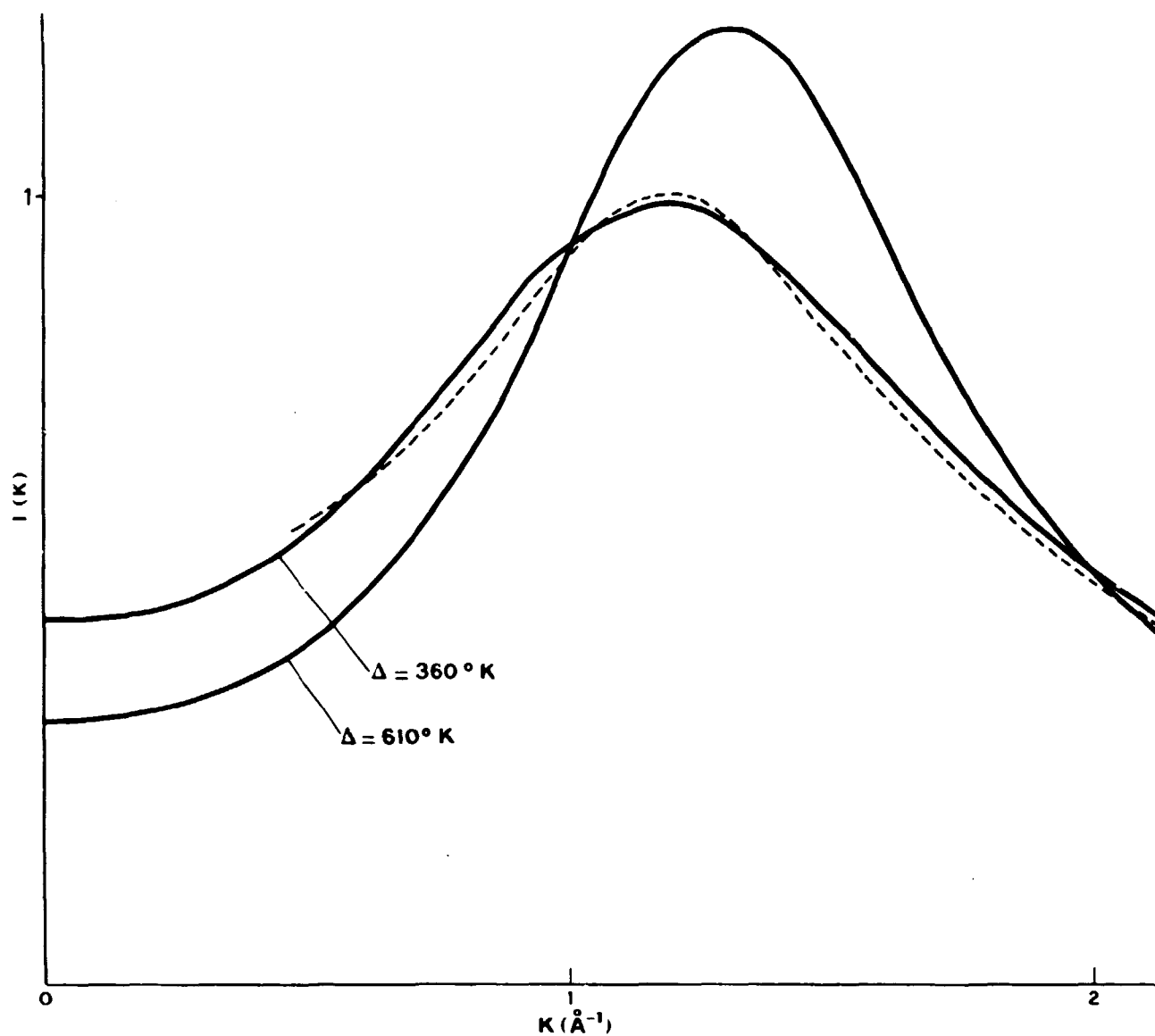


FIG. 10

Réflexions diffuses dans MnO à la température ordinaire. *En pointillé*, la courbe expérimentale de Brockhouse (communication privée). *Trail plein* = valeurs théoriques correspondant aux paramètres

$$\begin{array}{ll} T_N = 122^\circ & \Delta = 610^\circ \\ T_N = 122^\circ & \Delta = 360^\circ \end{array}$$

L'extrapolation des points expérimentaux à $K = 0$ conduit à une susceptibilité qui n'est pas compatible avec celle mesurée par les méthodes magnétiques, mais qui est compatible avec $\Delta = 360^\circ$.

Bragg, mais elle est beaucoup plus forte dans les directions où les deux sous-réseaux travaillent en opposition de phase.

Pour $T < T_c$, dans le cas simple étudié ci-dessus, on peut montrer que la raie de surstructure qui apparaît, est encore entourée d'une tache de diffusion critique ; mais ce dernier phénomène est probablement difficile à observer, vu les autres causes d'élargissement de la raie.

Ces phénomènes d'opalescence critique dans les antiferromagnétiques sont observables aussi bien sur une poudre que sur un monocristal.

On peut espérer que des mesures plus détaillées permettent de connaître la variation en température de la demi-largeur, et de vérifier, ou d'améliorer le modèle ci-dessus ; de telles mesures viennent d'être faites par Mac Reynolds et Riste sur le cas analogue de CoO (*Bull. Am. Phys. Soc.*, 15 mars 1956) ⁽¹⁾.

Il serait en outre instructif d'avoir la dépendance en énergie de la section efficace $\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega}$, qui peut être prévue par la méthode que nous exposerons en détail au chapitre suivant.

Enfin, il est important de souligner qu'une analyse très analogue à celle de ce paragraphe peut être appliquée aux alliages qui subissent une transformation ordre-désordre. La diffusion des rayons X, ou des neutrons, n'a pas d'anomalie sensible au voisinage des pics de Bragg du réseau total, lorsque l'on se rapproche de la température de transition en restant au-dessus de celle-ci. Mais, par contre, les raies de surstructure, qui ne sont pas encore présentes, sont annoncées par un système de taches que l'on pourrait appeler des *précurseurs*. L'aspect de la section efficace est analogue à celui que décrit [III.4.10]. Ici encore, nous sommes en droit de parler d'un phénomène d'opalescence critique, car l'intensité des précurseurs mesure essentiellement les fluctuations du paramètre d'ordre, et ces fluctuations deviennent infinies au point de transition.

⁽¹⁾ Le cas de CoO, qui est un antiferromagnétique à 4 sous-réseaux, est plus complexe que ceux que nous avons étudiés ici. On trouvera une étude détaillée, pour les substances de ce type, dans le *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 6, n° 1, p. 43 (1958), et une comparaison avec l'expérience dans la communication de T. Riste au Colloque international de Magnétisme (Grenoble, 1958).

CHAPITRE IV

DIFFUSION MAGNÉTIQUE CRITIQUE CINÉTIQUE DES FLUCTUATIONS

Résumé. — L'évolution dans le temps des corrélations entre spins est étudiée au moyen de l'approximation de diffusion introduite par Van Hove, qui s'applique sans restriction au domaine de la diffusion critique. Le problème est alors ramené au calcul du coefficient de diffusion de spin Λ_1 , qui régit la relaxation des fluctuations en aimantation, au voisinage du point de Curie.

On sépare dans ce coefficient un facteur « intrinsèque », lié à la fréquence microscopique des échanges de spin, et un facteur dû au freinage de la diffusion par le champ moléculaire. Ces deux quantités sont analysées séparément. On montre, en particulier, que le coefficient de diffusion s'annule au point de transition.

1) Section efficace inélastique dans l'approximation de diffusion

On a déterminé au chapitre précédent la forme des corrélations instantanées de spin $\gamma_{\mathbf{r}}(0)$ pour T voisin de T_c , en les reliant aux fluctuations d'aimantation. Nous nous intéressons maintenant à la dépendance en temps de ces corrélations $\gamma_{\mathbf{r}}(t)$. Cette étude sera faite en prenant pour exemple le cas ferromagnétique (on obtient des résultats exactement parallèles dans le cas antiferromagnétique).

Le principe, ici encore, va consister à admettre que la décroissance des $\gamma_{\mathbf{r}}(t)$ est régie par un mécanisme de diffusion. Il est d'ailleurs possible de présenter cette hypothèse un peu différemment : la quantité qui intervient directement dans la section efficace est :

$$\vec{P}(\vec{K}, t) = F(\vec{R}) \sum_{\mathbf{r}} \vec{S}_{\mathbf{r}}(t) e^{-i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad [\text{IV.1.1}]$$

Nous verrons plus loin que le domaine intéressant est celui des faibles transferts d'impulsion ; dans ces conditions, $\vec{P}(\vec{K}, t)$ est un système de trois variables quasi macroscopiques. Étudier la fonction de corrélation de \vec{P} revient à étudier les fluctuations spontanées de \vec{P} , et leur évolution dans le temps. Cette évolution est supposée la même (en moyenne) que celle que l'on obtiendrait en imposant à \vec{P} , par des contraintes extérieures, une valeur donnée au temps 0, en laissant ensuite le système retourner irréversiblement vers l'équilibre. Ce retour est décrit par l'équation (phénoménologique) de la diffusion. Si le coefficient de

diffusion est Λ_1 , on sait alors qu'une fluctuation du spin total en forme d'onde plane de vecteur d'onde \vec{K} , décroît comme $e^{-\Lambda_1 K t}$. Donc :

$$\langle \vec{P}(\vec{K}, 0) \cdot \vec{P}(\vec{K}, t) \rangle = \langle P^2(\vec{K}, 0) \rangle e^{-\Lambda_1 K t} \quad [\text{IV.1.2}]$$

et l'on a immédiatement la forme de la section efficace en revenant à [I.25], moyennant les conditions : $0 < \frac{T - T_c}{T_c} \ll 1$; $\omega \ll \omega_c$; $Kb \ll 1$.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = (\gamma r_0)^2 \frac{2}{3\pi} S(S+1) \frac{1}{r_1^2 (K_1^2 + K^2)} \frac{\Lambda_1 K^2}{\omega^2 + (\Lambda_1 K^2)^2} \quad [\text{IV.1.3}]$$

Cette méthode d'exposition a l'avantage de ne faire intervenir $\gamma_R(t)$ que par sa transformée de Fourier, qui est plus simple. (La forme explicite de $\gamma_R(t)$ est détaillée dans la référence [6], éq. 38.) Nous pouvons, dès maintenant, souligner les propriétés les plus remarquables de la diffusion (pour un polycristal par exemple).

a) La diffusion est surtout importante aux petits angles (fig. IV, 1) :

$$\begin{aligned} \theta &\sim \frac{K_1}{K_0} \\ &\cong \frac{1}{K_0 b} \sqrt{6 \frac{T - T_c}{T_c}} \quad (\text{approximation de champ moléculaire}) \end{aligned}$$

b) La diffusion est faiblement inélastique ; les transferts d'énergie sont de l'ordre de $\Lambda_1 K^2$. Ces deux remarques permettent de justifier *a posteriori* l'approximation de diffusion d'une part, et d'autre part, les formules telles que [III.2.7] pour la section efficace intégrée en énergie.

c) Dans ces conditions, la diffusion critique est facilement séparable de la diffusion parasite nucléaire, parce que très grande et variant rapidement avec la température. C'est là ce qui rend ce phénomène plus particulièrement intéressant du point de vue expérimental.

Il est également instructif d'établir une comparaison entre le phénomène que nous venons de décrire et l'opalescence critique observée avec la lumière dans les fluides. Cette dernière est présente sur un très faible intervalle de température ($1/100 T_c$), alors que la diffusion magnétique critique s'étend sur $1/10 T_c$. D'autre part, la diffusion de la lumière est moins concentrée vers l'avant. Ces deux faits résultent simplement des très grandes longueurs d'onde ($\sim 10^3$ distances interatomiques) rencontrées dans le domaine optique. Enfin, la variation relative de l'énergie du photon est très faible ($< 10^{-2}$).

Pour obtenir, à partir de [IV.1.3], des valeurs numériques, on va calculer dans les paragraphes suivants, le coefficient Λ_1 . On étendra aussi sa signification au domaine plus complexe des températures immédiatement inférieures au point de Curie.

Pour un *métal* comme le fer, on ne peut pas *a priori*, se contenter d'utiliser, comme nous l'avons fait jusqu'à maintenant, le modèle dit d'Heisenberg. On peut imaginer, en effet, que le modèle dit « collectif » conduit à des valeurs très différentes du coefficient de diffusion dans un métal. Dans (H), la « vitesse de circulation d'un spin » est $\sim \frac{Jb}{\hbar}$, et le « libre parcours » est de l'ordre de b . Dans (B), le libre parcours est comparable, mais la vitesse de circulation

des porteurs au niveau de Fermi peut être plus élevée que $\frac{Jb}{h}$ par un facteur d'ordre 10 pour des porteurs d . L'approximation centrale faite dans (B) consiste à admettre que le spin de chaque électron garde une orientation fixe au cours du mouvement de l'électron ; elle donne une limite *supérieure* au libre parcours moyen et au coefficient de diffusion, mais il s'agit probablement d'une forte surestimation.

On attend donc une relaxation plus rapide avec (B) ; mais nous verrons, qu'en fait, le principe d'exclusion abaisse la valeur de Λ_1 dans ce modèle.

Ces deux modèles ne constituent d'ailleurs que des approximations assez grossières : dans ces conditions, il suffira pour ce qui nous intéresse ici, d'utiliser les traitements statistiques les plus simples (champ moléculaire) et de ne faire qu'une étude assez sommaire des ordres de grandeur : notre intention est surtout de donner une idée physique de la cinétique des fluctuations, et en particulier de l'annulation de Λ_1 au point de Curie.

2) Cinétique des fluctuations $T \geq T_c$

Pour le calcul de Λ_1 , nous nous laisserons guider par une analogie avec la self-diffusion dans un liquide. (En effet, le comportement du système de spins et celui d'un fluide dense sont assez analogues dans la région étudiée. Pour des spins $1/2$ par exemple, une fluctuation de l'aimantation selon Oz est une fluctuation de concentration des spins $+$, etc.) Dans le cas du liquide, la variable est une concentration C en atomes « marqués » ; le nombre total d'atomes marqués est une constante du mouvement ; on peut donc écrire, en introduisant le courant en atomes marqués \vec{j} :

$$\nabla \cdot \vec{j} + \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad [\text{IV.2.1}]$$

Le coefficient de self-diffusion Λ_L a la forme :

$$\Lambda_L = a^2 \omega_0 \exp \left[- \frac{\Delta E}{K_B T} \right] \quad [\text{IV.2.2}]$$

a est le rayon de la « cage » qui entoure un atome donné, ω_0 est la fréquence de collision avec les parois de la cage. $a^2 \omega_0$ est un coefficient de diffusion intrinsèque ; l'effet des interactions est décrit par l'énergie d'activation ΔE qui figure dans le deuxième facteur.

Transposons au cas des spins ; nous aurons ici, non plus une mais trois variables, que l'on peut prendre comme les aimantations (par porteur) dans les trois directions d'espace ($\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$).

$$\mu_\alpha = g \mu_B \langle S_{R\alpha} \rangle \quad [\text{IV.2.3}]$$

Pour $\langle S_{R\alpha} \rangle \ll S$, ces variables peuvent être considérées comme indépendantes. Ici encore, on a les relations de conservation :

$$\sum_R S_{R\alpha} = \text{constante} \quad [\text{IV.2.4}]$$

En introduisant les trois densités de courant correspondantes \vec{j}_α de composantes $\gamma_{\alpha\beta}$, on obtient :

$$\nabla \cdot \vec{j}_\alpha + \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial t} = 0 \quad [\text{IV.2.5}]$$

Ici encore, nous séparerons dans Λ_1 un coefficient de diffusion intrinsèque, D . Il sera discuté plus loin. Retenons simplement qu'il est lié à la fréquence microscopique d'échange des spins dans (H), et au mouvement spatial des porteurs dans (B), et qu'il garde à toutes températures une valeur finie.

Si l'on pouvait considérer les spins comme indépendants, on aurait alors simplement :

$$\vec{j}_x = - D [\nabla \mu_x - \chi_0 \nabla H_{ex}] \quad [IV.2.6]$$

Le terme dû au champ extérieur \vec{H}_e (« drift current ») est pourvu d'un coefficient tel que l'on trouve à l'équilibre ($\vec{j}_x = 0$) une susceptibilité qui soit celle χ_0 des porteurs indépendants.

Pour introduire les interactions, il suffit de remplacer dans [IV.2.6] le champ extérieur \vec{H}_e par la somme du champ \vec{H}_e et du champ moléculaire \vec{H}_m ; celui-ci vaut :

$$H_{mx} = A \mu_x \quad [IV.2.7]$$

et il est encore possible de récrire cette relation sous la forme déjà utilisée [III.2.2] :

$$H_{mx} = \frac{\chi - \chi_0}{\chi \chi_0} \mu_x \quad [IV.2.8]$$

En reportant cette valeur dans [IV.2.6], on trouve :

$$\vec{j}_x = - D \frac{\chi_0}{\chi} \nabla \mu_x + D \chi_0 \nabla H_{ex} \quad [IV.2.9]$$

En particulier, pour un champ extérieur nul, c'est une équation du type diffusion, mais avec un coefficient modifié :

$$\begin{aligned} \Lambda_1 &= D \frac{\chi_0}{\chi} \\ &\cong D (1 - A \chi_0) \end{aligned} \quad [IV.2.10]$$

(Nous avons pris soin de présenter cette démonstration sous une forme qui s'applique, quel que soit le modèle choisi pour décrire les porteurs.) Outre l'approximation de champ moléculaire, il faut, pour passer de (IV.2.6) à (IV.2.9), admettre que le terme de « drift current » ne change pas de forme lorsque l'on passe d'un champ statique \vec{H}_e au champ \vec{H}_m , dont la valeur évolue au cours du temps. Cette hypothèse est probablement justifiée dans le domaine d'opalescence critique, où l'échelle des temps est *longue*.

En résumé, quoique la fréquence des échanges de spin, définie par D , ne varie pas brutalement avec la température, la vitesse de relaxation, elle, est réduite par un facteur $\frac{\chi_0}{\chi}$ et tend notamment vers 0 pour $T \rightarrow T_c$.

La rétrogradation d'une fluctuation d'aimantation est guidée par deux phénomènes : la tendance au désordre, qui tend à rompre les alignements locaux, et la présence du champ moléculaire (qui tend à augmenter l'alignement). Ce dernier *freine* donc la relaxation et l'annule même totalement au point de Curie. Cette annulation avait été prévue par Van Hove [6] au moyen de l'argument thermodynamique suivant : pour le phénomène irréversible de diffusion, la source d'entropie est :

$$\dot{\Sigma} = \frac{\Lambda_1}{\chi T} \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial R_{\beta}} \mu_{\alpha}^2 \quad [IV.2.11]$$

Exprimée en fonction de la variable intensive H conjuguée de μ , elle devient :

$$\overset{\circ}{\Sigma} = \frac{\Lambda_1 \gamma}{T} \sum_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial}{\partial R_\beta} H_\alpha \right)^2 \quad [\text{IV.2.12}]$$

Les fluctuations de H d'une part, et la source d'entropie $\overset{\circ}{\Sigma}$ d'autre part, doivent rester finies, même au voisinage de T_c . Le produit $\Lambda_1 \gamma$ doit donc rester fini.

Une autre présentation de ce type d'arguments a été suggérée par Herpin : le système de spins peut être traité un peu comme une solution non idéale, où la « force » au sens de la thermodynamique irréversible, est proportionnelle au gradient d'activité [25] (et non au gradient de concentration). A partir de l'expression déjà citée pour l'énergie libre, on peut voir que tous les gradients d'activité tendent vers 0 au point de Curie.

Avant d'étendre ces résultats aux températures immédiatement inférieures à T_c , nous signalerons sans détailler les calculs que la méthode précédente peut être appliquée à d'autres types de substances magnétiques.

3) Extension à $T < T_c$ pour un ferromagnétique

Pour généraliser les résultats précédents dans ce domaine, on doit faire les changements suivants :

- prendre pour variables les écarts par rapport aux valeurs moyennes thermiques dans le milieu homogène

$$\delta\mu_\alpha$$

- utiliser les susceptibilités différentielles calculées au chapitre précédent.

On obtient alors de la même façon :

$$\begin{aligned} \vec{j}_x &= \vec{j}_y = 0 \\ \vec{j}_z &= -2 D (A\chi_0 - 1) \nabla (\delta\mu_z) \end{aligned} \quad [\text{IV.3.1}]$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{1x} &= \Lambda_{1y} = 0 \\ \Lambda_{1z} &= 2 D (A\chi_0 - 1) \end{aligned} \quad [\text{IV.3.2}]$$

Ces résultats sont valables pour $\frac{T_c - T}{T_c} \ll 1$. Ils supposent, en outre (comme tous ceux que nous avons obtenus jusqu'ici), que les énergies d'anisotropie sont négligeables.

Pour des fluctuations selon la direction de l'aimantation spontanée Oz , le rapport des pentes de $\Lambda_1(T)$ en dessus et en dessous du point de Curie est $-\frac{1}{2}$. Comme pour \bar{K}_1^2 , ce résultat repose essentiellement :

- sur l'existence d'une relation linéaire entre aimantation et champ moléculaire ;
- sur la forme parabolique de la relation entre température et aimantation spontanée au voisinage inférieur de la température de transition.

A partir de ces résultats, nous indiquerons la forme des sections efficaces de diffusion inélastique, pour :

$$\frac{T_c - T}{T_c} \ll 1 \quad \omega \ll \omega_c$$

dans les deux cas déjà envisagés à propos des sections efficaces intégrées en énergie :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{3} \left(\gamma \frac{r_0}{r_L} \right)^2 \left[\frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 \psi \Lambda_{1z} K^2}{(K_{1z}^2 + K^2) [\omega^2 + (\Lambda_{1z} K^2)^2]} + \frac{1 + \cos^2 \psi}{K^2} \delta(\omega) \right] \quad [\text{IV.3.3}]$$

(aimantation perpendiculaire au faisceau incident)

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega} = 2 \left(\gamma \frac{r_0}{3 r_1} \right)^2 \left[\frac{\Lambda_{1z} K^2}{\pi (K_{1z}^2 + K^2) [\omega^2 + (\Lambda_{1z} K^2)^2]} + \frac{2}{K^2} \delta(\omega) \right] \quad [\text{IV.3.4}]$$

(aimantation orientée au hasard)

4) Évaluations du coefficient de diffusion intrinsèque D

A) *Modèle d'Heisenberg*. — Lorsque le cristal est formé d'ions à spin rigide, c'est le mécanisme d'échange qui assure seul la diffusion. Tant que l'aimantation spontanée reste très inférieure à sa valeur maxima ($0,9 T_c < T < \infty$), les phénomènes de propagation cohérente sont négligeables, et l'on peut admettre que le coefficient D : a) varie peu avec la température ; b) reste de l'ordre de grandeur de $\Lambda_1 (T = \infty)$ (ceci ne serait plus vrai aux basses températures, où la relaxation des fluctuations en aimantation est assurée par les ondes de spin, dont le libre parcours moyen varie comme $T^{-7/2}$ [26]).

Pour un cristal cubique, où les énergies d'anisotropie, etc., sont négligeables, et où chaque ion magnétique n'interagit qu'avec z voisins équivalents, dont il est séparé par une distance b , on aura donc en ordre de grandeur (extrapolant à un réseau quelconque les résultats obtenus au chapitre II pour un réseau cubique simple) :

$$D = \frac{1}{4} b^2 \frac{K_b T_c}{\hbar} [zS(S+1)]^{-1/2} \quad [\text{IV.4.1}]$$

Eu égard aux approximations faites, le coefficient numérique qui figure dans cette formule est très incertain.

B) Donnons maintenant une estimation de D dans l'approximation des bandes, en admettant qu'un seul type d'électrons (d) participe à la diffusion. D vaut alors (en admettant une symétrie sphérique) :

$$D = \frac{1}{3} \langle v^2 \tau \rangle E_F \quad [\text{IV.4.2}]$$

v : vitesse au niveau de Fermi

Les collisions qui sont responsables de l'existence du temps de relaxation τ sont essentiellement de deux types :

1. Collisions avec le réseau. Jones a donné pour les métaux de transition des arguments qualitatifs [27] qui permettent de comparer les temps de relaxation des électrons d et s (ce

dernier étant connu par les mesures de résistivité). Pour le domaine de température auquel nous sommes intéressés, il semble qu'ils soient tous deux assez correctement représentés

par $\tau \sim \frac{\hbar}{K_B T}$.

2. Collisions entre électrons : du fait des termes non diagonaux de l'énergie électrostatique (Coulomb et échange) dans la représentation en déterminants de Slater où les composantes des spins sont diagonales, on a ici aussi un libre parcours moyen fini. Le calcul correspondant peut être fait simplement [27] [28] pour une structure de bandes à symétrie sphérique. Le résultat essentiel est le suivant : du fait du principe d'exclusion qui restreint énormément le domaine des états finaux possibles, le nombre des collisions est extrêmement réduit pour un gaz dégénéré (facteur de réduction de l'ordre de $\left(\frac{K_B T}{E_F}\right)^2$ E_F niveau de Fermi).

Dans l'approximation des bandes, sous sa forme la plus simple, on doit donc admettre que le temps de relaxation est contrôlé uniquement par les collisions avec le réseau, et prendre pour D la valeur (approchée) qui correspond à $\tau \cong \frac{\hbar}{K_B T}$.

Remarque. — En dessous de T_c , du fait de l'écart entre les niveaux de Fermi des deux demi-bandes de spin $+$ et $-$, il y a deux coefficients D_+ et D_- . Dès qu'ils sont notablement différents, il s'établit pour la diffusion un régime ambipolaire complexe. Toutefois, ceci ne joue pas sur la pente de $\Lambda_1(T)$ au voisinage inférieur de T_c .

5) Comparaisons pour un métal (fer. $T > T_c$)

A) *Le modèle de Heisenberg*, avec les approximations :

- premiers voisins seuls en interaction ;
- champ moléculaire ;
- $D = \Lambda_1(T = \infty)$

prévoit pour Λ_1 la valeur :

$$\Lambda_1 = \frac{1}{4} b^2 \frac{K_B T_c}{\hbar} [ZS(S+1)]^{-1/2} \frac{T - T_c}{T} \quad [\text{IV.5.1}]$$

Dans le fer (cubique centré, maille de côté a) :

$$\begin{aligned} b &= a \sqrt{3/2} \\ Z &= 8 \\ S &= 1 \\ \Lambda_1 &\cong 10^{-2} \frac{T - T_c}{T_c} \quad (\text{cgs}) \end{aligned}$$

B) *L'approximation des bandes* fait intervenir le facteur $\frac{\chi_0}{\chi}$ que nous allons estimer pour un gaz quasi dégénéré. On a :

$$\chi_0/\chi = 1 - A\chi_0 \quad [\text{IV.5.2}]$$

$$= 1 - \frac{\chi_0}{\chi_0(T_c)} \quad [\text{IV.5.3}]$$

où l'on a supposé A indépendant de la température. La susceptibilité en l'absence d'interactions vaut [29] :

$$\chi_0 = N\mu_B^2 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} (K_B T)^2 \frac{N'^2 - NN''}{N^2} \right] \quad [\text{IV.5.4}]$$

$N(E)$: densité de niveaux, prise ici au niveau de Fermi. Au voisinage du point de Curie :

$$1 - \frac{\chi_0}{\chi_0(T_c)} = \frac{\pi^2}{6} \frac{T - T_c}{T_c} \frac{N'^2 - NN''}{N^2} (K_B T_c)^2 \quad [\text{IV.5.5}]$$

Une évaluation directe à partir de [IV.4.2] et [IV.5.5] serait intéressante si l'on connaissait en détail la structure de bandes du fer au voisinage du niveau de Fermi, dans le domaine paramagnétique. Pratiquement, elle est inutilisable avec le peu de renseignements dont on dispose actuellement (les mesures de chaleur spécifique [30], faites à basse température, donnent des informations sur le voisinage du niveau de Fermi ferromagnétique seul). L'état des travaux théoriques [31] d'autre part, n'est pas très satisfaisant ; enfin, la quantité $N'^2 - NN''$ fait intervenir la dérivée seconde de la densité de niveaux : elle est encore beaucoup plus incertaine que $N(E)$. Il est donc préférable d'éviter le calcul précédent en utilisant la valeur expérimentale de la susceptibilité χ au-dessus du point de Curie :

$$\chi = \alpha \frac{\mu_B^2}{K_B (T - T_c)} \quad [\text{IV.5.6}]$$

(pour le fer $\alpha \sim 8/3$).

On a alors, à une très bonne approximation :

$$\frac{\chi_0}{\chi} = \alpha^{-1} N(E_F) K_B T_c \frac{T - T_c}{T_c} \quad [\text{IV.5.7}]$$

Ceci relie incidemment α à la densité de niveaux :

$$\alpha = \frac{6}{\pi^2} \frac{N^3}{N'^2 - NN''} \cdot \frac{1}{K_B T_c} \quad [\text{IV.5.8}]$$

On doit souligner toutefois que [IV.5.5] et [IV.5.8] supposent un coefficient de champ moléculaire indépendant de la température. Au contraire, cette hypothèse n'est pas nécessaire pour obtenir [IV.5.7].

On déduit de [IV.5.7] la valeur du coefficient de diffusion en présence des interactions :

$$\Lambda_1 = \frac{1}{3} \langle v^2 \tau \rangle_{E_F} N(E_F) \alpha^{-1} K_B T_c \frac{T - T_c}{T_c} \quad [\text{IV.5.9}]$$

La quantité $\frac{1}{3} v^2 \tau N(E_F)$ a une forme familière dans le calcul des mobilités électriques.

Pour la déterminer, on pourra utiliser ici (avec une erreur bien moindre que dans [IV.5.5]), l'approximation de bande parabolique (masse effective m_x).

La formule finale est :

$$\Lambda_1 = \frac{\tau}{\alpha m_d} K_B T_c \frac{T - T_c}{T_c} \quad [\text{IV.5.10}]$$

En prenant : $\tau = \frac{h}{K_B T_c}$

$$\Lambda_1 = \alpha^{-1} \frac{h}{m_d} \frac{T - T_c}{T_c} \quad [\text{IV.5.11}]$$

Pour :

$$\alpha \cong 8/3, \quad m_d = 10 m_e$$

On trouve :

$$\Lambda_1 \cong 0,05 \frac{T - T_c}{T_c} \quad (\text{cgs}) \quad [\text{IV.5.12}]$$

$$\frac{T - T_c}{T_c} \ll 1$$

Remarques relatives à cette estimation : les hypothèses sont :

- gaz de porteurs d quasi dégénéré pour $T \sim T_c$;
- électrons s ne participant pas à la relaxation. Si ceci était incorrect, on pourrait obtenir une borne supérieure de Λ_1 en remplaçant dans (IV.5.10) m_d par la masse effective des électrons s , qui est de l'ordre de m_e .

Des premières expériences, faites sur le fer ⁽¹⁾, on peut seulement conclure que les transferts d'énergie sont très *faibles* : la valeur de Λ_1 prévue par l'approximation des bandes est *trop forte*. Ceci est assez naturel dans le cas du fer, pour lequel un modèle ionique du magnétisme est actuellement en faveur. Mais nous sommes conduits à penser que cette conclusion est, en fait, plus générale : l'approximation élémentaire des bandes (traitement au premier ordre des interactions de Coulomb), quoique efficace pour la description de certaines propriétés magnétiques *globales*, notamment dans le nickel et ses alliages, est tout à fait inadaptée au calcul des corrélations de spin et des propriétés de transport de l'aimantation. L'effet de diffusion calculé par cette approximation devrait d'ailleurs se retrouver dans le domaine des ondes de spin : il conduirait à un fort amortissement de ces ondes, et comme l'a remarqué J. Kaplan, à un profil anormal de la raie de résonance ferromagnétique, qui n'est pas observé.

⁽¹⁾ M. GALULA-ERICSON et B. JACROT, *Colloque international de Magnétisme*, Grenoble (1958), M. GALULA-ERICSON, Thèse Paris, 1958.

CHAPITRE V

EXCITATIONS COLLECTIVES DE SPIN DANS LES MÉTAUX FERROMAGNÉTIQUES

I. — Résumé

L'existence d'excitations collectives (ondes de spin) dans un cristal ferromagnétique a été montrée par F. Bloch [32] dans l'approximation des liaisons fortes, et par J. C. Slater [33] dans l'approximation des bandes.

On montre ici l'existence des ondes de spin par une méthode variationnelle qui ne fait pas appel à un modèle particulier. Toutes les informations nécessaires au calcul sont contenues dans la densité locale d'électrons magnétiques, qui peut être déterminée en principe par des mesures de diffraction élastique des neutrons.

On montre que la torsion de l'aimantation prend place surtout dans les régions de faible densité magnétique, entre atomes voisins. La masse effective calculée pour les ondes de spin est très sensible au comportement de ces régions de faible densité, et les comparaisons numériques sont, de ce fait, incertaines.

II. — Choix d'une forme de fonction d'onde

A) Hypothèses physiques de base

Étant donné un métal ferromagnétique dans son état fondamental, nous divisons les électrons qu'il contient en deux classes :

- a) Électrons appariés ;
- b) Électrons non appariés, ou « porteurs » du magnétisme.

On *admettra* que l'action des électrons appariés sur les porteurs est correctement décrite au moyen d'un potentiel local indépendant des vitesses et des spins (de forme par ailleurs quelconque). On peut, moyennant ces hypothèses, séparer la fonction d'onde des porteurs et leur attribuer un hamiltonien indépendant du temps, qui comporte :

- 1) Leur énergie cinétique $\frac{1}{2m} \sum_p \mathbf{P}_p^2$

(m = masse vraie de l'électron)

- 2) Le potentiel périodique dû aux noyaux et aux électrons appariés $\sum_p V_1(\vec{R}_p)$;

3) L'interaction entre porteurs $\sum_{pq} V_2(\vec{R}_p, \vec{R}_q)$ n'a pas nécessairement la forme de Coulomb $\frac{e^2}{|\vec{R}_p - \vec{R}_q|}$, car les couches profondes produisent un effet d'écran.

Dans la suite, nous n'aurons pas besoin de la forme exacte de V_1 et de V_2 . Nous tirerons de la fonction d'onde du niveau fondamental toutes les informations nécessaires au calcul.

B) Construction de la fonction d'onde d'une excitation de spin

Soit :

$$\psi_0 = \varphi_0(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N) |S_1 S_z\rangle$$

la fonction qui décrit l'état fondamental des porteurs (l'hamiltonien ayant la forme approchée citée ci-dessus). $\varphi_0(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N)$ représente la partie spatiale de cette fonction d'onde, qui est une fonction réelle, définie dans un espace à $3N$ dimensions. S est le nombre quantique de spin du système total, ici égal à $\frac{N}{2}$ est pris égal à $-S$ par convention.

Les descriptions existantes de l'onde de spin la font apparaître sous deux aspects physiques complémentaires :

- a) Mouvement d'un spin retourné, qui « s'échange » avec ses voisins ;
 - b) Rotation d'ensemble de l'aimantation, d'angle variant légèrement avec l'emplacement.
- Comme l'a souligné Dyson [26], cette deuxième image est préférable aux grandes longueurs d'onde.

Pour décrire (a), une première approximation consiste à prendre pour la fonction d'onde de l'excitation :

$$f(\vec{R}_p) S_p^+ |S_1 - S\rangle$$

où $f(\vec{R})$ est une fonction dans l'espace à trois dimensions destinée à décrire le mouvement du porteur retourné (p). Toutefois, on doit tenir compte des corrélations de position entre le porteur envisagé et ses voisins, et également de celles qui subsistent entre porteurs non retournés (ces dernières n'étant pratiquement pas modifiées par rapport à ce qu'elles sont dans l'état fondamental). Feynman [34], à propos d'un problème assez différent, a indiqué comment y parvenir : il suffit de multiplier $f(\vec{R}_p)$ par $\varphi_0(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N)$. Sans revenir sur les arguments donnés par Feynman, nous insisterons seulement sur la nature de l'hypothèse physique sous-jacente dans le cas qui nous intéresse : on sait que les corrélations d'un porteur avec ses voisins sont surtout électrostatiques, comme ont montré Bohm et Pines [35] pour le cas des électrons libres ; elles sont donc presque les mêmes lorsque l'électron (p) a son spin retourné que dans l'état de base, et représentées correctement par φ_0 . Pour des électrons en présence d'un potentiel périodique, l'étude déjà citée de Slater [33] conduit à la même conclusion.

Pour que la fonction d'onde obtenue soit correcte, elle doit avoir les mêmes caractères de symétrie que ψ_0 . On y parvient en prenant :

$$\psi = \sum_p \varphi_0(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N) S_p^+ f(\vec{R}_p) |S, -S\rangle \quad [\text{V.2.1}]$$

Pour décrire (b), Herring et Kittel ont proposé la forme [36] :

$$\psi_{\mathbf{K}}^1 = \sum_p e^{i\vec{\mathbf{K}} \cdot \vec{\mathbf{R}}_p} S_p^+ \psi_0 \quad [\text{V.2.2}]$$

qui est un cas particulier de [V.2.1] ; pour $\vec{\mathbf{K}} = 0$ en particulier, on obtient $\sum_p S_p^+ \psi_0$ qui est dégénérée avec ψ_0 (rotation simple des spins). Ceci distingue les excitations que nous étudions des oscillations de plasma, dont la fonction d'onde a, aux grandes longueurs d'onde, une structure assez analogue [35] :

$$\psi_{\mathbf{K}}^p = \sum_p e^{i\vec{\mathbf{K}} \cdot \vec{\mathbf{R}}_p} \psi_0^p \quad [\text{V.2.3}]$$

Dans ce cas, l'énergie tend vers une valeur finie (plusieurs eV aux densités usuelles) pour $\mathbf{K} \rightarrow 0$. Ici, au contraire, il suffit de très peu d'énergie pour produire la faible torsion de l'aimantation qui correspond à une excitation de grande longueur d'onde. On connaît d'ailleurs un autre type de système physique où une fonction du type [V.2.3] décrit correctement les excitations de basse énergie pour $|\vec{\mathbf{K}}|$ petit : c'est le cas des phonons de l'hélium II. On sait, sur cet exemple, que lorsque $|\vec{\mathbf{K}}|^{-1}$ devient comparable à la distance interatomique (rotons), la forme [V.11.3] doit être améliorée par l'introduction d'un champ de vitesses autour de la particule [34], [37]. De telles limitations se retrouvent pour l'onde de spin, et nous y reviendrons au § V. Mais (contrairement au cas de He II), elles ne jouent pas un rôle physique important, car, aux températures qui nous intéressent $\frac{T}{T_c} < \frac{1}{3}$, les excitations d'assez grandes longueurs d'onde sont seules présentes.

Puisque [V.2.2] est un cas particulier de [V.2.1], c'est la forme [V.2.1] que nous utiliserons dans la suite : comme nous le verrons, cette extension par rapport à la forme de Herring et Kittel permet d'abaisser considérablement les énergies calculées par le principe variationnel.

C) Application du principe de variation sur l'énergie

Écrivons explicitement l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_p \nabla_p^2 + \sum_p V_1(\vec{\mathbf{R}}_p) + \frac{1}{2} \sum_{pq} V_2(\vec{\mathbf{R}}_p, \vec{\mathbf{R}}_q) \quad [\text{V.2.4}]$$

Faisons-le agir sur la fonction d'onde [V.2.1] :

$$\mathcal{H}\psi = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_p (\varphi_0 \nabla_p^2 f(\vec{\mathbf{R}}_p) + 2 \nabla_p \varphi_0 \nabla f(\vec{\mathbf{R}}_p)) S_p^+ |S, -S\rangle + \mathcal{H}\psi_0 \quad [\text{V.2.5}]$$

En prenant le niveau fondamental comme origine des énergies, on peut poser :

$$\mathcal{H}\psi_0 = 0 \quad [\text{V.2.6}]$$

La valeur moyenne de l'énergie dans la configuration excitée que nous étudions vaut :

$$E = \frac{(\psi H \psi)}{(\psi \psi)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\sum_{pq} \langle S, -S | S_p^- S_q^+ | S, -S \rangle \int \varphi_0 f^*(\vec{R}_p) (\varphi_0 \nabla^2 f(\vec{R}_q) + 2 \nabla_q \varphi_0 \nabla_q f(\vec{R}_q)) d^3R_1 \dots d^3R_N}{\sum_{pq} \langle S, -S | S_p^- S_q^+ | S, -S \rangle \int f^*(\vec{R}_p) f(\vec{R}_q) \varphi_0^2 d^3R_1 \dots d^3R_N} \quad [V.2.7]$$

Les porteurs étant de spin $\frac{1}{2}$, et tous alignés dans l'état de base, on a la relation :

$$\langle S, -S | S_p^- S_q^+ | S, -S \rangle = \delta_{pq} \quad [V.2.8]$$

En regroupant les termes, on obtient :

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\sum_p \int f^*(\vec{R}_p) \nabla_p (\varphi_0^2 \nabla f(\vec{R}_p)) d\vec{R} \dots d\vec{R}_N}{\sum_p \int f^*(\vec{R}_p) f(\vec{R}_p) \varphi_0^2 (\vec{r}_1 - \vec{r}_N) d^3R_1 \dots d^3R_N} \quad [V.2.9]$$

Introduisons la densité locale des porteurs :

$$A(\vec{R}) = \sum_p \int d^3R_1 \dots d^3R_{p-1} d^3R_{p+1} \dots d^3R_N \varphi_0^2(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N) \quad [V.2.10]$$

L'énergie prend la forme :

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\int f^*(\vec{R}) \nabla (A(\vec{R}) \nabla f(\vec{R})) d^3R}{\int |f(\vec{R})|^2 A(\vec{R}) d^3R} \quad [V.2.11]$$

$$= +\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\int A(\vec{R}) \nabla f(\vec{R}) \nabla f^*(\vec{R}) d^3R}{\int A(\vec{R}) f(\vec{R}) f^*(\vec{R}) d^3R} \quad [V.2.12]$$

La forme de $f(\vec{R})$ qui minimise E se déduit de [V.2.12] ; elle satisfait à l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla (A(\vec{R}) \nabla f(\vec{R})) = E A(\vec{R}) f(\vec{R}) \quad [V.2.13]$$

L'étude des niveaux à une excitation de spin d'un système de N particules est ainsi ramenée à la solution d'une équation différentielle linéaire du second ordre dans un espace tridimensionnel. C'est de là que vient l'efficacité de ce type de méthode, introduit par Feynman [34] pour l'hélium II. Ici, toutefois, l'équation fait intervenir un noyau $A(r)$, et ses solutions sont moins simples ; en particulier, elles diffèrent fortement des ondes planes de Herring et Kittel [36], comme nous allons le voir. [V.3.13] a été obtenu indépendamment par Yoshida ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Communication privée du Pr R. Kuro.

III. — Propriétés de la solution et calcul du spectre

A) Forme des solutions

La densité de porteurs $A(\vec{R})$ a la périodicité du réseau cristallin. Les opérateurs linéaires qui figurent aux deux membres de [V.2.13] commutent avec les opérations de translation du réseau. Par le choix de conditions aux limites périodiques, les solutions peuvent donc être classées comme fonctions propres de ces opérateurs de translation ; elles ont la forme :

$$f_{\vec{K}}(\vec{R}) = v_{\vec{K}}(\vec{R}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \quad [\text{V.3.1}]$$

$v_{\vec{K}}(\vec{R})$ a la périodicité du réseau. Dans tout ce qui suit, nous nous limiterons à l'étude des \vec{K} contenus à l'intérieur de la première zone de Brillouin.

Pour un \vec{K} donné, la fonction d'onde qui décrit le niveau à une excitation du système de N électrons, s'écrit :

$$\psi_{\vec{K}}(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N) = \sum_p v_{\vec{K}}(\vec{R}_p) e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_p} \varphi_0(\vec{R}_1 \dots \vec{R}_N) S_p^+ |S_1 - S\rangle \quad [\text{V.3.2}]$$

B) Propriétés des fonctions $\psi_{\vec{K}}$ et $f_{\vec{K}}$

1) $\psi_{\vec{K}}$ et $\psi_{\vec{L}}$ sont orthogonales pour $\vec{K} \neq \vec{L}$ (\vec{K} et \vec{L} supposés tous deux intérieurs à la première zone).

En effet :

$$\begin{aligned} (\psi_{\vec{K}} \psi_{\vec{L}}) &= \sum_p \int d^3R_1 \dots d^3R_N v_{\vec{K}}^*(\vec{R}_p) v_{\vec{L}}(\vec{R}_q) e^{i(\vec{L} \cdot \vec{R}_q - \vec{K} \cdot \vec{R}_p)} \varphi_0^2 \langle S_1 - S | S_p^- S_q^+ | S_1 - S \rangle \\ &= \sum_p \int d^3R_1 \dots d^3R_N v_{\vec{K}}^*(\vec{R}_p) v_{\vec{L}}(\vec{R}_p) e^{i(\vec{L} - \vec{K}) \cdot \vec{R}_p} \varphi_0^2 \end{aligned} \quad [\text{V.3.3}]$$

$$= \int A(\vec{r}) v_{\vec{K}}^*(\vec{R}) v_{\vec{L}}(\vec{R}) e^{i(\vec{L} - \vec{K}) \cdot \vec{R}} d^3R \quad [\text{V.3.4}]$$

La fonction $A(\vec{R}) v_{\vec{K}}^*(\vec{R}) v_{\vec{L}}(\vec{R})$ est périodique, et l'intégrale [V.3.4] est nulle (sauf pour $\vec{K} = \vec{L} + \vec{\tau}$ où $\vec{\tau}$ est un vecteur du réseau réciproque).

Ce résultat justifie l'emploi du principe variationnel : les fonctions d'essai relatives aux différents niveaux sont bien orthogonales entre elles.

2) Les différentes fonctions $\psi_{\vec{K}}$ ($\vec{K} = 0$ étant exclu) appartiennent à la même multiplicité de spin.

3) L'aspect général du spectre est analogue à celui d'une bande de niveaux électroniques. En particulier, pour $|\vec{K}| \rightarrow 0$, $\frac{E_{\vec{K}}}{K^2}$ est fini (ou nul). Il suffit pour le voir de prendre pour fonction d'essai dans [V.2.12] une onde plane.

Pour les cristaux cubiques auxquels nous nous limiterons dans la suite, on pourra poser :

$$E_{\vec{K}} = \frac{\hbar^2}{2m^*} K^2 \quad [\text{V.3.5}]$$

Cette notation n'étant pas courante pour l'onde de spin, il peut être utile de citer le lien entre m^* et l'intégrale d'échange que l'on fait intervenir dans l'approximation utilisée par Heisenberg ; elle est définie par l'emploi de l'hamiltonien approché :

$$\mathcal{H}_H = - \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \vec{S}_{\mathbf{R}} \vec{S}_{\mathbf{R}'} J_{\mathbf{R}-\mathbf{R}'} \quad [\text{V.3.6}]$$

où les \mathbf{R} , \mathbf{R}' sont les positions des atomes magnétiques. Un traitement classique donne alors pour un cristal à un atome par maille [32] :

$$E_{\mathbf{k}} = 2 S \sum_{\mathbf{K}} J_{\mathbf{K}} (1 - \cos \vec{\mathbf{K}} \vec{\mathbf{R}}) \quad [\text{V.3.7}]$$

Pour un cristal cubique avec interactions entre premiers voisins, la distance entre voisins étant b , on peut remplacer [V.3.7] au voisinage de $|\mathbf{K}| = 0$ par la forme :

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{1}{3} z S J K^2 b^2 \quad [\text{V.3.8}]$$

La correspondance cherchée est donc :

$$J = \frac{3}{2 z S} \frac{\hbar^2}{m^* b^2} \quad [\text{V.3.9}]$$

D) Pour le calcul de m^* , auquel nous nous intéresserons uniquement dans la suite, la fonction $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ peut être prise de module constant.

Posons en effet :

$$f_{\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{R}}) = Q_{\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{R}}) e^{i \Phi_{\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{R}})} \quad [\text{V.3.10}]$$

(Q et Φ sont réelles).

L'énergie déduite du principe variationnel est :

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2 m} \frac{\int A(\vec{\mathbf{R}}) d^3 \mathbf{R} (|\nabla Q_{\mathbf{k}}|^2 + |Q_{\mathbf{k}}|^2 |\nabla \Phi|^2)}{\int A(\vec{\mathbf{R}}) d^3 \mathbf{R} Q_{\mathbf{k}}^2} \quad [\text{V.3.11}]$$

On sait que pour $\mathbf{K} = 0$, $E_{\mathbf{k}} = 0$ (rotation simple du spin total), et que pour $\mathbf{K} \rightarrow 0$, en chaque point $\vec{\mathbf{R}}$, $|\nabla Q|$ est proportionnel à K^{α} avec $\alpha \geq 1$ (sinon, dans un domaine fini de l'espace des $\vec{\mathbf{R}}$, $|\nabla R|$ serait proportionnel à $K^{2\alpha}$ et $\frac{E}{K^2}$, proportionnel à $K^{2(\alpha-1)}$, tendrait vers l'infini pour $\mathbf{K} \rightarrow 0$).

On peut donc écrire, en négligeant seulement des termes d'ordre supérieur en $|\mathbf{K}|$:

$$\left[E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2 m} \frac{\int A |\nabla \Phi_{\mathbf{k}}|^2 d^3 \mathbf{R}}{\int A d^3 \mathbf{R}} + \frac{\int A |\nabla Q_{\mathbf{k}}|^2 d^3 \mathbf{R}}{\int A d^3 \mathbf{R}} \right] \quad [\text{V.3.12}]$$

et l'on voit que $E_{\mathbf{k}}$ est minima pour $|\nabla Q| \equiv 0$. Aux grandes longueurs d'onde, on posera donc :

$$f_{\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{R}}) = e^{i \Phi_{\mathbf{k}}(\vec{\mathbf{R}})} \quad [\text{V.3.13}]$$

petit domaine entourant chaque ion : si ces petits domaines ne sont pas en contact les uns avec les autres, il est possible de prendre comme fonction d'essai :

$$\begin{aligned} f(\vec{R}) &= \text{constante à l'intérieur de chaque domaine} \\ &= e^{i\varphi(\vec{R})} \text{ à l'extérieur} \end{aligned}$$

$\varphi(\vec{R})$ peut toujours être ajusté pour satisfaire aux conditions aux bornes. Dans ces conditions, [V.2.12] montre que $E_{\vec{k}} = 0$. Ce résultat est normal, puisque l'hypothèse faite sur $A(\vec{R})$ interdit tout échange entre sites voisins. Dans la pratique, $A(\vec{R})$ ne s'annule pas, mais décroît très rapidement quand on s'écarte des ions magnétiques. L'aspect des lignes équiphasées au voisinage d'un tel ion est représenté sur la figure 11 ; les lignes sont d'autant plus resserrées que $A(\vec{R})$ est petit.

C) Méthode pratique pour le calcul de la masse effective

On ne peut pas utiliser une méthode de perturbation à partir d'ondes planes, car la série correspondante converge très mal pour les densités très localisées rencontrées en pratique. Ici encore, les techniques variationnelles sont préférables. Écrivons [V.2.13] sous la forme :

$$\begin{aligned} Hf &= ENf \\ H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 (A \nabla^2) \\ N &= A(\vec{R}) \end{aligned} \quad [V.3.16]$$

H et N sont des opérateurs hermitiques agissant sur l'espace des fonctions tridimensionnelles avec conditions périodiques aux limites du cristal. Pour étudier leurs éléments de matrice dans une base d'ondes planes, posons :

$$F(\vec{\tau}) = \int A(\vec{R}) e^{i\vec{\tau}\cdot\vec{R}} d^3R \quad [V.3.17]$$

$F(\vec{\tau})$ n'est non nul que lorsque $\vec{\tau}$ est un vecteur du réseau réciproque (dans ces conditions, il nous arrivera de représenter $\vec{\tau}$ par les indices cristallographiques correspondants, en écrivant par exemple $F(001)$). L'équation [V.3.16] étant linéaire en A , il est toujours possible de prendre, par convention :

$$F(0) = 1 \quad [V.3.18]$$

On obtient alors les éléments de matrice :

$$\begin{aligned} (e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} | H | e^{i(\vec{k}+\vec{\tau})\cdot\vec{R}}) &= +\frac{\hbar^2}{2m} \vec{k} \cdot (\vec{k} + \vec{\tau}) F(\vec{\tau}) \\ (e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} | N | e^{i(\vec{k}+\vec{\tau})\cdot\vec{R}}) &= F(\vec{\tau}) \end{aligned} \quad [V.3.19]$$

Le principe de l'approximation à utiliser pour déterminer les quantités $E_{\vec{k}}$ est alors le suivant : on sait que les $F(\vec{\tau})$ décroissent quand la longueur de $\vec{\tau}$ augmente. Une fonction $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ n'a d'éléments de matrice appréciables avec $e^{i(\vec{k}+\vec{\tau})\cdot\vec{R}}$ que si l'extrémité de $\vec{\tau}$ est voisine de 0

dans le réseau réciproque. On prendra donc comme fonction d'essai $f_{\vec{k}}(\vec{R})$ une combinaison linéaire, de coefficients quelconques *a priori*, de $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ et des $e^{i(\vec{k}+\vec{\tau})\cdot\vec{R}}$ qui satisfont à la condition citée. Pour déterminer les coefficients, on doit former une équation séculaire d'ordre $Z' + 1$ (où Z' est le nombre de premiers voisins d'un site donné dans le réseau réciproque). En fait (comme pour le calcul de la vitesse du son dans les spectres acoustiques), cette équation se simplifie toujours, puisque l'on s'intéresse seulement aux racines qui tendent vers 0 avec K .

En outre, pour des cristaux cubiques, on peut choisir \vec{K} selon une direction cristallographique simple, et utiliser au maximum des considérations de symétrie et de parité. On trouve alors qu'il suffit d'hybrider deux fonctions $f_{\vec{k}_A}$ et $f_{\vec{k}_B}$.

$$\begin{aligned} f_{\vec{k}_A} &= e^{i\vec{k}_A \cdot \vec{r}} \\ f_{\vec{k}_B} &= e^{i\vec{k}_B \cdot \vec{r}} (e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{001}} - e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{00\bar{1}}}) \end{aligned} \quad \text{(pour un cubique simple)}$$

$$= e^{i\vec{k}_B \cdot \vec{r}} [e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{011}} + e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{101}} + e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{0\bar{1}1}} + e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{1\bar{1}1}} - e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{01\bar{1}}} - e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{10\bar{1}}} - e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{0\bar{1}\bar{1}}} - e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{1\bar{1}\bar{1}}}] \quad \text{(cristal cubique centré)}$$

$$= e^{i\vec{k}_B \cdot \vec{r}} [e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{111}} + e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}} + e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{1\bar{1}1}} + e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{\bar{1}1\bar{1}}} - e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{1\bar{1}\bar{1}}} - e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{\bar{1}11}} - e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{11\bar{1}}} - e^{i\vec{R} \cdot \vec{\tau}_{\bar{1}\bar{1}1}}] \quad \text{(cristal cubique face centrée)} \quad [\text{V.3.20}]$$

L'équation séculaire s'écrit :

$$(E_{AA} - H_{AA})(E_{BB} - H_{BB}) = |H_{AB} - E_{AB}|^2 \quad [\text{V.3.21}]$$

Pour la solution qui nous intéresse, on vérifie facilement que :

$$E_{AA} = H_{AA} - \frac{|H_{AB}|^2}{H_{BB}} \quad [\text{V.3.22}]$$

les termes négligés étant au minimum d'ordre K^3 .

En utilisant [III.22], [III.20] et [III.19], on trouve :

$$1 - \frac{m}{m^*} = \begin{cases} \frac{2 |F(001)|^2}{1 + F(002)} & \text{(cubique simple)} \\ \frac{4 |F(011)|^2}{1 + F(011) + F(112) + F(022)} & \text{(cubique centré)} \\ \frac{8 |F(111)|^2}{3 + F(200) + F(220) + 3 F(222)} & \text{(cubique f. centrée)} \end{cases} \quad [\text{V.3.23}]$$

On vérifie en particulier sur [III.23] une remarque déjà faite : si les densités $A(\vec{r})$ deviennent très localisées autour des ions, chacun des $F(\tau)$ tend vers 1 et $m^* \rightarrow \infty$.

La diffraction magnétique élastique des neutrons à basse température permet de déterminer les $F(\tau)$ [19]. (Pour les réseaux envisagés, tous les F sont réels.) On peut espérer en déduire $\frac{m^*}{m}$. En fait, comme nous l'avons vu plus haut, le spectre est très sensible au comportement de la densité $A(\vec{r})$ au bord du polyèdre atomique : cette densité est faible, donc mal connue.

Avec la valeur expérimentale du facteur de forme pour le fer ⁽¹⁾, on trouve par [V.3.23]:

$$\frac{m^*}{m} \simeq 4$$

Compte tenu des limites d'erreur, on peut admettre que :

$$3 < \frac{m^*}{m} < 8$$

Ce résultat n'est pratiquement pas modifié si l'on remplace [V.3.23] par une formule plus complexe faisant intervenir les deuxièmes voisins dans le réseau réciproque.

La loi d'aimantation du fer aux basses températures fournit une estimation indépendante de $\frac{m^*}{m}$. Elle donne une valeur *plus élevée* (mais également assez imprécise) :

$$\frac{m^*}{m} \sim 12$$

Nous discuterons à la fin du chapitre les origines de ce désaccord.

IV. — Énergie de torsion d'une paroi de Bloch

La couche de transition qui sépare deux domaines d'orientations différentes a été étudiée d'abord dans le modèle d'Heisenberg, et plus récemment par Kittel et Herring dans l'approximation des bandes [36], [40], [41]. Dans ce dernier cas, on doit introduire un grand nombre de simplifications (fonctions d'onde ψ_0 représentées par un seul déterminant de Slater, pas d'interaction de configuration, bande parabolique) pour parvenir au bout du calcul.

Ici, comme pour les niveaux à une onde de spin, nous construirons la fonction d'ondes à partir de celle de l'état fondamental en l'absence de parois, au moyen du principe variationnel.

Étudions d'abord le cas d'une torsion hélicoïdale (de pas constant). La fonction d'onde qui décrit une telle configuration n'est plus séparable en spin et espace. Elle doit satisfaire à la condition :

$$\psi(\vec{R}_1 + \vec{\varepsilon}, \vec{R}_2 + \vec{\varepsilon}, \dots, \vec{R}_N + \vec{\varepsilon}) = \psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) + i\vec{K}\varepsilon \sum_p \vec{S}_p \psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \quad [\text{V.4.1}]$$

qui assure une rotation d'angle $|\vec{K}\varepsilon|$ de l'aimantation autour de Oy pour un déplacement d'ensemble des électrons de $\vec{\varepsilon}$ selon Oy , ε doit satisfaire aux conditions :

$$\begin{aligned} \vec{K}\varepsilon &<< 1 \\ \vec{\varepsilon} &= n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \end{aligned} \quad [\text{V.4.2}]$$

Une forme évidente, qui satisfait à cette condition, est :

$$\psi = e^{i\vec{K} \sum_p \vec{S}_p x_p} \psi_0(\vec{\pi}_1, \dots, \vec{\pi}_N)$$

⁽¹⁾ Voir à ce sujet l'article de SHULL dans *Solid State physics*, t. II, édité par F. SEITZ et D. TURNBULL, New York, 1956.

mais ce choix ne conduit pas à une bonne valeur de l'énergie de torsion et doit être élargi (de la même façon que l'on a remplacé [V. II. 2] par [V. II. 1]) ; nous prendrons :

$$\psi = \psi_0 e^{i \sum p s_{lp} \Phi_K(\vec{R}_p)} \quad [V. 4. 3]$$

En injectant cette forme fonctionnelle dans le principe variationnel, il est possible de montrer que Φ_K est la solution de [V. 3. 14] avec la condition aux limites [V. 3. 15] qui satisfait automatiquement [V. 4. 2]. L'énergie correspondante est :

$$E_t = N \frac{J^2 K^2}{8 m^*} \quad [V. 4. 5]$$

Désignons par Σ l'étendue de la surface de séparation, par dL l'épaisseur de la tranche de paroi envisagée ; on obtient :

$$\frac{dE_t}{dL} = \frac{1}{8} v \Sigma \frac{J^2 K^2}{m^*} \quad [V. 4. 6]$$

où la torsion locale (supposée faible) que mesure K peut maintenant varier le long de Ox .

La forme de la paroi s'obtiendrait ensuite par un raisonnement classique [42] en minimisant la somme des énergies de torsion et d'anisotropie. Cette dernière n'est évidemment pas incluse dans notre modèle, puisque nous n'avons pas tenu compte du couplage spin-orbite dans l'hamiltonien des porteurs [V. 2. 4].

V. — Limitations du modèle utilisé

A) Critique de l'hamiltonien [V. 2. 4]

L'anisotropie et les champs démagnétisants, dont il n'a pas été tenu compte, modifient fortement le spectre des ondes de spin aux très grandes longueurs d'onde. Ces modifications sont classiques [36] et nous les mentionnons seulement pour mémoire. Par contre, nous avons utilisé en (II, 1^{re} Partie), deux postulats dont la validité est beaucoup plus difficile à évaluer :

a) La fonction d'onde des porteurs est séparable de celle des électrons plus profonds ; ce postulat est fait plus ou moins implicitement par la plupart des auteurs. Il revient à isoler artificiellement la partie supérieure de la bande $3d$, dans le modèle collectif ; il est probablement justifié pour les premiers niveaux excités ;

b) La transformation canonique qui permet d'effectuer la séparation ne modifie pas le terme d'énergie cinétique, et n'introduit pas dans l'hamiltonien d'autres termes dépendant des vitesses (en gros, ceci est analogue à l'utilisation d'un potentiel de Hartree pour décrire les électrons appariés). Il est peut-être nécessaire de rappeler que nous avons fait figurer dans l'hamiltonien un terme : potentiel périodique du réseau, et que par conséquent, c'est la masse de l'électron et non pas la masse effective de l'approximation des bandes, qui doit être utilisée dans [V. 2. 4].

B) *Erreurs dues à l'emploi d'une méthode variationnelle*

L'hamiltonien \mathcal{H} est diagonal dans la base des fonctions ψ_k que nous avons calculées ; ceci ne prouve pas que les ondes de spin soient exactement décrites par les fonctions ψ_k , car l'espace correspondant n'est qu'un sous-espace de celui où est défini l'hamiltonien. Il existe, en fait, dans la même multiplicité de spin, d'autres excitations, pour lesquelles la partie spatiale de la fonction d'onde est plus fortement perturbée par rapport à l'état de base (dans la notation de Slater, ces états sont les F_{kk}). Les ψ_k ont des éléments de matrice petits mais non nuls, avec ces états, dont Slater a d'ailleurs montré qu'ils avaient un seuil fini d'énergie.

Chaque onde de spin entraîne donc un peu l'ensemble des électrons (et réciproquement). Pour améliorer la description d'une onde de spin [V.2.1], on peut essayer de décrire ce nuage d'électrons en mouvement autour du spin retourné (p) par un champ de vitesses. Un tel calcul a été fait par Feynman et Cohen [37] pour l'hélium II ; en transposant leur méthode au cas qui nous intéresse, il est possible de montrer que l'effet, important pour $k \sim \frac{2\pi}{a}$, est négligeable pour le calcul de la masse effective des ondes de spin.

Les autres excitations (F_{kk}) sont bien décrites en première approximation par l'approximation des bandes avec champ moléculaire. Un raffinement consisterait à les décrire comme un électron retourné, entouré d'un sillage d'ondes de spin virtuelles, et donnerait un champ moléculaire dépendant de la vitesse (mais les éléments de matrice correspondants ne pourraient être évalués que par des simplifications assez arbitraires).

Pour conclure, nous pensons que les erreurs dues au choix de la forme [V.2.1] pour la fonction d'onde sont très inférieures à celles qu'impliquent les postulats physiques (a) et (b) du paragraphe précédent.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au terme de cette étude, nous disposons d'une description assez complète des corrélations entre spins dans un réseau d'atomes magnétiques. Nous pouvons interpréter, dans les limites d'une approximation de champ moléculaire, les résultats de la diffraction des neutrons pour certains types d'expériences.

On doit insister, toutefois, sur les limitations de ce travail, qui sont liées :

a) Au caractère schématique du modèle physique employé. En particulier, l'approximation dite de Heisenberg s'applique mal aux métaux ferromagnétiques, les vibrations thermiques sont négligées, etc. :

b) Aux approximations faites, de caractère surtout statistique, pour le calcul des corrélations. A ce propos, nous avons étudié certains problèmes analogues, mais plus simples, pour les liquides et les alliages binaires, avec les mêmes techniques et aussi par des développements d'Ursell-Yvor. Certains des résultats obtenus seront publiés prochainement. La comparaison des différentes méthodes conduit à penser que, pour les cas qui nous intéressent ici, la partie longue distance des corrélations est assez bien décrite en faisant usage des susceptibilités expérimentales, comme nous l'avons proposé ici.

Indiquons pour finir, quelques traits généraux des phénomènes d'opalescence critique qui nous paraissent essentiels :

1^o Pour le système envisagé, il existe une quantité s dont les fluctuations deviennent très importantes au voisinage d'une certaine température critique T_0 . Pour un antiferromagnétique à deux sous-réseaux, s est la différence des aimantations entre les deux sous-réseaux. Pour un alliage binaire comme le laiton β , s est le paramètre d'ordre. Pour l'hélium 4 au voisinage du point λ , s est le pourcentage de superfluide. Pour un système binaire à point de démixtion, s serait la concentration de l'un des constituants.

2^o La quantité s doit être observable, c'est-à-dire qu'une variation de s doit entraîner une variation de l'indice de réfraction, ou, plus généralement, des conditions de propagation pour les ondes utilisées (lumière, son, neutrons, etc.).

Ceci est lié, pour les antiferromagnétiques, à la nécessité d'être près d'une direction de surstructure. Pour l'hélium 4, il n'y a pas d'opalescence critique aux neutrons (les deux fluides ayant même pouvoir diffusant), mais un mélange d'hélium 4 et d'hélium 3 (ce dernier participant au fluide normal seul) peut donner, en principe, une opalescence critique au voisinage de son point λ .

Ces quelques remarques doivent donner une idée de l'ampleur des problèmes théoriques et expérimentaux encore en suspens.

REMERCIEMENTS

Ce travail, entrepris sous la haute autorité de M. le Pr F. Perrin, a également bénéficié des conseils et des critiques des Prs J. Yvon, L. Neel, L. Van Hove, J. Friedel, R. Kubo, auxquels j'adresse mes plus vifs remerciements.

Il a été constamment guidé par M. A. Herpin. Que celui-ci trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Enfin, j'ai bénéficié de nombreuses discussions avec l'ensemble du groupe de Physique du Solide à Saclay, avec celui de l'École Normale Supérieure et surtout avec M. Galula et B. Jacrot, qui ont, les premiers, attiré mon attention sur l'intérêt de ces questions.

APPENDICE I

DIFFUSION INÉLASTIQUE « INCOHÉRENTE » A TOUTES TEMPÉRATURES

Pour étudier complètement la diffusion magnétique inélastique (en dehors des pics de Bragg), il faudrait connaître toutes les fonctions de corrélation et leur évolution dans le temps.

Nous nous limitons ici au cas où l'on peut négliger les corrélations entre spins différents, même pris à des temps différents. On a pu remarquer, au chapitre II, que cette approximation (qui correspond dans la limite des hautes températures au calcul de Van Vleck [17]) est justifiée pour un polycristal à condition de satisfaire à

$$Kb \gg \pi \quad [\text{A. I. 1}]$$

Cette relation exprime simplement qu'il est possible d'annuler les effets de corrélation entre spins différents par un mécanisme purement interférentiel (le facteur e^{iKb} dans la section efficace). Pour éviter un retour à la cohérence près des réflexions de Bragg, on doit spécifier qu'on a affaire à un polycristal : dans ces conditions, seuls quelques cristallites bien orientés donnent une raie de Bragg, qu'il est relativement facile de soustraire.

La section efficace [I. 2. 6] se réduit ainsi à :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\epsilon} = \left(1,91 \frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{K_z}{K_0} \frac{|F(K)|^2}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} (\langle \vec{S}_L(0) \cdot \vec{S}_L(t) \rangle - \langle \vec{S}_L \rangle^2) \quad [\text{A. I. 2}]$$

\vec{S}_L est la composante du spin \vec{S} perpendiculaire à \vec{K} . On a fait disparaître l'indice R qui est ici inutile.

Posons, par analogie avec [II. 1. 2] :

$$\frac{2}{3} S(S+1) p(T, \omega) = \int dt e^{-i\omega t} (\langle \vec{S}_L(0) \cdot \vec{S}_L(t) \rangle - \langle \vec{S}_L \rangle^2) \quad [\text{A. I. 3}]$$

Nous admettons toujours que des résultats expérimentaux, on a pu remonter à cette fonction ; quand nous parlons de la « raie » des neutrons diffusés, nous parlons de $p(T, \omega)$ pour T fixé. Dans cet appendice, nous étudions les moments d'ordre 0 et 1 de $p(T, \omega)$ relativement à ω . Le premier donne l'intensité de la raie, le deuxième est lié au déplacement de la raie.

A) Moment d'ordre 0.

$$\begin{aligned} M_0 &= \int_{-\infty}^{+\infty} p(T, \omega) d\omega \\ &= 3\pi \frac{\langle S_L^2 \rangle_T - \langle S_L \rangle^2}{S(S+1)} \end{aligned} \quad [\text{A. I. 4}]$$

Pour $T > T_c$, $M_0 = 2\pi$. Pour $T < T_c$, on doit spécifier la distribution en orientation des domaines élémentaires — distribution isotrope :

$$M_{01} = 2\pi \left[1 - \frac{\langle S_z^2 \rangle}{S(S+1)} \right] \quad [\text{A. I. 5}]$$

($g\mu_B \langle S_z \rangle$ est l'aimantation spontanée par spin) ;

— tous les domaines alignés parallèlement à \vec{K} .

$$M_{02} = 3\pi \left[1 - \frac{\langle S_z^2 \rangle}{S(S+1)} \right] \quad [\text{A. I. 6}]$$

M_{01} et M_{02} ont été calculés dans une approximation de champ moléculaire rigide, pour un spin classique (fig. 12). On conclut :

- a) L'intensité de la raie varie rapidement au voisinage inférieur de T_c ;
- b) Elle est peu sensible à l'action d'un champ magnétique qui oriente les domaines.

Sur la figure 12 on trouve aussi les courbes qui donnent l'intensité de la raie lorsqu'on tient compte des effets de corrélation entre spins différents (obtenue par un calcul analogue à celui du chapitre III, avec approximation de champ moléculaire, pour quelques valeurs de Kb). On voit que pour $Kb \gg \pi$, l'approximation utilisée ici (qui correspond à $Kb \rightarrow \infty$) est très satisfaisante.

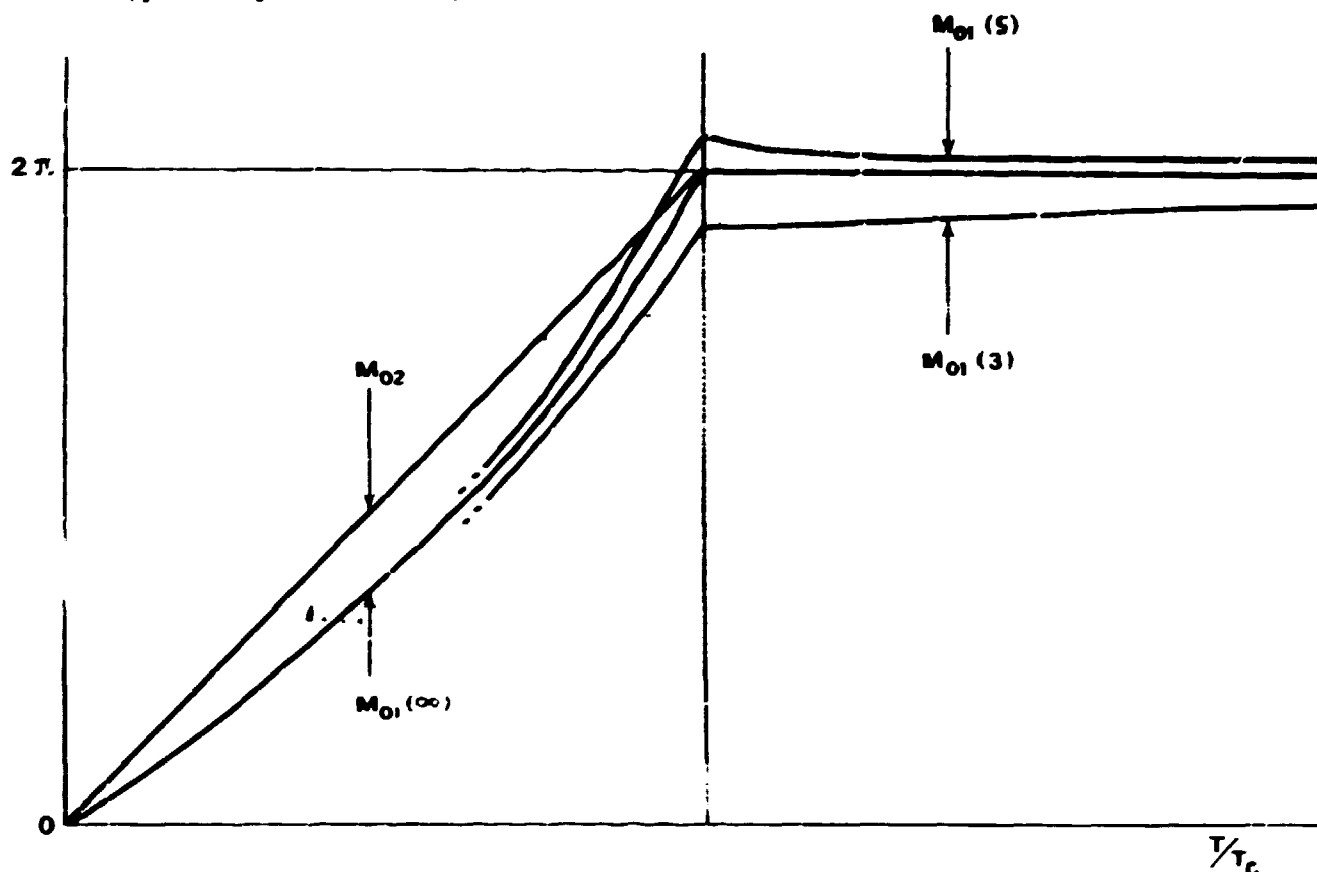


FIG. 12

Diffusion magnétique incohérente dans l'approximation de champ moléculaire. M_{01} est proportionnel à la section efficace pour des domaines orientés au hasard. On a donné M_{01} pour 3 valeurs (3, 5, ∞) du paramètre Kb . M_{02} est relatif à des domaines alignés parallèlement à \vec{K} .

B) Déplacement de la raie pour une distribution isotrope des orientations de domaine.

On trouve, en utilisant la distribution A.I.3 :

$$\langle h\omega \rangle_T = i\hbar \frac{\langle \vec{S} \cdot \frac{d\vec{S}}{dt} \rangle_T}{S(S+1) - \langle S_z \rangle^2} \quad [\text{A.I.7}]$$

En utilisant l'équation du mouvement et les règles de commutation, ceci devient :

$$\langle h\omega \rangle_T = - \frac{\sum_{\mathbf{r}} 2 J_{0\mathbf{r}} \langle \vec{S}_0 \cdot \vec{S}_{\mathbf{r}} \rangle_T}{S(S+1) - \langle S_z \rangle^2} \quad [\text{A.I.8}]$$

Le numérateur vaut 2 fois la moyenne thermique de l'énergie d'échange par spin - d'où une mesure possible des chaleurs spécifiques.

La difficulté centrale est d'éliminer la diffusion nucléaire inélastique. On aurait avantage, dans ces conditions, à étudier des substances à grand moment magnétique et à bas point de Curie, par exemple l'oxyde de manganèse. MnO .

APPENDICE II

FORMULE GÉNÉRALE POUR LA SUSCEPTIBILITÉ DANS UN CHAMP STATIQUE INHOMOGÈNE

Nous transposons à notre assemblée de spins, une méthode de perturbation utilisée par Yvon [49] à propos des fluides classiques. Nous supposons toujours, pour simplifier, que tous les spins sont équivalents.

L'énergie en présence d'un champ magnétique inhomogène (\vec{H}_R) vaut :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{échange}} + \sum_{\underline{R}} g\mu_B \vec{S}_{\underline{R}} \cdot \vec{H}_{\underline{R}} \quad [\text{A. II. 1}]$$

La matrice densité du système en équilibre thermique est :

$$\rho = Z^{-1} \exp. (-\beta \mathcal{H}) \quad [\text{A. II. 2}]$$

où :

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$Z = \text{Trace} (e^{-\beta \mathcal{H}})$$

La valeur moyenne du moment magnétique, porté par le site R, vaut :

$$\vec{\mu}_R = g\mu_B Z^{-1} \text{Trace} (\vec{S}_R e^{-\beta \mathcal{H}}) = g\mu_B \langle \vec{S}_R \rangle \quad [\text{A. II. 3}]$$

Faisons varier de δH_R les champs appliqués. Lorsque le contact avec le réseau s'est rétabli, les moments magnétiques ont varié de :

$$\begin{aligned} \delta \mu_R &= g\mu_B Z^{-1} \text{Trace} (\vec{S}_R \delta e^{-\beta \mathcal{H}}) = g\mu_B Z^{-2} \delta Z \text{Trace} (\vec{S}_R e^{-\beta \mathcal{H}}) \\ &= g\mu_B Z^{-1} \text{Trace} [(\vec{S}_R - \langle \vec{S}_R \rangle) \delta e^{-\beta \mathcal{H}}] \end{aligned} \quad [\text{A. II. 4}]$$

$$= g\mu_B \int_0^{\beta} d\beta_1 Z^{-1} \text{Trace} [(\vec{S}_R - \langle \vec{S}_R \rangle) e^{-\beta_1 \mathcal{H}} \delta \mathcal{H} e^{-(\beta - \beta_1) \mathcal{H}}] \quad [\text{A. II. 5}]$$

Nous introduisons ici deux indices ν et σ pour désigner des composantes x, y, z et nous utilisons [A. II. 1] pour expliciter $\delta \mathcal{H}$.

Nous obtenons :

$$\delta \mu_R^\nu = (g\mu_B)^2 \sum_{\underline{R}'} \sum_{\sigma} \int_0^{\beta} d\beta_1 Z^{-1} \text{Trace} [(S_R^\nu - \langle S_R^\nu \rangle) \delta H_{R'}^\sigma e^{-\beta_1 \mathcal{H}} S_{R'}^\sigma e^{(\beta - \beta_1) \mathcal{H}}] \quad [\text{A. II. 6}]$$

Selon notre convention [I. 24] :

$$e^{-\beta_1 \mathcal{H}} S_{R'}^\sigma e^{\beta_1 \mathcal{H}} = S_{R'}^\sigma (i\hbar \beta_1)$$

les susceptibilités seront définies, d'autre part, par les relations :

$$\delta \mu_R^\nu = \sum_{\underline{R}'} \chi_{RR'}^{\nu\sigma} \delta H_{R'}^\sigma \quad [\text{A. II. 7}]$$

On obtient ainsi :

$$\chi_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{\nu\sigma} = (g\mu_B)^2 \int_0^\beta d\beta_1 [\langle S_{\mathbf{r}}^\nu(0) S_{\mathbf{r}'}^\sigma(i\hbar\beta_1) \rangle - \langle S_{\mathbf{r}}^\nu \rangle \langle S_{\mathbf{r}'}^\sigma \rangle] \quad [\text{A.II.8}]$$

On note, en particulier, du fait de l'invariance des corrélations par une translation dans le temps, la relation :

$$\chi_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{\nu\sigma} = (\chi_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{\sigma\nu})^*$$

Dans ce qui suit, nous nous limitons au cas où tous les ions magnétiques sont équivalents. Du fait de l'invariance par translation d'espace (pour $\vec{H}_K \equiv 0$), on peut utiliser la transformée de Fourier de ce tenseur : ceci revient à envisager une perturbation de champ sinusoïdale d'amplitude δH_K , et à étudier la variation d'aimantation, qui est également sinusoïdale et d'amplitude $\delta\mu_K$. \vec{K} est le vecteur d'ondes. Posons :

$$\delta\mu_K^\nu = \sum_\sigma \chi_{\nu\sigma}^{\nu\sigma}(\vec{K}) \delta H_K^\sigma \quad [\text{A.II.9}]$$

Nous trouvons :

$$\chi_{\nu\sigma}^{\nu\sigma}(\vec{K}) = (g\mu_B)^2 \int_0^\beta d\beta_1 \left[\sum_{\mathbf{r}} e^{i\vec{K}\cdot\mathbf{r}} (\langle S_{\mathbf{r}}^\nu(0) S_{\mathbf{r}}^\sigma(i\hbar\beta_1) \rangle - \langle S_{\mathbf{r}}^\nu \rangle \langle S_{\mathbf{r}}^\sigma \rangle) \right] \quad [\text{A.II.10}]$$

Un cas particulier remarquable est obtenu en prenant la trace du tenseur $\chi(\mathbf{K})$:

$$\frac{1}{3} \frac{\sum_\nu \chi_{\nu\nu}^{\nu\nu}(\vec{K})}{\chi_0} = \sum_{\mathbf{r}} \int_0^\beta d\beta_1 \frac{\langle \vec{S}_{\mathbf{r}}(0) \cdot \vec{S}_{\mathbf{r}}(i\hbar\beta_1) \rangle - \langle \vec{S} \rangle^2}{S(S+1)} e^{i\vec{K}\cdot\mathbf{r}} \quad [\text{A.II.11}]$$

Trois cas limites sont à citer :

1) Pour $\mathbf{K} \rightarrow 0$, du fait que les interactions d'échange préservent le spin total :

$$\sum_{\mathbf{r}} \vec{S}_{\mathbf{r}}(i\hbar\beta_1) = \sum_{\mathbf{r}} \vec{S}_{\mathbf{r}}(0)$$

on retrouve la formule [III.1.5] démontrée par Van Hove [6].

2) Dans la limite classique (S étant grand, mais la température de transition T_c restant finie), on peut développer $S_{\mathbf{r}}(i\hbar\beta_1)$ en série de Taylor au voisinage de $\beta_1 = 0$. Le $(n+1)^{\text{e}}$ terme est d'ordre $J^n S^{n+1} T^{-n}$, où J est la plus grande (en valeur absolue) des intégrales d'échange. En se rappelant que T_c est d'ordre JS^2 , on voit qu'il suffit de retenir le terme $n = 0$. On obtient donc :

$$\chi_{\nu\sigma}^{\nu\sigma}(\vec{K}) = \frac{3\chi_0}{S(S+1)} \sum_{\mathbf{r}} (\langle S_{\mathbf{r}}^\nu S_{\mathbf{r}}^\sigma \rangle - \langle S_{\mathbf{r}}^\nu \rangle \langle S_{\mathbf{r}}^\sigma \rangle) e^{i\vec{K}\cdot\mathbf{r}} \quad [\text{A.II.12}]$$

formule dont nous avons utilisé un cas particulier au chapitre III.

3) Dans le domaine d'opalescence critique, c'est-à-dire pour \vec{K} voisin d'un vecteur $\vec{\tau}$ du réseau réciproque, nous avons vu au chapitre IV que l'évolution dans le temps de la quantité

$$\sum_{\mathbf{r}} \vec{S}_{\mathbf{r}}(t) e^{i\vec{K}\cdot\mathbf{r}}$$

était lente pour deux raisons : a) parce qu'elle correspond à la rétrogradation d'une fluctuation de grande longueur d'onde ; b) parce que la diffusion est bloquée par le champ moléculaire au voisinage de T_c . Comme cette quantité est indéfiniment dérivable en t au voisinage de 0, ces propriétés peuvent être étendues par prolongement analytique au cas où t est imaginaire par $t = i\beta_1/\hbar$. L'on peut montrer de cette façon que la formule (A.II.12), même pour un spin 1/2, donne une très bonne approximation pour le calcul de l'opalescence critique.

APPENDICE III

CORRÉLATIONS A LONGUE DISTANCE PAR LA MÉTHODE DE BETHE POUR DES SPINS CLASSIQUES

Nous voulons calculer les coefficients α_0 et α_1 introduits au chapitre III (α_1 est le coefficient relatif aux premiers voisins). On se limite, en outre, au cas ferromagnétique avec interactions entre premiers voisins, et à des réseaux tels que le cubique centré, où trois atomes ne peuvent pas être mutuellement premiers voisins.

On va étudier le comportement statistique d'un spin \vec{S}_0 et de ses premiers voisins. Le champ magnétique appliqué vaut \vec{H}_0 au site central et, sur chaque premier voisin, il vaut \vec{H}_1 . \vec{H}_0 et \vec{H}_1 sont parallèles, et font avec \vec{S}_0 l'angle τ_i . La marche à suivre est alors la suivante : on calcule les moments magnétiques moyens \vec{H}_0 et \vec{H}_1 portés par le spin central et par l'un quelconque des premiers voisins, en fonction de \vec{H}_0 et \vec{H}_1 . En éliminant \vec{H}_1 , on peut exprimer \vec{H}_0 en fonction de μ_0 et μ_1 . On obtient alors une relation du type [III.2.2] où les coefficients α_n sont non nuls seulement pour le site central et ses premiers voisins.

Nous décrirons ici les spins comme des *vecteurs classiques*. Browne et Luttinger ont montré que cette approximation est satisfaisante pour $S \gg 1$, à condition de remplacer S^2 par $S(S+1)$, dans les formules finales [53], pour des problèmes de même nature que celui qui nous intéresse ici.

La fonction de partition du système de $z+1$ spins prend alors la forme :

$$\Xi = \int d\Omega_0 e^{\beta g \mu_B H_0 S \cos \tau_i} (P^z) \quad [A.III.1]$$

$d\Omega_i$ est l'élément d'angle solide relatif à l'orientation de \vec{S}_i :

$$P = \int d\Omega_1 e^{\beta g \mu_B H_1 S \cos \psi} e^{2 \beta JS^2 \cos \theta} \\ \beta^{-1} = k_B T$$

θ et ψ sont les angles de S_1 avec S_0 et H_1 respectivement. Il est pratique d'écrire :

$$\cos \psi = \cos \theta \cos \tau_i + \sin \theta \sin \tau_i \cos \varphi$$

φ étant l'angle des plans (\vec{S}_0, \vec{S}_1) et (\vec{S}_0, \vec{H}) (voir fig. A. III). Les moments magnétiques moyens que nous cherchons sont donnés par :

$$\mu_i = k_B T \frac{\partial}{\partial H_i} \text{Log } \Xi \quad [A.III.2]$$

Au-dessus du point de Curie, il suffit de calculer Ξ au deuxième ordre en H_0 et H_1 . On obtient ainsi, après des intégrations élémentaires :

$$\mu_0 = \chi_0 (H_0 + z L H_1) \\ \mu_1 = \chi_0 [L H_0 + H_1 ((z-1) L^2 + 1)]$$

où :

$$\chi_0 = \frac{(g \mu_B)^2 S^2}{3 k_B T} \quad \text{et} \quad L = L(T) = \coth \frac{2 JS^2}{k_B T} - \frac{k_B T}{2 JS^2}$$

Après élimination de H_1 , on obtient une relation de la forme :

$$\chi_0 \vec{H}_0 = x_0 \vec{\mu} + z x_1 \vec{\mu}_1$$

avec les coefficients :

$$\begin{aligned} x_0 &= \frac{L^2 (z - 1) + 1}{1 - L^2} \\ x_1 &= \frac{-L}{1 - L^2} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} x_0 &= \frac{L^2 (z - 1) + 1}{1 - L^2} \\ x_1 &= \frac{-L}{1 - L^2} \end{aligned}} \right\} \quad [\text{A.III.4}]$$

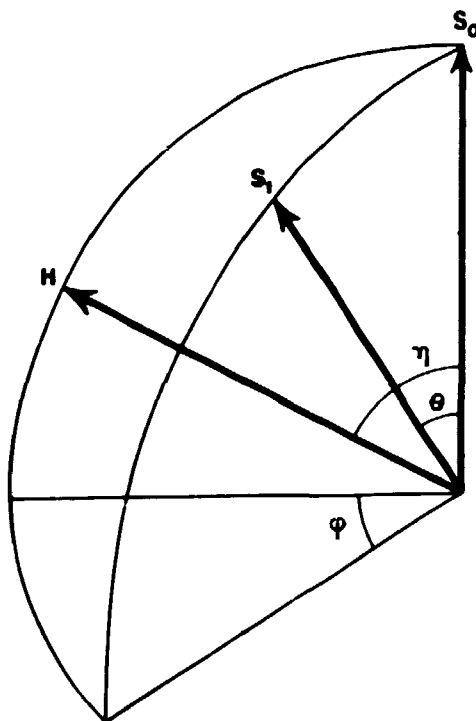


FIG. 13

Modèle de Bethe Peierls pour des spins classiques : géométrie du système

On en déduit pour les quantités qui nous intéressent :

$$\begin{aligned} r_1^2 &= \frac{b^2}{6} \frac{zL}{1 - L^2} \\ \frac{\chi_0}{\chi} &= x_0 + z x_1 = \frac{L^2 (z - 1) - zL + 1}{1 - L^2} \\ K_1^2 &= \frac{6}{b^2 z L} [L^2 (z - 1) - zL + 1] \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} r_1^2 &= \frac{b^2}{6} \frac{zL}{1 - L^2} \\ \frac{\chi_0}{\chi} &= x_0 + z x_1 = \frac{L^2 (z - 1) - zL + 1}{1 - L^2} \\ K_1^2 &= \frac{6}{b^2 z L} [L^2 (z - 1) - zL + 1] \end{aligned}} \right\} \quad [\text{A.III.5}]$$

Le point de Curie T_c est défini par :

$$\begin{aligned} \frac{\chi_0}{\chi} &= 0 \\ L(T_c) &= \frac{1}{z - 1} \end{aligned}$$

On a la relation :

$$(r_1^2)_{T_c} = \frac{b^2}{6} \frac{z - 1}{z - 2} \quad [\text{A.III.6}]$$

Cette même valeur se retrouve si l'on décrit les spins dans le modèle d'Ising [52] (quoique la forme fonctionnelle de r_1^2 pour $T > T_c$ soit différente).

Finalement, au voisinage du point de Curie, les résultats numériques de l'approximation de champ moléculaire sont très peu modifiés quand on passe à l'approximation de Bethe. Pour le fer par exemple, on obtient le tableau suivant :

	Champ moléculaire	Bethe Peierls class.	Expérimental
$(r_1)r_c$	1,01 Å	1,09 Å	$1,05 \pm 0,05$ Å
$\left[T \frac{d}{dT} \left(\frac{\chi_o}{\chi} \right) \right]_{T_c}$	1	0.85	$\sim 0,5$

- On conclut :
- a) L'approximation de Bethe ne rend pas compte de la susceptibilité au voisinage supérieur de T_c . Dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est pas possible de dire s'il s'agit d'un défaut du modèle physique ou du traitement statistique ;
- b) r_1 est peu sensible aux détails du traitement statistique. Pour le calcul de r_1 , on peut avoir une assez grande confiance dans les résultats de l'approximation de champ moléculaire. Pour K_1 , aucune méthode n'est entièrement satisfaisante.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HALPERN et JOHNSON, *Phys. Rev.*, **55**, p. 898.
- [2] SHULL, WOLLAN, KOEHLER, *Phys. Rev.*, **84**, p. 912.
- [3] HARVEY, HUGHES, GOLDBERG, *Phys. Rev.*, **87**, p. 220.
- [4] CONDON et SHORTLEY, *Theory of atomic spectra*, chap. III, p. 61 (Cambridge, édition 1951).
- [5] L. I. SCAIFF, *Quantum mechanics* (Mac Graw Hill, 1949).
- [6] L. VAN HOVE, *Phys. Rev.*, **95**, p. 1374.
- [7] C. G. SHULL et E. O. WOLLAN, *Solid state physics*, t. II, p. 138 (Academic Press, New York, 1956).
- [8] A. ABRAGAM, *Cours de résonance nucléaire*, Saclay, 1956.
- [9] H. KRAMERS, *Physica*, **1**, p. 182 (1930) ; *Physica*, **18**, p. 101 (1952).
- [10] P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.*, **79**, p. 350.
- [11] HOFFMAN, PASKIN, TAUER, WEISS, *Journal of physics and chemistry of solids*, **1**, p. 45 (1956).
- [12] R. G. MOORHOUSE, *Proc. Phys. Soc., London, A* **64**, p. 1097 (1951).
- [13] W. MARSHALL, *Proc. Phys. Soc., London, A* **67**, p. 85 (1954).
- [14] R. D. LOWDE, *Proc. Roy. Soc., A* **221**, p. 206 ; *A* **235**, p. 305.
- [15] WILKINSON et SHULL, *Phys. Rev.*, **103**, p. 516. WILKINSON, SHULL et GERSCH, *Phys. Rev.*, **103**, p. 525.
- [16] M. GALULA et B. JACROT (communication privée).
- [17] J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, **55**, p. 924.
- [18] B. N. BROCKHOUSE, *Rapport Chalk River* (non publié).
- [19] R. J. ELLIOTT, *Proc. Roy. Soc., A* **235**, p. 289.
- [20] Y. ROCARD, *Thermodynamique* (Masson, 1952).
- [21] L. NEEL, *Annales de Phys.*, **17**, p. 5 (1932). *Journal de Phys.*, **5**, p. 104 (1934).
- [22] L. NEEL, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, **207**, p. 1384 (1938) ; **208**, p. 177 (1939).
- [23] ORNSTEIN et ZERNIKE, *Physik. Zeit.*, **19**, p. 134 (1918).
- [24] L. NEEL, *Annales de Physique*, **3**, p. 137 (1948).
- [25] L. PRIGOCINE, *Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles* (Desoer, Liège, 1947). S. R. DE GROOT, *Thermodynamics of irreversible processes* (Amsterdam, New York, 1951).
- [26] F. J. DYSON, *Phys. Rev.*, **102**, p. 1217.
- [27] H. JONES, *Handbuch der Physik*, Band XIX, p. 227 (Springer, 1956).
- [28] E. ABRAHAMS, *Phys. Rev.*, **95**, p. 839.
- [29] E. C. STONER, *Proc. Roy. Soc., A* **154**, p. 656 (1936).
- [30] HOROWITZ et DAUNT, *Phys. Rev.*, **91**, p. 1099.
- [31] J. CALLAWAY, *Phys. Rev.*, **99**, p. 500.
- [32] F. BLOCH, *Zeit. Physik.*, **61**, p. 206.
- [33] J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, **52**, p. 198.
- [34] R. P. FEYNMAN, *Phys. Rev.*, **94**, p. 262.
- [35] D. BOHM et D. PINES, *Phys. Rev.*, **92**, p. 609. J. FRIEDEL, *Journal de Phys.*, **16**, p. 829.
- [36] C. HERRING et C. KITTEL, *Phys. Rev.*, **81**, p. 869.
- [37] R. P. FEYNMAN et M. COHEN, *Phys. Rev.*, **102**, p. 1189.
- [38] C. G. SHULL, W. A. STRAUSSER, E. O. WOLLAN, *Phys. Rev.*, **83**, p. 333.
- [39] CORLISS, HASTINGS, BROCKMAN, *Phys. Rev.*, **90**, p. 1003.
- [40] C. HERRING, *Phys. Rev.*, **85**, p. 1003.

- [41] C. HERRING, *Phys. Rev.*, 87, p. 60.
 - [42] C. KITTEL, *Introduction to solid state physics* (Wiley, 1953).
 - [43] L. S. DARKEN et R. P. SMITH, *Ind. Eng. Chem.*, 43, p. 1815 (1951).
 - [44] M. GRIFFEL, R. E. SKOCHDOPOLE, F. H. SPEDDING, *Phys. Rev.*, 93, p. 657.
 - [45] J. YVON, *Cahiers de Physique, A* 28 (1945).
 - [46] J. YVON, *Cahiers de Physique, B* 31 (1948).
 - [47] A. HERPIN et P. G. DE GENNES, *Comptes rendus*, 243, p. 1611 (1956).
 - [48] P. G. DE GENNES, *Comptes rendus*, 243, p. 1730.
 - [49] J. YVON, *Revue scientifique*, décembre 1939, p. 662.
 - [50] R. D. LOWDE, *Colloque du M.I.T.*, juillet 1957.
 - [51] M. GALULA et B. JACROT, *Colloque P. Weiss*, Strasbourg, 1957.
 - [52] R. J. ELLIOT et W. MARSHALL, *Colloque du M.I.T.*, juillet 1957.
 - [53] BROWNE et LUTTINGER, *Phys. Rev.*, 100, p. 685 (1956).
-

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
TABEAU RÉCAPITULATIF DES NOTATIONS	1
CHAPITRE PREMIER. — Principes de la diffusion magnétique de neutrons	3
— II. — Diffusion dans le domaine paramagnétique	10
— III. — Diffusion magnétique critique. Corrélations spatiales	19
— IV. — Diffusion magnétique critique. Cinétique des fluctuations	32
— V. — Remarques sur les excitations collectives de spin dans les métaux ferromagnétiques.	41
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	53
REMERCIEMENTS	54
APPENDICE I. — Diffusion inélastique « incohérente » à toutes températures	55
— II. — Susceptibilité dans un champ statique inhomogène.....	57
— III. — Corrélations à longue distance par la méthode de Bethe.....	59
BIBLIOGRAPHIE	63

FIN