

LP 42 Paramagnétisme. Approche du ferromagnétisme
dans l'approximation du champ moyen.
Température critique.

Introduction : nous avons vu lors de l'étude des milieux matériels que les propriétés magnétique d'un milieu étaient décrites par le champ d'aimantation volumique \vec{M} , et plus particulièrement par la relation constitutive $\vec{M} = \chi_m \frac{\vec{B}}{\mu_0}$.

Nous avons vu que le coefficient χ_m permettait de faire une classification des matériaux en trois grandes classes:

- les matériaux diamagnétiques, pour lesquels $\chi_m = -10^{-5} < 0$
- les matériaux paramagnétiques, où $\chi_m = 10^{-3} > 0$
- les corps ferromagnétiques, où la susceptibilité magnétique était beaucoup plus élevés, et qui en plus présentent la propriété de conserver une aimantation permanente, ce qui n'est pas le cas des corps paramagnétiques et encore moins des diamagnétiques.

Nous allons ici étudier plus en détail les phénomènes microscopiques permettant d'interpréter le paramagnétisme et le ferromagnétisme. Comme la mécanique classique est impuissante à expliquer ces phénomènes, nous aurons besoin de résultats de la mécanique quantique.

A) Origines macroscopiques du magnétisme:

1) Moments magnétiques.

Considérons une description classique de l'atome pour introduire le *moment magnétique atomique*, tout en sachant que la mécanique quantique aboutit aux mêmes résultats.

Un atome est dans cette description considéré comme plusieurs électrons orbitant autour d'un noyau. Si on suppose le mouvement circulaire, le moment cinétique d'un de ces électrons vaut alors $\vec{L} = \vec{r} \wedge m_e \vec{v} = m_e r^2 \omega_0 \vec{n}$, où \vec{n} est la normale au plan contenant l'orbite.

Par ailleurs, cette orbite peut être assimilée à une boucle de courant parcourue par une intensité $i = \frac{dq}{dt} = \frac{-e}{T}$, et on sait qu'un tel dipôle magnétique est caractérisé par un moment

magnétique $\vec{\mu} = iS\vec{n} = -\frac{e}{2} \omega_0 r^2 \vec{n}$. Ainsi on a une relation entre $\vec{\mu}$ et \vec{L} qui s'écrit:

$$\boxed{\vec{\mu} = \gamma \vec{L}}$$

où $\gamma = -\frac{e}{2m_e}$ est appelé *rapport gyromagnétique*.

Pour un atome comportant Z électrons, le moment cinétique total vaut:

$\vec{L} = \sum_{i=1}^Z \vec{r}_i \wedge m_e \vec{v}_i$ et le moment magnétique total $\vec{\mu} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^Z \vec{r}_i \wedge (-e\vec{v}_i)$, et donc la relation

entre la moment cinétique et le moment magnétique total est inchangée et s'écrit toujours $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$.

On peut ensuite faire le lien entre le moment magnétique atomique et le moment magnétique macroscopique, c'est-à-dire l'aimantation. Considérons pour cela un volume ΔV ,

contenant un très grand nombre d'atomes ΔN , de telle sorte que ce volume soit grand devant la distance interatomique et petit devant le volume de l'échantillon considéré.

On a alors $\vec{M} = \frac{\Delta \vec{M}}{\Delta V} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^{\Delta N} \vec{\mu}_i = \frac{1}{\Delta V} \langle \vec{\mu} \rangle \Delta N = n \langle \vec{\mu} \rangle$, où n est le nombre d'atomes par unité de volume et $\langle \vec{\mu} \rangle$ est le moment magnétique moyen par atome.

2) Quantification du moment magnétique orbital.

La physique quantique nous enseigne que le moment cinétique orbital est quantifié de telle sorte que la projection selon un axe z quelconque vaut $L_z = m_l \hbar$, et que la norme au carré du moment cinétique vaille $\|\vec{L}\|^2 = L^2 = l(l+1)\hbar^2$, les deux nombres entiers l et m_l étant reliés par $-l \leq m_l \leq +l$.

Ceci implique que le moment magnétique orbital est quantifié, et que sa projection selon z prend les valeurs discrètes $\mu_z = m_l \gamma \hbar$, ce qui s'écrit encore $\mu_z = -m_l \mu_B$, avec $\mu_B = -\gamma \hbar = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,2710^{-24} \text{ J.T}^{-1}$, *magnéton de Bohr*. Signalons qu'il existe également un moment magnétique orbital pour les protons, mais que leur grande masse face à celle des électrons rend beaucoup plus faible (dans un rapport $\frac{1}{2000} \ll 1$). Les propriétés magnétiques de la matière seront donc essentiellement microscopiques, et nous nous limiterons à celles-là.

3) Moment magnétique de spin et moment magnétique total:

La mécanique quantique nous apprend également, et ceci est confirmé par l'expérience de Stern et Gerlach, que l'électron possède un moment cinétique intrinsèque, appelé *spin*, dont la projection selon z est quantifiée et prend les valeurs $S_z = m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$. Le rapport gyromagnétique associé à ce moment cinétique intrinsèque vaut sensiblement le double de celui attribué à \vec{L} , et donc on a un moment magnétique de spin tel que $\mu_{S,z} = -2m_s \mu_B = \mp \mu_B$.

On doit donc prendre en compte le *moment magnétique atomique total*, qui est la somme des contributions orbitales et des contributions de spin. Celui-ci s'écrit alors $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, et est soumis aux mêmes règles de quantification que tout moment cinétique:

$$J_z = m_j \hbar$$

$$J^2 = j(j+1)\hbar^2$$

Le moment magnétique associé s'écrit alors $\mu_z = -m_j g \mu_B$, où g , *facteur de Landé*, est un nombre sans dimension prenant en compte à la fois les effets de spin et les effets orbitaux.

B) Paramagnétisme.

1) Origine microscopique:

Le paramagnétisme est le résultat d'un effet d'orientation des moments magnétiques microscopiques préexistants dans le matériau, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Il

s'apparente donc aux effets de polarisation d'orientation dans les diélectriques constitués de molécules polaires.

Cependant, il faut qu'un moment magnétique préexiste à l'existence du champ magnétique, et donc les atomes doivent posséder un moment orbital non nul.

Considérons alors une sous-couche électronique complète, c'est-à-dire à l fixé. Dans cette couche, d'après le principe d'exclusion de Pauli, la moitié des électrons ont des moments magnétiques dont la composante sur l'axe z est négative, et l'autre moitié pour laquelle cette composante est positive. Il en résulte que pour une couche complète, le moment cinétique total va être nul.

Ceci a pour conséquence qu'un matériau paramagnétique est nécessairement constitué d'atomes, d'ions ou de molécules possédant une sous couche électronique incomplète: on retiendra que *le paramagnétisme résulte de la présence dans les atomes d'électron célibataires.*

Par exemple l'ion Fe^{3+} , de configuration électronique $3d^5$.

2) Modèle statistique du paramagnétisme:

Dans ce modèle, on considèrera:

- que le champ magnétique local qui agit sur les atomes est le même que le champ magnétique macroscopique appliqué, puisque l'aimantation des matériaux est supposée faible ($\chi_m \ll 1$).
- Que les moments magnétiques sont suffisamment éloignés pour que l'on puisse négliger les interactions entre ces moments.

On sait que l'énergie d'interaction entre un moment magnétique et un champ magnétique extérieur s'écrit $E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B = -m_j g \mu_B B$.

La probabilité qu'un moment magnétique ait cette énergie vaut, d'après la thermodynamique statistique: $P = C^{ste} e^{\frac{m_j g \mu_B B}{kT}}$, cette expression rappelant la lutte qu'il y a entre le champ magnétique qui tend à aligner les dipôles et l'agitation thermique qui a au contraire tendance à les répartir de façon isotrope pour mener à $\langle \vec{\mu} \rangle = 0$. Or on a vu plus haut que l'aimantation était directement liée à cette valeur moyenne du moment magnétique, et donc c'est ceci que nous allons calculer. Rappelons que la constante de proportionnalité est

donnée par normalisation: $C^{ste} \sum_{m_j=-j}^{m_j=j} e^{\frac{m_j g \mu_B B}{kT}} = 1$.

$$\text{On a alors } \langle \mu_z \rangle = \frac{\sum_{-j}^j -m_j g \mu_B e^{\frac{m_j g \mu_B B}{kT}}}{\sum_{-j}^j e^{\frac{m_j g \mu_B B}{kT}}}.$$

Le calcul conduit alors à, comme $\vec{M} = M \vec{e}_z = n \langle \mu_z \rangle \vec{e}_z$, à:

$$M = n g \mu_B j B_j(X), \text{ où } X = \frac{j g \mu_B B}{kT} \text{ et } B_j(X) \text{ étant la fonction de Brillouin:}$$

$$B_j(X) = \frac{2j+1}{2j} \coth\left(\frac{2j+1}{2j} X\right) - \frac{1}{2j} \coth\left(\frac{X}{2j}\right). \text{ Cf Pérez p.475.}$$

3) Approximation classique. Loi de Curie:

L'approximation classique correspond à $X \ll 1$, c'est-à-dire où le quantum d'énergie magnétique est très petit devant l'agitation thermique de sorte que l'on peut négliger la quantification. On peut alors développer la fonction de Brillouin en se souvenant que

$$\coth \varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\varepsilon}{3}, \text{ et donc on a } B_j(X) = \frac{1}{X} + \left(\frac{2j+1}{2j} \right)^2 \frac{X}{3} - \frac{1}{X} - \frac{1}{(2j)^2} \frac{X}{3} = \frac{j+1}{j} \frac{X}{3}.$$

On retrouve donc l'expression de la *susceptibilité paramagnétique* par:

$$\chi_m = \frac{\mu_0 n \mu_{ef}^2}{3k_B T}, \text{ avec } \mu_{ef} = g \sqrt{j(j+1)} \mu_B$$

On retrouve ainsi la loi de Curie, qui dit que $\chi_m = \frac{C}{T}$.

Le domaine d'application de cette approximation classique est très vaste, et dans les conditions usuelles c'est dans ce régime que l'on se trouve. En effet, pour $B = 1T$ et $T = 300K$, on a $kT = 25.10^{-3} eV$ et $\mu_B B = 60.10^{-6} eV$. On est donc bien dans la situation $X \ll 1$.

De manière générale, la loi de Curie est bien vérifiée expérimentalement, pour la plupart des substances paramagnétiques. On constate cependant des désaccords lorsque la concentration des dipôles est trop grande. C'est alors à l'hypothèse de non interaction entre les dipôles qu'il faut attribuer ces écarts.

4) Aimantation à saturation:

Dans le cas de champs très intenses et de basses températures, on a $X \gg 1$, auquel cas on trouve une aimantation de saturation $M_s = ngj\mu_B$.

En ce qui concerne les matériaux paramagnétiques, cette saturation ne peut être observée qu'à très basse température et dans des champs très intense, par exemple dans l'hélium liquide avec un champ créé par des bobines supraconductrices. Ce comportement n'est donc pas fondamental pour les substances paramagnétiques, mais il le sera pour les matériaux ferromagnétiques.

C) Ferromagnétisme:

1) Définition et propriétés:

Certains corps solides présentent une aimantation en l'absence de champ magnétique. Cette propriété est appelée le ferromagnétisme, et les corps possédant cette propriété des matériaux ferromagnétiques.

Ils présentent les propriétés suivantes:

- placés dans une bobines, ils augmentent le champ dans la bobine. Ceci est une propriété similaire des paramagnétiques, mais l'effet est plus important de quelques ordres de grandeur.
- si ils sont placés dans un champ magnétique, puis que celui-ci est coupé, il subsiste un champ magnétique au voisinage de l'échantillon: il a été aimanté

- le ferromagnétisme n'existe que dans les corps à l'état condensé. Il ne résulte donc pas d'une propriété atomique ou moléculaire, mais bien d'une interaction entre les atomes ou les molécules du matériau.
- Le ferromagnétisme disparaît au dessus d'une certaine température, appelée température de Curie.
- Les corps ferromagnétiques se comportent comme des paramagnétiques au dessus de la température critique, et leur susceptibilité dépend de la température selon une loi

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_C}.$$

2) Interaction dipôle – dipôle:

Nous avons dit que le ferromagnétisme provenait d'une interaction entre les dipôles de la matière, puisqu'il n'existe que dans les milieux denses. Evaluons donc l'ordre de grandeur de l'énergie potentielle d'interaction dipolaire entre deux moments magnétiques. On a:

$$E_{ij}^d = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_{ij} - 3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{e}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{e}_{ij})}{r_{ij}^3} \right], \text{ avec } \vec{e}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}.$$

$\mu_i = \mu_j = \mu_B$ et l'action de 8 moments magnétiques voisins (au sommet d'un cube) distants de

$d = 0,2nm$, on a $E_{ij}^d \sim 8 \frac{\mu_0 \mu_B^2}{4\pi d^3} = 54\mu eV$. Cette énergie est donc très faible par rapport à

l'énergie d'agitation thermique qui vaut environ 25meV. Comme le ferromagnétisme existe pour des températures élevées, on en conclut que l'origine du ferromagnétisme *ne réside pas dans l'interaction entre moments magnétiques*.

3) Théorie du champ moléculaire de Weiss:

Afin d'interpréter quantitativement le ferromagnétisme, Weiss proposa un modèle phénoménologique dans lequel l'action du champ magnétique appliqué se trouvait augmentée de celle d'un champ magnétique supplémentaire proportionnel à l'aimantation volumique:

$$\vec{B}_w = \lambda \mu_0 \vec{M}.$$

L'énergie d'un moment magnétique s'écrit alors $E_{p,i} = -\mu_i (\vec{B} + \vec{B}_w)$ et les moments magnétiques vont avoir tendance à s'orienter dans la direction de ce nouveau champ. Le calcul est alors identique à celui fait pour le paramagnétisme, en remplaçant partout \vec{B} par $\vec{B} + \vec{B}_w$.

L'aimantation dépend alors de la température et son aimantation suit toujours une loi de Brillouin.

L'aimantation à saturation vaut alors toujours $M_s = ngj\mu_B$.

Par conséquent, $M = M_s B_j(X) = ngj\mu_B B_j(X)$, avec $X = \frac{jg\mu_B (B + B_w)}{kT}$.

On a donc à la fois:

$B_w = \lambda \mu_0 M$ et $B_w = \frac{kTX}{jg\mu_B} - B$, d'où on tire que $M = \frac{kTX - gj\mu_B B}{\lambda \mu_0 gj\mu_B}$ et:

$$\boxed{\frac{M}{M_s} = \frac{kT}{\lambda \mu_0 n (gj\mu_B)^2} \left(X - \frac{gj\mu_B B}{kt} \right)}$$

On peut donc déterminer graphiquement M , ou plutôt le rapport M/M_s en trouvant le point d'intersection de la courbe $B_j(X)$ et de la droite d'équation $\frac{M}{M_s} = \tan \theta (X - X_0)$, avec

$$\tan \theta = \frac{kT}{\lambda \mu_0 n (g j \mu_B)^2} \text{ et } X_0 = \frac{g j \mu_B B}{kT}.$$

Cette méthode nous permet de retrouver les résultats associés au ferromagnétisme:

- aimantation spontanée: lorsque B est nul, la droite précédente passe par l'origine et coupe la courbe de Brillouin en un point S correspondant à une aimantation spontanée. Celle-ci dépend fortement de la température.
- Lorsque la température augmente trop, la droite ne coupe plus la fonction de Brillouin qu'en zéro. On obtient l'expression de la température de Curie en égalant les deux pentes en $X=0$ de la droite et de la fonction de Brillouin. Comme $X \ll 1$, on a $B_j(X) = \frac{j+1}{3j} X$ et donc l'égalité s'écrit $\frac{j+1}{3j} = \frac{kT_C}{\lambda \mu_0 n (g j \mu_B)^2}$. On a alors

$$T_C = C^{ste} \frac{j(j+1)}{3}, \text{ et la constante vaut } \frac{\lambda \mu_0 n (g \mu_B)^2}{k}.$$

- On retrouve l'allure des courbes expérimentales donnant la variation de l'aimantation spontanée avec la température, qui lorsque T est petit devant la température de Curie, est très voisine de l'aimantation à saturation.
- Loi de Curie Weiss: lorsqu'un champ magnétique est appliqué pour $T > T_C$, l'aimantation se déduit de l'intersection entre les deux courbes. Dans les conditions usuelles, on a toujours $X \ll 1$, et $\frac{M}{M_s} = \frac{kT}{\lambda \mu_0 (g j \mu_B)^2} \left(X - \frac{g j \mu_B B}{kT} \right) = \frac{j(j+1)}{3} X$. Il en

résulte, en introduisant l'expression de T_C et M_s , que $X(T - T_C) = \frac{j g \mu_B B_a}{k}$, et que

$$M = M_s \frac{j+1}{3j} X = n g \mu_B (j+1) X = \frac{j(j+1)}{3} \frac{(g \mu_B)^2 \lambda \mu_0 n}{k} \frac{B_a}{\lambda \mu_0} \frac{1}{T - T_C}, \text{ soit :}$$

$$M = \frac{T_C}{T - T_C} \frac{B_a}{\lambda \mu_0}.$$

On a donc bien une susceptibilité paramagnétique qui vaut $\chi_m = \frac{T_C}{T - T_C} \frac{1}{\lambda}$.

On retrouve bien tous les comportements observés dans les matériaux ferromagnétiques. Cependant, les écarts entre prévision théorique et valeurs expérimentales sont souvent importants, et ce modèle ne permet pas d'expliquer l'hystérésis remarqué dans les corps ferromagnétiques ainsi que l'allure de la courbe d'aimantation.

Il faudra donc en appeler à un autre modèle, appelé les domaines de Weiss, pour expliquer ces phénomènes. Par ailleurs, c'est la mécanique quantique seule qui permettra de justifier l'existence du champ moléculaire de Weiss.