LP 45 – Paramagnétisme, ferromagnétisme, approximation de champ moyen

11 juin 2021 Antoine Chauchat & <u>Valentin Dorel</u>

Niveau : L3

Bibliographie

 $\not\!\!\!/ = LP$ 45 2020, Cléments de la Salle et Col- \longrightarrow les gars surs léaux

Prérequis

Expériences

- Excitation magnétique
- Moment magnétique d'une spire de courant
- Ensemble canonique
- Fonction de partition

Table des matières

1	Origine du magnétisme 1.1 Observations macroscopiques 1.2 Description classique 1.3 Description quantique	2 2 3 3
2	Paramagnétisme 2.1 Modélisation 2.2 Discussion	3 3 4
3	Ferromagnétisme 3.1 Modélisation 3.2 Approximation du champ moyen 3.3 Transition de phase	4 4 6 7
4	Questions et commentaires 4.1 Questions 4.2 Commentaires	8 8 8

Introduction

On a étudié l'électromagnétisme dans le vide et l'électromagnétisme dans les diélectriques mais on n'a jamais considéré de matériaux qui interagissent avec le champ magnétique. Ces matériaux existent.

Différents matériaux dans l'entrefer

On montre à la flexcam que le bismuth et l'aluminium ne réagissent pas de la même façon. On peut enrichir avec l'azote liquide ou l'oxygène liquide (surtout les liquides les barreaux ça marche keud)

1 Origine du magnétisme

1.1 Observations macroscopiques

Tous les matériaux interagissent lorsqu'on les soumet à un excitation magnétique. De la mêm manière que la matière peut modifier un champ électrique auquel elle est soumise, elle peut modifier l'excitation magnétique $\vec{\mathbf{H}}$ en acquérant une aimantation $\vec{\mathbf{M}}$.

$$\vec{\mathbf{M}} = \chi_m \vec{\mathbf{H}} \tag{1.1}$$

Aimantation : l'aimantation $\vec{\mathbf{M}}$ correspond à la densité de moment magnétique. Dans un matériau d'aimantation $\vec{\mathbf{M}}$ le moment magnétique d $\vec{\mu}$ dans un volume d τ est :

$$\mathrm{d}\vec{\mu} = \vec{\mathbf{M}}\mathrm{d}\tau \tag{1.2}$$

On distingue alors trois cas :

- Les matériau diamagnétiques ($\chi_m < 0$) et paramagnétiques ($\chi_m > 0$) qui possèdent une aimantation lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique extérieur et perdent cette aimantation quand le champ disparaît. χ_m est constante et vaut entre 1×10^{-6} et 1×10^{-3} pour des paramagnétiques et entre 1×10^{-9} et 1×10^{-6} pour des diamagnétiques.
- Les matériaux ferromagnétiques qui possèdent une aimantation permanente même en l'absence de champ magnétique extérieur. Leur suceptibilité magnétique est bien plus grandes, pour le fer $\chi_m \sim 200$.

La relation n'est *plus linéaire* dans ce cas. En effet pour $\vec{\mathbf{H}} = 0$ on a $\vec{\mathbf{M}} \neq 0$.

Ceci permet d'expliquer la manip introductive.



Fig. 1 : Susceptibilité magnétique des différents éléments. Les ferro sont trop hauts pour être vus.

Loi de Curie : La susceptibilité dépend entre autres de la température et il existe une loi qui énonce :

$$\chi_m \propto \frac{1}{T} \tag{1.3}$$

Pour les matériaux paramagnétiques c'est la loi de Curie.

1.2 Description classique

On considère un mouvement circulaire des électrons autour du noyau. Ce mouvement circulaire peut être vu comme une spire de courant donc un moment magnétique $\vec{\mu}$. Ce moment magnétique peut être relié au moment cinétique de l'électron $\vec{\mathbf{L}}$ avec le rapport gyromagnétique de l'électron γ :

$$\vec{\boldsymbol{\mu}} = \gamma \vec{\mathbf{L}} \quad \text{avec} \quad \gamma = -\frac{e}{2m_e} = -8,79 \times 10^{10} \,\text{C/kg} \tag{1.4}$$

Ainsi ces petits moments magnétiques vont s'orienter selon le champ magnétique extérieur ce qui fera apparaître une aimantation induite. Ceci traduit un comportement paramagnétique.

On peut également se dire que le sens de parcours de l'électron sur son orbite va être déterminé par la loi de Lenz et va ainsi s'opposer au champ extérieur ce qui traduit un comportement diamagnétique.

En réalité dans une approche purement classique le théorème de Leeuwen stipule que les effets paramagnétiques et diamagnétiques se compensent. L'origine de ces comportements est donc quantique.

1.3 Description quantique

Dans une approche semi classique on considère la quantification du moment cinétique :

$$L = m\hbar \implies \mu = -m\mu_{\rm B} \quad \text{avec} \quad \mu_{\rm B} = \frac{e\hbar}{2m_e}$$
 (1.5)

Le coefficient $\mu_{\rm B}$ est appelé magnéton de Bohr et sa valeur est $\mu_{\rm B} = 9.22 \times 10^{-24} \,{\rm Am^2}$.

En réalité il faudrait également prendre en compte le spin qui se couple au moment cinétique orbital dans un moment cinétique généralisé $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}$. Ce couplage n'a qu'une conséquence sur notre calcul : il faut ajouter un facteur g appelé facteur de Landé qui vaut g = 2 dans le cas de l'électron.

Finalement la matière peut être décrite comme des petits moments magnétiques que s'alignent sous l'effet d'un champ extérieur :	qui
$\mu = -mg\mu_{\rm B} \tag{1}$.6)

Remarque :

On n'a considéré que les moments orbitalaires des électrons et pas des nucléons. En effet le magnéton de Bohr est inversement proportionnel à la masse et ainsi la contribution des nucléons est négligeable. Dans la suite nous ne considérerons que des électrons sans spin orbital : l = 0, $m = \pm 1/2$ ainsi on prendra $\mu = \pm \mu_{\rm B}$.

2 Paramagnétisme

2.1 Modélisation

On considère N moments magnétiques situés dans un réseau cristallin (on connaît donc leur position, ainsi ils sont discernables). On les plonge dans un champ uniforme $\vec{\mathbf{B}}$. La projection des spins sur l'axe de $\vec{\mathbf{B}}$ peut donner deux valeurs

$$\vec{\boldsymbol{\mu}} \cdot \vec{\mathbf{B}} = \pm \mu_{\rm B} B. \tag{2.1}$$

Or cette projection est directement liée à l'énergie d'interaction entre le spin et le champ magnétique donc au Hamiltonien d'un spin unique

$$h_{\pm} = -\vec{\mu} \cdot \vec{\mathbf{B}} = \mp \mu_{\rm B} B. \tag{2.2}$$

On se place dans un ensemble canonique (N est fixé mais l'énergie est déterminée indirectement par l'application d'une grandeur intensive extérieure). La fonction de partition pour un spin est alors

$$z = \exp\{-\beta h_{+}\} + \exp\{-\beta h_{-}\} = \exp\{\beta \mu_{\rm B} B\} + \exp\{-\beta \mu_{\rm B} B\} = 2\cosh\left(\frac{\mu_{\rm B} B}{k_{\rm B} T}\right).$$
(2.3)

On accède alors à l'aimantation moyenne d'un spin

$$\langle \mu_i \rangle = \frac{1}{z} (\mu_{\rm B} \exp\{-\beta h_+\} - \mu_{\rm B} \exp\{-\beta h_-\}) = \mu_{\rm B} \tanh\left(\frac{\mu_{\rm B} B}{k_{\rm B} T}\right).$$
 (2.4)

L'aimantation moyenne résultante pour tous les spins (considérés comme indépendants) est

$$\langle M \rangle = \frac{N}{V} \mu_{\rm B} \tanh\left(\frac{\mu_{\rm B}B}{k_B T}\right).$$
 (2.5)

2.2 Discussion

On peu présenter le programme para.py des Cléments.

- On voit directement apparaître une compétition entre le champ magnétique, qui tend à aligner tous les spins, et la température qui tend à les désordonner
- . À fort champ et/ou basse température, il est facile d'aligner tous les spins. On atteint donc une aimantation maximale (dite de saturation) lorsque tous les spins sont alignés

$$M = \frac{N}{V}\mu_{\rm B}.\tag{2.6}$$

• À plus haute température, celle-ci tend à désorganiser les spins donc M = 0. On peut même être plus précis et retrouver une relation de proportionnalité

$$M \sim \frac{N\mu_{\rm B}^2 B}{Vk_{\rm B}T} \implies \chi_m \propto \frac{1}{T}.$$
 (2.7)

On retrouve la loi de Curie, on représente les données en Figure 2

On peut même généraliser le résultat aux atomes de spin plus complexes :

- Cr^{3+} est dans une configuration [Ar]3d³ donc $J = |L S| = \frac{3}{2}$.
- Fe³⁺ est dans une configuration [Ar]3d⁵ donc $J = |L S| = \frac{5}{2}$.
- Gd^{3+} est dans une configuration [Xe]4f⁷ donc $J = |L S| = \frac{7}{2}$.

Cependant la loi de Curie n'est empiriquement pas vérifiée à très basse température. On observe qu'en dessous d'une certaine température, la susceptilité devient très grande (genre 10^6). De plus avec ce modèle, on n'est pas capable d'expliquer les aimants permanents. Il faut aller plus loin!

3 Ferromagnétisme

3.1 Modélisation

Les milieux paramagnétiques peuvent être de différentes natures (liquide, solide, gaz) les milieux ferromagnétiques se trouvent quand à eux seulement dans l'état solide de telle manière à ce qu'on ne puisse plus négliger les interactions entre les moments magnétiques portés par les différents atomes. De plus, on a vu dans la partie précédente que l'aimantation est le résultat d'une compétition entre les interactions entre moments magnétiques et l'agitation thermique. À température ambiante, $k_BT \sim 4 \times 10^{-21}$ J. Il faut donc comparer cette énergie à celle d'interaction entre moments magnétiques.

Regardons l'ordre de grandeur de l'interaction dipolaire. Pour deux moments magnétiques $\mu_{\rm B}$ distants de r = 1 Å, leur énergie d'interaction vaut environ :

$$\frac{\mu_0 \mu_{\rm B}}{4\pi r^3} \sim 8 \times 10^{-24} \,\mathrm{J} \ll k_B T \tag{3.1}$$

Cette interaction est donc négligeable devant l'agitation thermique! Elle n'est donc pas responsable de l'alignement des moments magnétiques.

L'interaction qui en est à l'origine est purement quantique et est appelée interaction d'échange.



Fig. 2 : **Gauche** Aimantation magnétique par atome en fonction du champ magnétique appliqué pour différentes températures et pour différents échantillons (alun de chrome, alun de fer et sulfate de Gadolinium octahydrate.) **Droite** Évolution de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température entre 0 et 300 K pour le sel de Gadolinium.

Interaction d'échange : L'interaction d'échange entre moments dipolaires est due à la répulsion de Coulomb entre les deux électrons combinée au principe d'exclusion de Pauli.

Pour le comprendre, prenons le cas plus simple de deux électrons. La fonction d'onde associée aux deux électrons 1 et 2 peut s'écrire :

$$\psi(1,2) = \varphi(\vec{\mathbf{r}}_1,\vec{\mathbf{r}}_2)\chi_s(1,2) \tag{3.2}$$

qui est le produit d'une partie orbitale φ ne dépendant que de la position des électrons, et d'une partie de spin χ_s . Les électrons sont des fermions ainsi le principe de Pauli implique que la fonction $\psi(1,2)$ doit être antisymétrique par échange d'électrons, $\psi(1,2) = -\psi(2,1)$. Ainsi si une partie de ψ est symétrique, l'autre est antisymétrique et vice versa.

La partie de spin est symétrique si les deux électrons sont parallèles, antisymétrique sinon. On peut faire le raisonnement suivant :

Si les spins sont parallèles la partie orbitale est antisymétrique et donc la fonction d'onde s'annule entre les deux électrons (la probabilité pour que les électrons soient proches est faible). Dans le cas contraire les deux électrons peuvent s'approcher sans être gênés par le principe de Pauli (pas le même spin donc même position autorisée).

Deux électrons de spin parallèles seront rarement voisins, leur énergie d'interaction coulombienne sera donc plus faible et ils auront donc une énergie plus faible que deux électrons de spins opposés.

Cette interaction est équivalente à une interaction entre les spins qu'on peut représenter par le Hamiltonien effectif :

$$H_{\rm int} = -J\vec{\mathbf{S}}_1\vec{\mathbf{S}}_2 \tag{3.3}$$

Avec J la constante nommée *intégrale d'échange*. Lorsque cette constante est positive la configuration qui minimise l'énergie est effectivement celle de spins parallèles, c'est ce qu'on appelle le ferromagnétisme. Le cas opposé, J < 0 est appelé antiferromagnétisme.

 $OdG: J \sim 0.1 \,\mathrm{eV}$

Maintenant qu'on a un hamiltonien qui traduit les interactions entre spins autant l'ajouter au Hamiltonien qu'on étudiant précedemment.

3.2 Approximation du champ moyen

Prenons un matériau ferromagnétique dans l'ensemble canonique (T, N) fixés et on le modélise par un réseau de N spins indicés par i ou j (peu importe la dimension du réseau). On note V son volume ce qui nous fait une densité n = N/V de moments dipolaires/spins.

On présence d'un champ extérieur $\vec{\mathbf{B}}_0$ et en tenant compte de l'interaction d'échange, le Hamiltonien s'écrit

$$H = -\sum_{i} \mu_{\rm B} \vec{\mathbf{S}}_{i} \cdot \vec{\mathbf{B}}_{0} + \sum_{(i,j) \text{voisins}} J \vec{\mathbf{S}}_{i} \cdot \vec{\mathbf{S}}_{j}.$$
(3.4)

Ce Hamiltonien est appelé Hamiltonien de Heisenberg en l'honneur de son inventeur en 1928. La deuxième somme est une somme sur les spins j lpus proches voisins d'un spin i. Le nombre de ces plus proches voisins dépend de la géométrie du réseau, on le note z.

Au vu de l'écriture du Hamiltonien, on considère que les spins voient localement le champ extérieur imposé \mathbf{B}_0 . Ceci nécessite de s'arrêter au premier ordre et de négliger le champ réponse de la matière.

On peut réécrire ce Hamiltonien en faisant apparaître un nouveau champ magnétique le champ effectif $\vec{\mathbf{B}}_{i}^{e}$ qui dépend encore de l'indice *i*.

$$H = -\sum_{i} \mu_{\rm B} \vec{\mathbf{S}}_{i} \cdot \vec{\mathbf{B}}_{i}^{\rm e}, \vec{\mathbf{B}}_{i}^{\rm e} = \vec{\mathbf{B}}_{0} + \frac{J}{\mu_{\rm B}} \sum_{j, \text{ppv}(i)} \vec{\mathbf{S}}_{j}.$$
(3.5)

Le terme ajouté au champ extérieur est nommé *champ moléculaire*. C'est ce terme qui est propre aux milieux ferromagnétiques mais il rend aussi le système insolvable analytiquement.

Mais heureusement en 1907, Weiss a proposé l'approximation de champ moyen qui consiste à négliger les fluctuations de ce champ moléculaire et à le remplacer par sa valeur moyenne. Dans un cristal ferromagnétique, chaque spin a la même valeur moyenne, reliée à l'aimantation $\vec{\mathbf{M}}$ par

$$\vec{\mathbf{M}} = n\mu_{\rm B} \sum_{i} \vec{\mathbf{S}}_{i}.$$
(3.6)

Le champ effectif moyen est donc le même en tout point du réseau et de la forme

$$\vec{\mathbf{B}}_i^{\mathrm{e}} = \vec{\mathbf{B}}^{\mathrm{e}} \tag{3.7}$$

$$= \vec{\mathbf{B}}_0 + \lambda \vec{\mathbf{M}}, \lambda = \frac{zJ}{\mu_{\rm B}^2} n.$$
(3.8)

d'où
$$H = -\sum_{i} \mu_{\rm B} \vec{\mathbf{S}}_{i} \cdot (\vec{\mathbf{B}}_{0} + \lambda \vec{\mathbf{M}})$$
 (3.9)

$$= -\sum_{i} \mu_{\rm B} \vec{\mathbf{S}}_{i} \cdot \vec{\mathbf{B}}^{\rm e}. \tag{3.10}$$

On reconnaît alors le Hamiltonien étudié pour le paramagnétisme, on utilise donc le résultat déjà trouvé, en remplaçant le champ B par B^{e} et on trouve une nouvelle équation d'auto-cohérence

$$M = \frac{N}{V} \mu_{\rm B} \tanh\left(\frac{\mu_{\rm B}}{k_{\rm B}T} (B_0 + \lambda M)\right). \tag{3.11}$$

Puis on fait l'étude en champ nul $\vec{\mathbf{B}}_0 = \vec{\mathbf{0}}$ ce qui ouvre la voie à la dernière partie.

3.3 Transition de phase

Animation GeoGebra de Pascal Wang dans son dossier LP45.

À partir de l'équation autocohérente obtenue et sans champ extérieur on remarque qu'il existe toujours une solution M = 0 ce qui correspond à un état non aimanté. Mais lorsque T passe au dessus d'une certaine température critique appelée température de Curie il existe deux autres solutions symétriques, témoins d'une aimantation permanente même sans champ extérieur.

En appliquant un champ extérieur on brise cette symétrie et on favorise une configuration par rapport à l'autre.

🖕 Clou du spectacle

Chauffer le clou si c'est pas trop long !

On voit dans le Table 1 quelques ordres de grandeurs pour des éléments ferromagnétiques.

Élément	$T_c(\mathbf{K})$	$M_{\rm sat} \times 10^4{\rm A/m}$
Fer (Fe)	1043	14
Cobalt (Ce)	1388	11
Nickel (Ni)	627	4
gadolinium (Gd)	293	16
Dysprosium (Dy)	85	24
Magnétite (Fe $_3O_4$)	858	4

Tab. 1 : Ordres de grandeur de température de Curie et d'aimantation à saturation pour plusieurs ferromagnétiques.

Néanmoins l'approximation du champ moyen n'est pas parfaite :

- Il prédit une transition de phase à 1D alors qu'il n'y en a pas
- Il prédit de mauvais coefficients (notamment l'exposant critique) pour une dimension inférieure à 4.

Conclusion

On a vu aujourd'hui l'origine du comportement magnétique des matériau. On a notamment vu que cela ne s'expliquait que par des interactions quantiques. En prenant cela en compte dans notre Hamiltonien et en faisant une approximation de champ moyen on a pu arriver à une résolution graphique qui permet de retrouver le comportement observé expérimentalement.

Une autre propriété caractéristique d'un matériau ferromagnétique est l'hystérésis. En effet si on trace la courbe M = f(H) on observe un cycle d'hystérésis, la valeur de M dépend de l'histoire du matériau. L'origine de cette hystérésis s'interprète au niveau mésoscopique par le déplacement des parois de domaines de Weiss, domaines d'aimantation uniforme.

Domaines de Weiss Faire la manip ou montrer la vidéo.

4 Questions et commentaires

4.1 Questions

٠

•

4.2 Commentaires