

# LP45 – PARAMAGNÉTISME, FERROMAGNÉTISME : APPROXIMATION DU CHAMP MOYEN

14 juin 2019

Lagoin Marc & Ramborghi Thomas

## Niveau : L3

### Commentaires du jury

- Le moment magnétique, son image semi-classique et son ordre de grandeur doivent être maîtrisés.
- L'origine microscopique de l'interaction d'échange doit être discutée.
- Il faut discuter du modèle du champ moyen et faire ressortir son aspect phénoménologique dans la leçon.

### Bibliographie

- *Magnétisme*, **Étienne du Trémolet de Lacheisserie** Pour les connaissances générales sur la leçon. Il est assez complexe et ce n'est donc pas forcément une bonne idée de le lire juste avant un passage à l'oral ! Il possède cependant des ordres de grandeurs ; ce qui est cool.
- *Mécanique quantique*, **Claude Cohen-Tannoudji page 386** Pour se rappeler rapidement de l'expérience de Stern et Gerlach.

### Prérequis

- Électromagnétisme dans la matière
- Atomistique (moment magnétique associé à un électron, expérience de Stern et Gerlach)
- Physique statistique (ensemble canonique, fonction de partition)

### Expériences

- ☛ Ascension paramagnétique d'un ferrofluide
- ☛ Transition ferro-para d'un clou en fer

### Table des matières

1	Classement des milieux magnétiques et propriétés macroscopiques	2
2	Rappel de résultats quantiques et positionnement du problème	3
3	Modèle microscopique du paramagnétisme	4
4	Modèle microscopique du ferromagnétisme	5

## Introduction

Les milieux magnétiques ont toujours été une source d'attrait pour l'Homme. Tout d'abord ils ont commencé par attiser notre curiosité à travers la capacité d'un matériau aimanté à attirer à distance un autre objet aimanté. Très vite, nous avons su en tirer parti notamment pour s'orienter dans l'espace sous forme de boussole. Les applications ont continué de se multiplier du ticket de métro aux machines électriques en passant par la dynamo.

### Transition :

Comment pouvons-nous expliquer que certains matériaux s'aimantent en présence d'un champ et d'autres possèdent une aimantation spontanée ? En bon physicien, nous commencerons par recenser des différents types de matériaux magnétiques ainsi que les propriétés qui leur sont associées, observable à l'échelle macroscopique. Dans une seconde partie, nous proposerons des modèles microscopiques permettant de justifier leurs propriétés.

## 1 Classement des milieux magnétiques et propriétés macroscopiques

Certains corps plongés soumis à une excitation magnétique  $\vec{H}$  acquiert une aimantation  $\vec{M}$ . Nous parlons alors d'aimantation induite. Pour quantifier le phénomène, nous définissons la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  donnée par la relation :

$$\chi_m = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H=0} \quad (1)$$

Nous distinguons les matériaux à aimantation faible pour lesquels nous considérons leur réponse linéaire. Dans ce cas, nous pouvons écrire :

$$\vec{M} = \overline{\chi_m} \vec{H} \quad (2)$$

Si le milieu peut, de plus, être considéré homogène et isotrope (LHI) alors  $\chi_m$  est un simple scalaire. Dans cette catégorie, nous retrouvons :

- les milieux dit diamagnétique. Ces derniers sont caractérisés par une susceptibilité faible ( $\chi_m \approx 10^{-5}$ ) et négative. Ceci signifie que la réponse de ces matériaux vient s'opposer à la contrainte imposée par le milieu extérieur. Nous retrouvons la loi de Lenz qui était apparue lors de l'étude des phénomènes d'induction. L'origine du diamagnétisme est une modification du mouvement orbital des électrons autour du noyau sous l'effet du champ. Pour cette raison, a priori, tous les matériaux sont diamagnétiques. Cependant, il s'agit d'un effet tellement faible qu'il est masqué dès lors qu'un autre effet vient s'ajouter à ce dernier. Au niveau macroscopique, la réponse de ces matériaux est quasiment indépendante de la température.

*Nota Bene* : Notons que certains matériaux dit supraconducteur peuvent avoir des grandes valeurs de  $\chi_m$  (égale à -1) mais ces cas exotiques seront étudiés dans un cours qui leur sera dédié.

*Nota Bene* : Il est utile pour les questions de se rappeler que le théorème de Bohr-van Leeuwen montre qu'un simple modèle classique ne permet pas d'expliquer le diamagnétisme. En effet si nous calculons l'énergie libre d'un tel matériau soumis à un champ  $\vec{B}$ , nous remarquons qu'il est possible de trouver un changement de variable tel que le potentiel vecteur n'intervienne plus dans l'hamiltonien donc que le matériau ne subit pas de couplage par le champ imposé qui est pourtant l'origine de l'aimantation. En mécanique quantique il n'y a pas de commutation et il reste nécessairement un terme dépendant de  $\vec{A}$ .

- les milieux dit paramagnétique. Ils sont caractérisés par une susceptibilité plus élevée ( $10^{-5} < \chi_m < 10^{-3}$ ) qui reste faible et de signe positive. Nous pouvons subdiviser cette catégorie en 2 sous-ensembles : le paramagnétisme intrinsèque de Pauli dû aux électrons de la bande de conduction dans les métaux (levé de dégénérescence en présence de champ) et le paramagnétisme d'orientation que nous étudierons en détails par la suite. Contrairement aux matériaux diamagnétiques, leur aimantation dépend de la température (pour la 2<sup>ème</sup> sous-catégorie). Elle est d'autant plus faible que la température est élevée, ce qui indique que le processus sous-jacent est en compétition avec l'agitation thermique. Par ailleurs si nous traçons la variation de l'aimantation en fonction de l'excitation imposée pour différentes températures, nous constatons qu'elles sont d'autant plus linéaires que la température augmente. Idéalement, l'inverse de la susceptibilité varie linéairement avec la température : il s'agit de la loi de

Curie.

*Nota Bene* : L'une des contributions à l'écart à cette idéalité est le paramagnétisme de Van Vleck (mais je ne sais pas ce que s'est...).

Expérimentalement, nous observons le paramagnétisme dans :

- des atomes, molécules et défauts cristallins ayant un nombre impair d'électrons (pour lesquels le moment cinétique total ne peut pas s'annuler mais il ne faut pas spoiler donc nous ne le dirons pas à ce moment-ci!). Nous pouvons citer : les atomes de sodium (Na) libres, monoxyde d'azote (NO) gazeux, radicaux libres organiques comme triphenylmethyl ( $C(C_5H_5)_3$ ).
- des atomes et ions libres, avec une couche électronique interne partiellement remplie comme les éléments de transition, les terres rares et les actinides. Nous pouvons citer :  $Mn^{2+}$ .
- quelques composés avec le nombre pair d'électrons comme dans le dioxygène ( $O_2$ )
- les milieux dit antiferromagnétique dont le comportement de la susceptibilité est similaire à celle des paramagnétiques au dessus d'une température dite de Néel. En dessous de cette température, un phénomène similaire à celui des matériaux ferromagnétiques tend à diminuer la susceptibilité à une valeur limite lorsque la température tend vers le zéro absolu. Nous ne développerons pas plus cette catégorie dans la leçon.

*Nota Bene* : Nous assistons à un arrangement antiparallèle des moments magnétiques en sous réseau dont les contributions tendent à s'annuler (pas strictement dans le cas générale où la forme des sous réseau peut être exotique). Cet effet se fait d'autant plus sentir que l'agitation thermique qui s'y oppose est faible.

Contrairement à ces différents types de milieux précédemment évoqués, certains possèdent une réponse qui ne peu plus être considéré linéaire en l'excitation extérieur. Nous parlerons dans ce cas d'aimantation forte. Dans cette catégorie, nous retrouvons :

- les milieux dit ferromagnétique. Pour ces derniers, nous observons que la susceptibilité devient infini à une température qui n'est plus le zéro absolue. Nous appellerons cette température : la température de Curie. En dessous de cette valeur critique, nous nous attendons à ce qu'un phénomène physique qui est pas présent dans les autres matériaux deviennent prépondérant devant l'agitation thermique. Ceci se traduit par la présence d'une aimantation spontanée, même en absence de champ extérieur. L'aimantation tend vers une valeur limite lorsque la température tend vers 0K. Nous tenterons d'expliquer cette observation par la suite. Finalement, nous observons également que certains morceau de matériau ferromagnétique n'ont en réalité pas d'aimantation spontanée. Lorsque nous imposons une excitation extérieur à ce matériau il s'aimante. Nous pourrions nous attendre à ce que l'aimantation disparaisse avec le champ excitateur. Cependant ce n'est pas ce qui est observé!
- les milieux dit ferrimagnétique. Il présente également une aimantation spontanée caractérisée par une température critique. Cependant cette aimantation est beaucoup plus sensible aux variations de température. Nous pouvons en effet retrouver une aimantation nulle en dessous de la température de Curie (compensation des sous réseaux). Comme les matériaux antiferromagnétiques, nous n'en parlerons pas plus dans cette leçon.

### ♪ Transition :

Maintenant que nous avons correctement caractérisé les différents types de matériaux magnétiques, nous allons voir comment les caractéristiques quantiques de la matière permettent de justifier ces observations. Nous nous pencherons sur les milieux paramagnétiques et ferromagnétiques.

## 2 Rappel de résultats quantiques et positionnement du problème

Comment les atomes peuvent-il interagir avec une excitation extérieur ? Une expérience bien connu dans le modèle de la mécanique quantique, nous permet de répondre à cette question : il s'agit de l'expérience de Stern et Gerlach réalisée en 1922. Cette expérience a montré la quantification du moment magnétique des atomes par l'utilisation d'un champ inhomogène. Il ne peut prendre que les valeurs  $M = -g\hbar\gamma m_J$  où  $g$  est le facteur de Landé, qui dépend de la particule considérée (5,586 pour le proton et -3,826 pour le neutron, entre 1 et 2 pour l'électron),  $\gamma$  le rapport gyromagnétique.  $m_J$  est un nombre quantique associé au couplage spin-orbite, prenant ses valeurs entre  $-J$  et  $J$  avec  $J$  le moment cinétique total ( $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ).

### Transition :

Le moment magnétique est donc une grandeur physique permettant l'interaction avec un champ. Nous allons voir si cette interaction permet d'expliquer les propriétés macroscopiques d'un matériau paramagnétique.

Devons-nous tenir compte des moments magnétique des nucléons et des électrons ou pouvons-nous restreindre notre étude? Nous avons vu que le facteur de Landé variait peu avec la particule considérée. Qu'en est-il du rapport gyromagnétique? Il s'écrit :

$$\gamma = \frac{e}{2m} \quad (3)$$

La masse de l'électron étant environ 2000 fois plus faible que celle des nucléons, le moment magnétique de ces derniers sont négligeables devant ceux des électrons et ne seront pas pris en compte pour la suite. Nous allons pouvoir alléger les notations. Nous introduisons par la suite le magnéton de bohr relié au rapport gyromagnétique de l'électron par :

$$\mu_B = \hbar\gamma \quad (4)$$

Pour des électrons sans moment cinétique orbital nous avons :  $l = 0$ ,  $s = \frac{1}{2}$ . Dans ce cas nous avons :  $m_j = \pm\frac{1}{2}$  et  $g = 2$ , soit  $M = \pm\mu_B$ .

## 3 Modèle microscopique du paramagnétisme

Nous allons étudier le magnétisme des électrons localisés (nous rappelons qu'il y a 2 types de paramagnétisme), pour cela nous considérons des moments magnétiques permanents, c'est à dire des espèces possédant des électrons non-appareillés. Nous supposons que les interactions entre les différents spin sont négligeables.

Nous considérons alors un ensemble de  $N$  électrons sans interactions dans un volume  $V$ , en contact avec un thermostat à température  $T$ . Nous nous plaçons donc dans l'ensemble canonique. L'énergie d'interaction est :

$$U = -\vec{M} \cdot \vec{B} = g m_j \mu_B B = \pm\mu_B B \quad (5)$$

Nous avons négligé les interactions entre les électrons en négligeant les interactions spin-spin et en considérant  $l = 0$ . Par conséquent la fonction de partition se factorise et l'aimantation totale est la somme de toutes les contributions individuelles.

Un électron est un fermion de spin  $\frac{1}{2}$ . Il possède en conséquence 2 états propres que nous noterons  $|\uparrow\rangle$  et  $|\downarrow\rangle$ . Nous choisisons la direction du champ comme axe de quantification. Le premier état est choisit aligné avec le champ magnétique  $\vec{B}$  et possède l'énergie  $E_\uparrow = \mu_B B$  et le second possède donc un spin opposé au champ magnétique et une énergie  $E_\downarrow = -\mu_B B$ . la fonction de partition à une particule est alors :

$$z = e^{-\frac{E_\downarrow}{k_B T}} + e^{-\frac{E_\uparrow}{k_B T}} = 2 \cosh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \quad (6)$$

Nous pouvons alors calculer l'aimantation moyenne  $\mathcal{M}$  pour un électron :

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \frac{M_\uparrow e^{-\frac{E_\uparrow}{k_B T}} + M_\downarrow e^{-\frac{E_\downarrow}{k_B T}}}{z} = \mu_B \frac{-e^{-\frac{\mu_B B}{k_B T}} + e^{-\frac{-\mu_B B}{k_B T}}}{2 \cosh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)} = \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \quad (7)$$

Nous avons donc pour l'ensemble de nos électrons :

$$\langle M \rangle = \frac{N}{V} \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right) \quad (8)$$

- Tout d'abord, nous remarquons que l'aimantation induite est bien le résultat d'une compétition entre un gain d'énergie à aligner tous les moments donné par le terme en  $\mu_B B$  et l'agitation thermique qui tend à homogénéifier les orientation possible par les moments magnétiques représenté par le terme en  $k_B T$ .
- À fort champ ou basse température ( $\mu_B B \gg k_B T$ ), nous tendons vers une saturation de  $\langle M \rangle \rightarrow n \mu_B$  correspondant à la même orientation pour tous les spin.

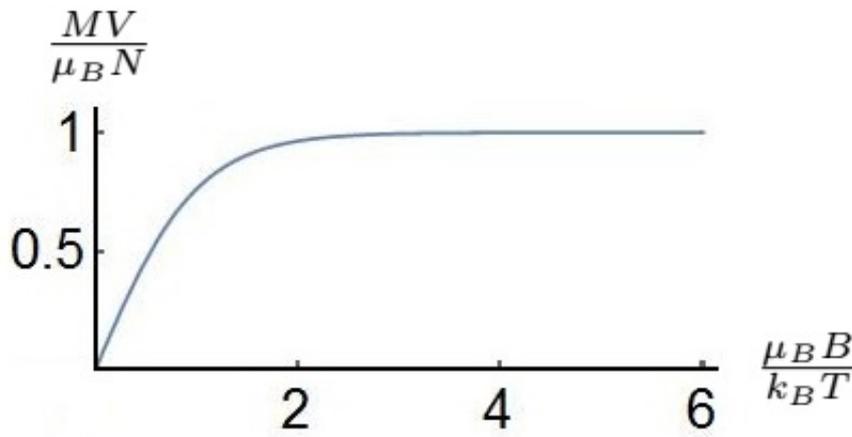


FIGURE 1 – Schéma donnant l'évolution de l'aimantation avec le champ.

- À faible champ ou haute température ( $\mu_B B \ll k_B T$ ), nous pouvons effectuer un développement limité de la tangente hyperbolique :

$$\langle M \rangle = \frac{n\mu_B^2 B}{k_B T} = \frac{n\mu_0 \mu_B^2}{k_B T} H \quad (9)$$

Nous retombons bien à cette limite à une réponse linéaire en l'excitation. De plus la loi de Curie y est vérifiée :  $\chi_m \propto \frac{1}{T}$ .

Effectuons pour finir un ordre de grandeur pour une étude à température ambiante sous un champ  $B = 1\text{T}$ . Nous trouvons :  $\frac{\mu_B B}{k_B T} = 0,002$  par conséquent nous sommes bien dans la partie linéaire. Par ailleurs, nous trouvons  $\chi_m \approx 2,2 \cdot 10^{-3} \text{m}^{-3}$  ce qui correspond bien à l'ordre de grandeurs évoqué en première partie.

### ♪ Transition :

Nous avons expliqué un type de magnétisme, cependant nous avons négligé les interactions entre les spin, et si nous les prenons en compte ?

## 4 Modèle microscopique du ferromagnétisme

Les milieux paramagnétiques peuvent être de natures différentes (liquide, solide...) contrairement aux milieux ferromagnétiques se trouvent quant à eux seulement dans l'état solide, de telle manière que nous ne puissions plus négliger les interactions entre les moments magnétiques portés par les différents atomes. En mécanique quantique, nous appelons cette interaction : l'interaction d'échange (voir le livre Magnétisme de Trémolet page 126 et 307).

*Nota Bene* : Nous avons vu dans la partie précédente que l'aimantation est le résultat de la compétition entre les interactions entre moments magnétiques et l'agitation thermique. À température ambiante,  $k_B T = 4 \cdot 10^{-21} \text{J}$ , il faut comparer les énergies d'interaction entre moments magnétiques à cette énergie. Or si nous raisonnons de manière classique, la seule interaction possible entre les moments magnétiques est l'interaction dipolaire. Elle nous donne, pour deux moments  $\mu_B$  situés à une distance  $r = 1 \text{Å}$ , une valeur de :  $\frac{\mu_0 \mu_B^2}{4\pi r^3} \approx 8 \cdot 10^{-24} \text{J}$ . Cette interaction est donc négligeable devant l'agitation thermique et un ne devrait pas avoir de ferromagnétisme.

Nous reprenons notre système de  $N$  particules identiques dans un volume  $V$  (densité  $n$ ) en présence d'une induction magnétique  $\vec{B}$ . Chaque particule ayant en moyenne  $Z$  voisins, et nous notons le moment magnétique  $M = \pm \mu_B = \sigma_i \mu_B$ . Nous obtenons donc une énergie d'interaction de la forme :

$$U = \sum_i -\sigma_i \mu_B B + \sum_i -J \sum_{k \text{ voisin de } i} \sigma_i \sigma_k \mu_B^2 \quad (10)$$

$$U = \sum_i -\mu_B \sigma_i (B + J \mu_B \sum_{k \text{ voisin de } i} \sigma_k) \quad (11)$$

Le calcul général en utilisant cette énergie pour le système n'est pas solvable analytiquement. Nous allons donc faire une approximation, dite l'approximation de champ moyen proposée par Pierre Weiss en 1907. Elle consiste à considérer que l'interaction d'un spin avec chacun des spin voisins revient à interagir avec l'aimantation moyenne d'un électron dans le solide donnée par :  $\mathcal{M} = \frac{M}{n} = \frac{\mu_B}{n} \sum_i \sigma_i$ . Cette approximation revient à négliger les fluctuations de  $\sigma_i$  autour de  $\frac{\mathcal{M}}{\mu_B}$ . Elle se traduit dans équation en posant :

$$\mu_B = \sum_{k \text{ voisin de } i} \sigma_k = Z \mathcal{M} \quad (12)$$

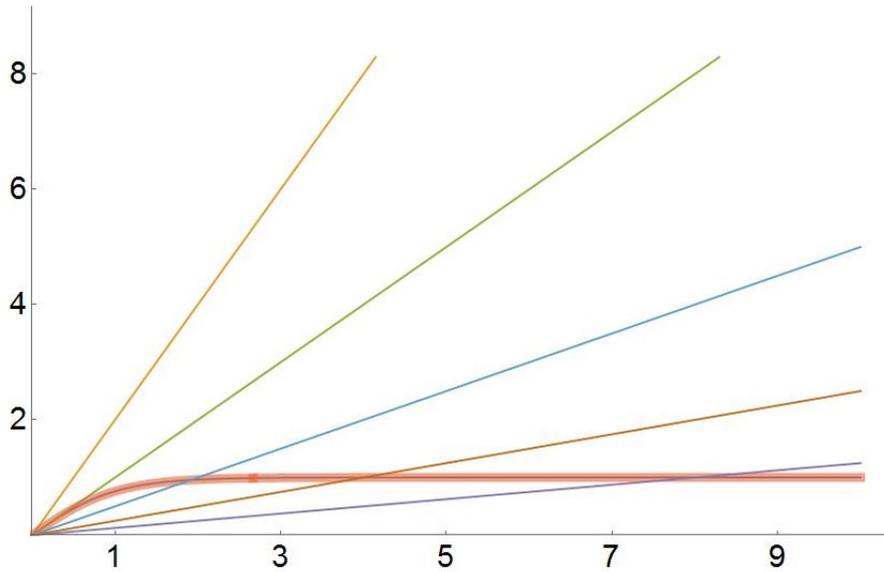


FIGURE 2 – Résolution de l'équation autocohérente pour l'aimantation.

Nous obtenons alors :

$$U = -\mu_B(B + JZ\mathcal{M}) \sum_i \sigma_i = \sum_i U_i \quad (13)$$

Nous nous retrouvons dans le cas du paramagnétisme avec un champ effectif  $B_{eff} = B + JZ\mathcal{M}$  composé d'un terme supplémentaire que nous appelons champ moléculaire, provenant de l'interaction quantiques entre électrons.

Nous pouvons dès lors appliqué le même calcul calcul que pour le cas des matériaux paramagnétiques. Nous obtenons alors, pour 1 électron, une aimantation moyenne de :

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B(B + JZ\mathcal{M})}{k_B T}\right) \quad (14)$$

Le résultat obtenu est une équation autocohérente. Nous allons la résoudre graphiquement dans le cas où  $B = 0$ . Le résultat obtenu est donné en figure 2.

- Pour  $T < T_C$ , nous avons une aimantation non-nulle même pour  $B = 0$ . Nous retrouvons bien la caractéristique des matériaux ferromagnétiques donnée en première partie. La température critique, appelé température de Curie est :

$$T_C = \frac{JZ}{k_B} \quad (15)$$

- Pour  $T > T_C$ , il n'y a que la solution correspondant à une aimantation nulle. Nous sommes donc dans le cas des matériaux paramagnétiques. À la température un matériau subis une transition de phase ferro-para!

Nous donnons la valeur de la température de Curie pour certains composés :

Élément \ Grandeurs	$T_C$ (K)	$M_{sat}$ ( $10^4 \text{ A.m}^{-1}$ )
Fer	1043	14
Cobalt	1388	11
Nickel	627	4
Gadolinium	293	16
Dysprosium	85	24
Magnétite	858	4

## Conclusion

Nous avons vu que même si il n'est pas complètement résolu, on peut expliquer de manière convenable les phénomènes dus au magnétisme dans la matière. Le paramagnétisme (effet faible et commun), et le ferromagnétisme (effet fort, rare). Ces effets sont dus aux moments magnétiques microscopiques créés par le moment cinétique des différentes particules présentes dans la matière. On note aussi qu'il faut avoir recours à la mécanique quantique pour comprendre ces phénomènes.

Si vous avez encore les problématiques initiale en tête quelque chose doit vous tracasser! Nous avons dit que certains matériaux ferromagnétique ne possédait pas d'aimantation spontanée à l'échelle macroscopique. C'est le cas de 2 trombones ou 2 clous mis en contact.



### Aimantation d'un trombone



☹ En préparation

Frottez un aimant et un trombone. Déplacez ce dernier rapidement toujours dans le même sens, plutôt que d'avant en arrière. Nous montrons au jury, en comparant à un trombone témoin, que notre trombone est devenu un aimant alors que le témoin n'en est pas un.

*Nota Bene* : le frottement permet deux choses : tout d'abord nous échauffons le trombone en surface. Par ailleurs nous sommes au plus près de l'aimant où le champ est le plus fort. Nous lui permettons ainsi de réorienter ces domaines de Weiss.

À suivre ...