

Chapitre : Magnétisme Moléculaire

Magnétisme : unités

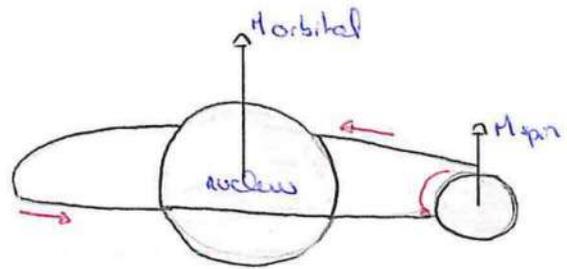
- Magnetic flux density, magnetic induction : B (gauss G, Tesla T)
- Magnetic flux : Φ (maxwell Mx)
- Magnetic potential difference, magnetomotive force : \mathcal{U}, F (gilber Gb)
- Magnetic field strength, magnetizing force : H (oersted Oe)
- Magnetization : M (emu/cm³)
- Magnetic polarization, intensity of magnetization : J, I

1 Tesla = 10 000 Gauss

Système paramagnétique vs diamagnétique

Paramagnetic → materials are attracted by a strong magnet

ions or molecule atoms
organic radicals
→ arises from unpaired electrons. Each electron has a magnetic moment with one component associated with the spin angular momentum of the electron and a second component associated with the orbital angular momentum.

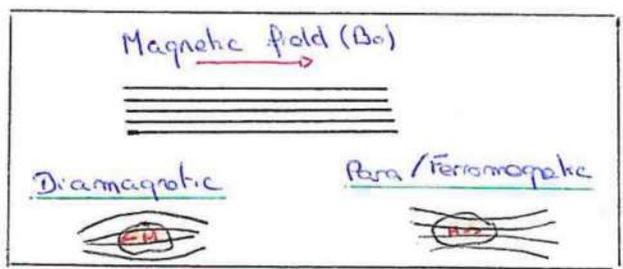


- Spin magnetic moment: due to the "rotation" of an electron.
- Orbital magnetic moment: due to the "revolution" of an electron about the nucleus.

Paramètre clé : susceptibilité magnétique χ qui est la capacité d'un solide à s'aligner sous l'action d'un champ magnétique H .

$$\chi = \frac{\delta M}{\delta H}$$

Quand le champ magnétique est assez faible, χ est indépendant de H . $M = \chi H$.



Mesure de χ :

1. Balance de Gouy
2. Balance d'Evans
3. SQUID

Utilisation de χ :

1. Mesure de χ vs T
2. Spectroscopie RPE (résonance paramagnétique électronique)

$$\chi = \chi^D + \chi^P$$

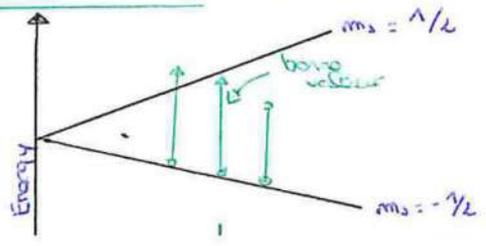
χ^D : valeur mesurée (diamagnétique)
χ^P : contribution paramagnétique

$$\chi = \sum_i \chi_{A_i} + \sum_j \chi_{B_j}$$

C'est une contribution atomique.

Effet Zeeman pour un électron : Effet d'un champ magnétique sur $S = 1/2$

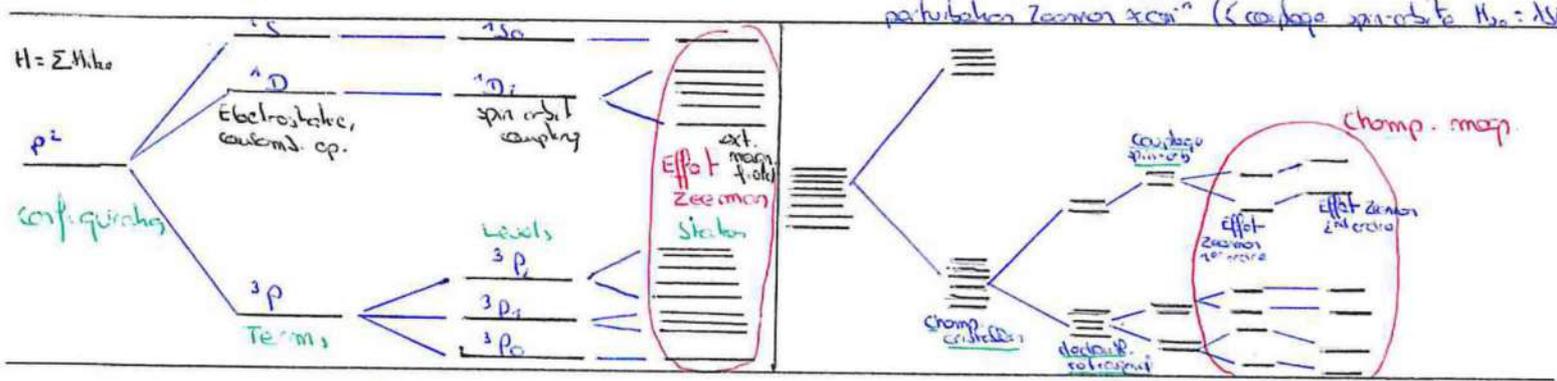
$$H_{Zeeman} = g \beta H S_z$$



$$\Delta E = h\nu = g \beta H \text{ (RPE)}$$

β = Magneton de Bohr = $9.2740 \cdot 10^{-24}$ J/T
 g = facteur de Landé (2,0023 pour l'électron)
 H = champ magnétique.

entre métaux que avec n électrons non appariés : état fondamental $S = n/2$.
 - évêe de dégénérescence des $2S+1$ niveaux de spin :



Formule de Van Vleck

Expression qui permet d'étudier la variation χ en fonction de T .
 On considère l'énergie E_n du n -ième niveau électronique d'un complexe soumis à un champ magnétique externe H , et on admet que E_n peut être développée en série de Taylor

$$E_n = E_n^{(0)} - \underbrace{E_n^{(1)} H}_{\text{Zeeman 1^{er} ordre}} + \underbrace{E_n^{(2)} H^2}_{\text{Zeeman 2^e ordre}} + \dots$$

A chaque niveau n , on peut associer un moment magnétique μ_n défini par :

$$\mu_n = - \frac{\delta E_n}{\delta H} = -E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)} H - \dots$$

le moment magnétique total M (magnétisation) est obtenu en supposant que les niveaux n sont peuplés selon la loi de distribution de Boltzmann, soit :

$$M = \frac{N \sum \mu_n e^{-E_n/kT}}{\sum (e^{-E_n/kT})}$$

k : constante de Boltzmann
 N : nombre d'avogadro.

Si H est suffisamment faible, $H/kT \ll 1$ et : $e^{-E_n/kT} \approx e^{-E_n^{(0)}/kT} (1 - (E_n^{(1)} H/kT))$

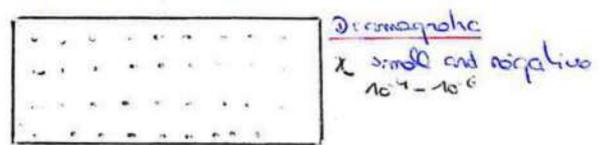
$$M = \frac{N \sum (-E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)} H) (1 - (E_n^{(1)} H/kT)) e^{-E_n^{(0)}/kT}}{\sum (1 - (E_n^{(1)} H/kT)) e^{-E_n^{(0)}/kT}}$$

- Condition expérimental : pour $H=0$, $M=0$ si le composé ne conserve aucun moment magnétique permanent, d'où :

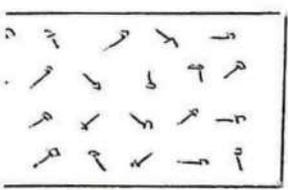
$$\sum E_n^{(1)} \exp(-E_n^{(0)}/kT) = 0$$

- En ne conservant dans M que les termes linéaires en H et on expriment la susceptibilité magnétique χ selon $\chi = M/H$, on obtient la formule de Van Vleck.

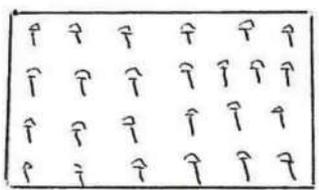
$$\chi = \frac{N \sum (E_n^{(1)2}/kT - 2E_n^{(2)}) e^{-E_n^{(0)}/kT}}{\sum \exp(-E_n^{(0)}/kT)}$$



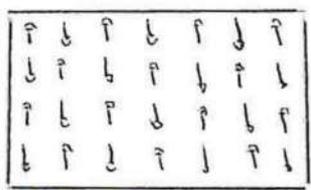
Alignement des matériaux magnétiques



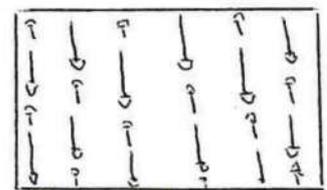
paramagnétique
 χ small and positive
 $10^{-3} - 10^{-2}$



ferromagnétique
 χ large and positive
 dépend de microstructure

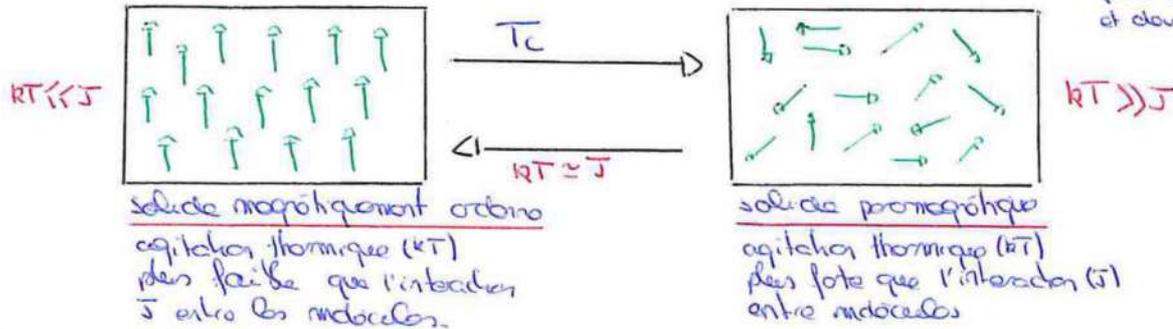


antiferromagnétique
 χ small and positive



ferrimagnétique
 χ large and positive

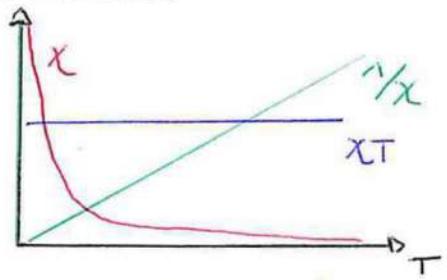
es moments magnétiques s'orientent à la température de Curie (T à laquelle un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique perd son caractère magnétique et devient paramagnétique).



Influence de la température

• Loi de Curie: composé paramagnétique

$$\chi = \frac{M}{H}$$



$$\chi = \frac{C}{T}$$

— constante de Curie

• Langevin: chaque atome est porteur d'un moment magnétique. Sous l'effet d'un champ magnétique H, ces moments tendent à s'orienter parallèlement, mais cette orientation est contrariée par l'agitation thermique qui tend à les répartir uniformément.

En tenant compte de la répartition de Boltzmann de la direction des moments magnétiques il déduit que :

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT}$$

— moment magnétique effectif de l'atome ou de l'ion.

$$\chi = \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3kT}$$

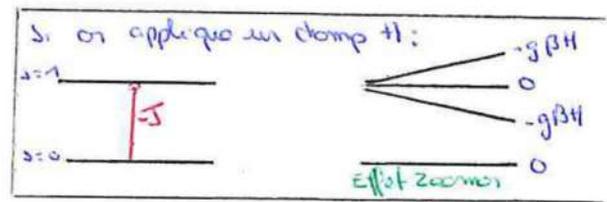
sur 1 seul → entre magn.

pour plusieurs centres paramagnétiques : éléments de transition, biradicaux, radicaux organiques.

$$H = -J S_A S_B$$

— constante de couplage

$$S = E_{s=0} - E_{s=1}$$



Exemple : dimère $Cu^{2+} - L - Cu^{2+}$
 $s_T = |S_A + S_B|, \dots, |S_A - S_B|$, $S_A = S_B = \pm 1/2$
 $s_T = 1, 0$



Si T est suffisamment élevée, on peut penser les niveaux $s=1$ des antiferreaux peuvent avoir une magnétisation.

sur T élevée, le système n'exprime plus son couplage.

