



Paramagnétisme des moments localisés

Unité Mixte de Physique



Théorie du paramagnétisme

- ◆ Un matériau paramagnétique est généralement constitué de moments magnétiques isolés.
- ◆ On considère un système comprenant N moments magnétiques par unité de volume.
- ◆ L'état d'un atome est défini par le nombre quantique J et les $(2J+1)$ projections de \vec{J} sur l'axe de quantification z .

Paramagnétisme des moments localisés



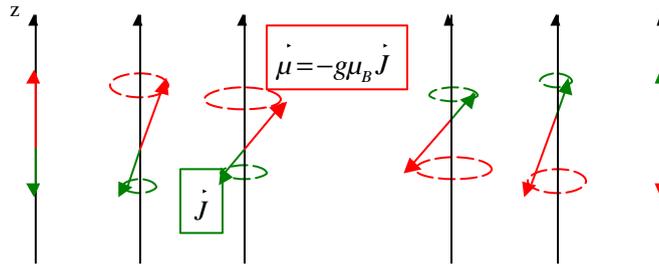
Unité Mixte de Physique

En l'absence de champ magnétique

- ◆ Toutes les directions sont équivalentes (dégénérescence) \Rightarrow les $(2J+1)$ états ont la même énergie et la même probabilité d'occupation.

$m_j = -J$	$-J+1$	$-J+2$...	$J-2$	$J-1$	J
------------	--------	--------	-----	-------	-------	-----

Paramagnétisme des moments localisés



2 Unité Mixte de Physique



This document is for information only and does not constitute an offer. The information is provided for reference only. The information is not intended to be used for any purpose other than that for which it is provided. The information is not intended to be used for any purpose other than that for which it is provided.

Avec un champ magnétique appliqué

- ◆ Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, une direction est fixée.
- ◆ L'énergie d'interaction entre le moment magnétique et le champ appliqué \vec{H}_a est :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_a = -\mu_z H_a$$

- ◆ La dégénérescence est complètement levée. L'énergie est minimum lorsque $\vec{\mu}$ et \vec{H}_a sont parallèles. Elle est maximum lorsqu'ils sont opposés.
- ◆ Chaque état a une énergie différente. La probabilité d'occupation d'un état est d'autant plus grande que son énergie est faible.

Paramagnétisme des moments localisés

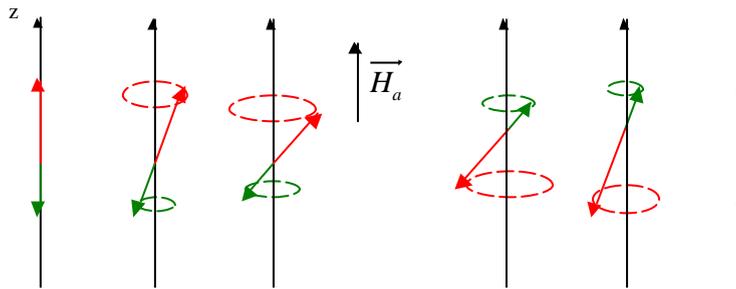
3 Unité Mixte de Physique



This document is for information only and does not constitute an offer. The information is provided for reference only. The information is not intended to be used for any purpose other than that for which it is provided. The information is not intended to be used for any purpose other than that for which it is provided.

Avec un champ magnétique appliqué

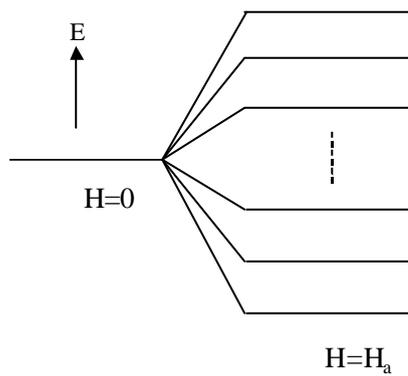
$m_j = -J$	$-J+1$	$-J+2$	\dots	$J-2$	$J-1$	J
$\mu_z = g\mu_B J$	$g\mu_B(J-1)$	$g\mu_B(J-2)$		$-g\mu_B(J-2)$	$-g\mu_B(J-1)$	$-g\mu_B J$
$E = -g\mu_B J H_a$	$-g\mu_B(J-1) H_a$	$-g\mu_B(J-2) H_a$		$g\mu_B(J-2) H_a$	$g\mu_B(J-1) H_a$	$g\mu_B J H_a$



Paramagnétisme des moments localisés

This document and the data included are the property of Thales. They are not to be reproduced, distributed or used in whole or in part without Thales' prior written approval. © 2011 Thales. Tous droits réservés.

Avec un champ magnétique appliqué



m_j	μ_z	E
J	$-g\mu_B J$	$g\mu_B J H_a$
$J-1$	$-g\mu_B(J-1)$	$g\mu_B(J-1) H_a$
$J-2$	$-g\mu_B(J-2)$	$g\mu_B(J-2) H_a$
\dots	\dots	\dots
$-J+2$	$g\mu_B(J-2)$	$g\mu_B(J-2) H_a$
$-J+1$	$g\mu_B(J-1)$	$g\mu_B(J-1) H_a$
$-J$	$g\mu_B J$	$-g\mu_B J H_a$

Paramagnétisme des moments localisés

This document and the data included are the property of Thales. They are not to be reproduced, distributed or used in whole or in part without Thales' prior written approval. © 2011 Thales. Tous droits réservés.

Cas simple ($J=S=1/2$; $L=0$; $g=2$)

◆ La projection de \vec{J} peut prendre 2 valeurs ($m_J = \pm 1/2$)

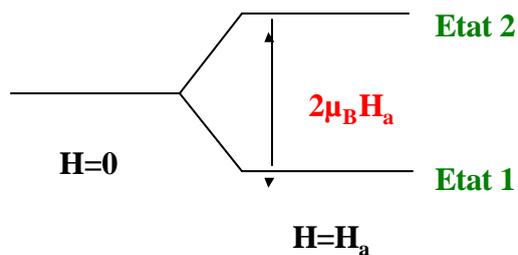
◆ La projection de $\vec{\mu}$ peut prendre 2 valeurs :

$$\mu_z = -g\mu_B m_J = -g\mu_B (\pm 1/2) = \mp \mu_B$$

◆ Application d'un champ : levée de dégénérescence

$$E = -\mu_z H_a = \pm \mu_B H_a$$

Cas simple ($J=S=1/2$; $L=0$; $g=2$)



1. Etat de plus basse énergie (fondamental) $E_1 = -\mu_B H_a$ et de moment $\mu_1 = \mu_B$

2. Etat excité d'énergie $E_2 = \mu_B H_a$ et de moment $\mu_2 = -\mu_B$.

Cas simple ($J=S=1/2$; $L=0$; $g=2$)

- ◆ A $T=0^{\circ}\text{K}$, tous les moments sont dans l'état fondamental 1.

Lorsque $T \neq 0^{\circ}\text{K}$, la population de l'état i est :

$$N_i = N \cdot P_i(H_a, T)$$

$\Rightarrow N$ est le nombre de moments par unité de volume

$\Rightarrow P_i(H_a, T)$ est la probabilité qu'un atome se trouve dans l'état i d'énergie E_i , dans un champ H_a et à la température T .

- ◆ On a $P_i = \kappa \exp(-E_i/k_B T)$ avec κ tel que $\sum_i P_i = 1$.

Cas simple ($J=S=1/2$; $L=0$; $g=2$)

- ◆ On en déduit :

$$N_1 = N \frac{\exp(\mu_B H_a / k_B T)}{\exp(\mu_B H_a / k_B T) + \exp(-\mu_B H_a / k_B T)}$$

$$N_2 = N \frac{\exp(-\mu_B H_a / k_B T)}{\exp(\mu_B H_a / k_B T) + \exp(-\mu_B H_a / k_B T)}$$

- ◆ On retrouve bien :

\Rightarrow Pour $T=0$, $N_1=N$ et $N_2=0$

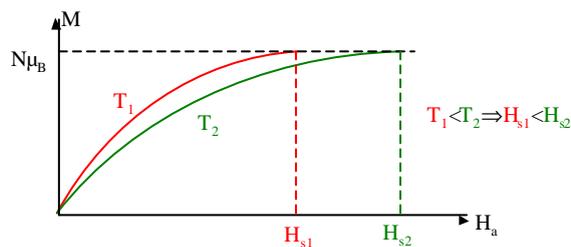
\Rightarrow Pour T infini, $N_1=N_2=N/2$: les deux états sont également peuplés.

Cas simple ($J=S=1/2$; $L=0$; $g=2$)

- ◆ Calcul du moment total :

$$M = \sum_i N_i \mu_i = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 = N_1 \mu_B + N_2 (-\mu_B)$$

$$M = N \mu_B \text{th}(\mu_B H_a / k_B T) = N \mu_B \text{th}x \text{ avec } x = \mu_B H_a / k_B T$$



Paramagnétisme des moments localisés

Unité Mixte de Physique



THALES

This document is for internal use only. It is not to be distributed outside of the Thales group without approval.

Cas simple ($J=S=1/2$; $L=0$; $g=2$)

- ◆ Quand $x \ll 1$, $\text{th}x \approx x$ et $M = \frac{N \mu_B^2 H_a}{k_B T}$; on retrouve la variation

linéaire de M avec H_a .

- ◆ Plus la température augmente, plus il devient difficile d'atteindre la valeur $N \mu_B$ du fait des fluctuations thermiques.
- ◆ A température ambiante et dans un champ de 1 Tesla (champ de laboratoire), on a $x = 2 \cdot 10^{-3} \ll 1$. Même à basse température (4K), $x = 0.1 \ll 1$. On peut donc toujours considérer $x \ll 1$ et donc :

$$M = N \mu_B^2 \frac{H_a}{k_B T}$$

Paramagnétisme des moments localisés

Unité Mixte de Physique

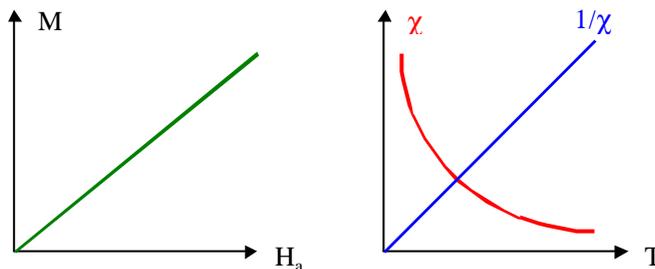


THALES

This document is for internal use only. It is not to be distributed outside of the Thales group without approval.

Cas simple ($J=S=1/2$; $L=0$; $g=2$)

♦ La susceptibilité $c = M/H_a = N\mu_B^2/k_B T = C/T$ suit une loi de Curie
avec $C = N\mu_B^2/k_B$ constante de Curie.



Paramagnétisme des moments localisés

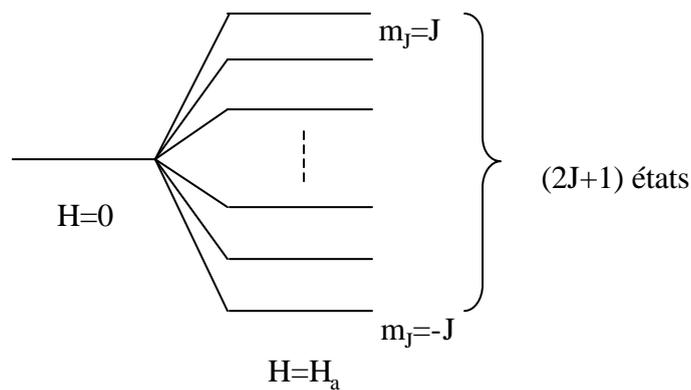
12 Unité Mixte de Physique



THALES

This document is for internal use only. It is not to be distributed outside of the Thales group without approval.

Cas général



$$M = N \frac{\sum_{m_j=-J}^J (-g\mu_B m_j) \exp(-g\mu_B m_j H_a / k_B T)}{\sum_{m_j=-J}^J \exp(-g\mu_B m_j H_a / k_B T)}$$

Paramagnétisme des moments localisés

13 Unité Mixte de Physique



THALES

This document is for internal use only. It is not to be distributed outside of the Thales group without approval.

- ◆ $M = N\mu_B gJB_J(x)$
- ◆ où B_J est une fonction de Brillouin
- ◆ $B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{x}{2J}$
- ◆ $x = \frac{g\mu_B JH_a}{k_B T}$

- ◆ On retrouve un comportement qualitatif très similaire au cas simple précédent.
- ◆ Lorsque la température augmente, du fait des fluctuations thermiques, il devient de plus en plus difficile d'aligner les moments et l'aimantation diminue.

- ◆ x est généralement petit : $\coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}$

$$M = N\mu_B^2 g^2 \frac{J(J+1)}{3k_B T} H_a$$

$$C = M/H_a = N\mu_B^2 g^2 \frac{J(J+1)}{3k_B T}$$

- ◆ χ suit une loi de Curie, $\chi = C/T$, avec $C = N\mu_B^2 g^2 \frac{J(J+1)}{3k_B}$

Observations expérimentales

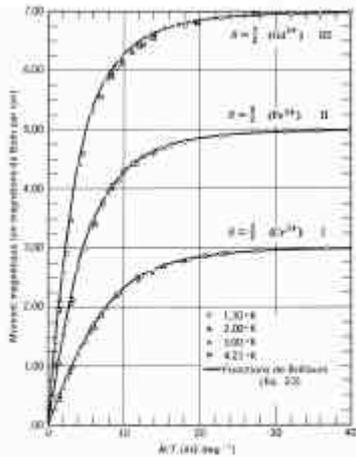
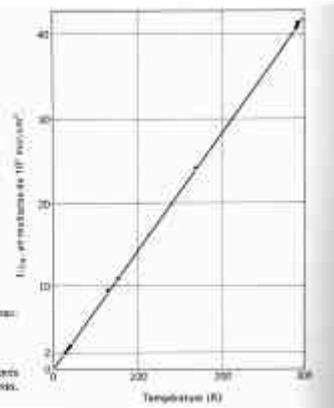


Figure 4 Crochetes du moment magnétique en fonction de $1/T$ pour des échantillons séparés d'atome de gadolinium et de persulfate (Gd), d'atome de fer ammoniacal (Fe) et d'oxydiphénylène de sulfate de gadolinium (OSG). Le comportement magnétique est mesuré à 0,5 °, près de 1,3 K, et pour 50 000 gauss environ. [D'après W. F. Hoover, *Phys. Rev.* **86**, 558 (1952)]

Figure 5 Représentation de $1/\chi$ en fonction de T pour un sel de gadolinium.



La droite correspond à la loi de Curie d'après L. C. Jackson et H. Kojima, *Phys. Chem.* **64**, 222 (1960).



Paramagnétisme des moments localisés

6 Unité Mixte de Physique



THALES

This document is the property of Thales. This content is restricted. Distribution outside of Thales group is not approved. © 2011 Thales. Tous droits réservés.

Loi de Curie-Weiss

- ◆ Beaucoup de composés paramagnétiques n'obéissent pas à la loi de Curie ($c = C/T$), mais à la loi de Curie-Weiss ($c = C/(T - q)$). Ce comportement est dû aux interactions entre moments.
- ◆ Ces interactions peuvent être exprimées par le biais d'un champ interne fictif appelé champ moléculaire H_M qui agit parallèlement à $\overline{H_a}$.

Paramagnétisme des moments localisés

17 Unité Mixte de Physique



THALES

This document is the property of Thales. This content is restricted. Distribution outside of Thales group is not approved. © 2011 Thales. Tous droits réservés.

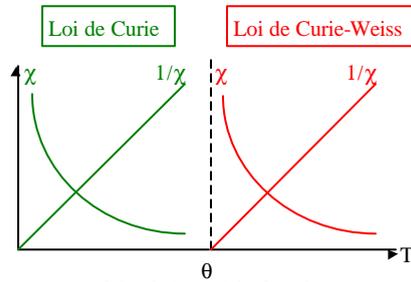
- ◆ Le champ moléculaire est dû à l'aimantation du matériau environnant :

$$\overline{H_M} = g\overline{M}$$

- ◆ γ est la constante de champ moléculaire
- ◆ Le champ total agissant sur le matériau est $\vec{H} = \vec{H}_a + \vec{H}_M$
- ◆ La loi de Curie s'écrit : $c' = \frac{M}{H} = \frac{M}{H_a + gM} = \frac{C}{T}$

- ◆ $c = \frac{M}{H_a} = \frac{C}{T - Cg} = \frac{C}{T - q}$
- ◆ $C = \frac{N\mu_B^2 gJ(J+1)}{3k_B}$
- ◆ $q = Cg$

- ◆ θ est une mesure de γ : elle mesure la force des interactions.
- ◆ Beaucoup de composés paramagnétiques obéissent à la loi de Curie-Weiss avec $\theta \approx 10^\circ\text{K}$.



- ◆ Si $\theta > 0$, le champ moléculaire aide le champ appliqué à aligner les moments
- ◆ Si $\theta < 0$, le champ moléculaire s'oppose au champ appliqué et tend à diminuer l'aimantation mesurée.
- ◆ Remarque : le champ moléculaire n'est pas un champ réel. Son intensité dépend du degré d'alignement déjà atteint ($H_M \propto M$).