La magnétochimie : I. Les théories

par J. C. Bernier* et P. Poix**
(Département Science des matériaux, E.R.A. 679 du C N.R.S., B.P. 296/R8, E.N.S.C.S., 1, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg.)

J.-C. Bernier

P. Poix

La connaissance des propriétés magnétiques des alliages métalliques, des oxydes, des complexes de métaux de transitions s'est souvent révélée extrêmement utile pour la compréhension d'une structure, d'une qualité de matériau, d'un mécanisme de liaison. C'est pourquoi, après les Physiciens, les Chimistes ont ajouté à leur panoplie expérimentale les investigations magnétiques.

Notre but, au cours de trois articles qui se suivront, et qui auront pour thèmes :
I. Les théories
II. L'appareillage
III. Les applications
est de donner aux non-spécialistes une idée des bases théoriques et expérimentales familières aux magnétochimistes. Nous ne pourrons être exhaustif et citer toutes les théories, les nombreux appareils et les innombrables applications, tant sur le plan industriel que fondamental. Nous nous excusons d'avance des inévitables lacunes.

Si nous pouvons cependant rafraîchir les mémoires, éveiller des curiosités, ébaucher des solutions à quelques problèmes, notre but sera atteint.

I. Le magnétisme non coopératif

Le magnétisme non coopératif ne fait pas appel aux interactions d'échange, les molécules qui relèvent de ce modèle n'ont pas d'aimantation spontanée, et ne présentent donc pas d'ordre magnétique à longue distance,
- soit parce que les atomes porteurs de moments sont trop dilués (paramagnétiques)
- soit parce que la configuration électronique des atomes n'entraîne aucun moment (diamagnétiques).

I-1. Le diamagnétisme

a) Théorie de Langevin

Le courant équivalent à un électron de charge e animé d'une vitesse angulaire ω sur une orbite électronique s'écrit :

$i = \dfrac{e\omega}{2\pi C}$ si l'expression est donnée en uemcgs.

* *Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg.*
** *Maître de recherche au C.N.R.S.*

Du point de vue magnétique, cette orbite est équivalente à une boucle de courant de moment :

$$\mu = Si = \frac{e\omega}{2\pi C} \cdot \pi r^2 = \frac{e\omega r^2}{2C}$$

qui peut encore s'écrire avec $\langle \omega r^2 \rangle$ pour une orbite non circulaire (Fig. 1).

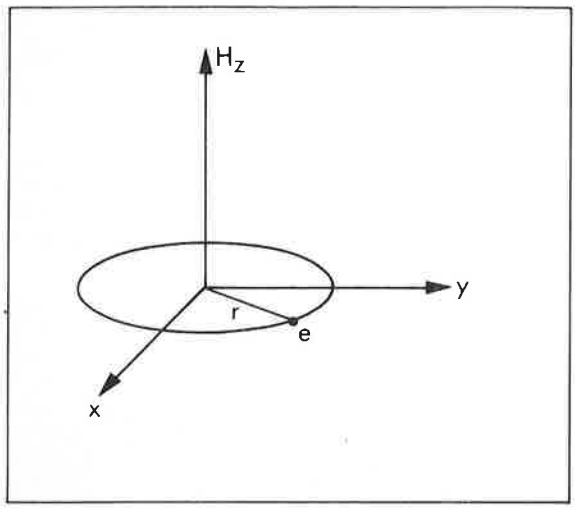

Figure 1. Orbite électronique soumise à un champ H.

Si un champ magnétique de composante Hz perpendiculaire au plan de l'orbite électronique est appliqué, il se crée une force électromotrice d'induction dite force de Laplace qui entraîne une variation de la vitesse angulaire de l'électron

$$\Delta\omega = -\frac{eHz}{2mc} \qquad (I)$$

bien connue sous le nom de précession de Larmor. Cette variation entraîne un changement du moment magnétique.

$$\Delta\mu = \frac{er^2}{2c}(\omega + \Delta\omega) - \frac{e\omega r^2}{2c}$$

soit $\Delta\mu = \frac{er^2\Delta\omega}{2c}$ en remplaçant $\Delta\omega$ par sa valeur, il vient :

$$\Delta\mu = -\frac{e^2r^2Hz}{4mc^2}$$

Si nous nous référons à l'orbite plane considérée

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$$

carré moyen de la distance de l'électron à l'axe du champ.
En exprimant le carré moyen de la distance des électrons au noyau O

$$\langle \rho^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$$

Pour une distribution de charge de symétrie sphérique

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$$

donc $\langle r^2 \rangle = \frac{2}{3}\langle \rho^2 \rangle$ pour Z électrons et pour N atomes, en divisant par H pour obtenir la susceptibilité, on obtient :

$$\chi = \frac{NZ\mu}{H} = -\frac{Ze^2N}{6mc^2}\langle \rho^2 \rangle = \chi_D$$

On voit donc :
1° Que la susceptibilité d'un composé diamagnétique est négative (ceci peut être associé à la tendance des charges électriques à écranter un champ magnétique, qu'exprime par exemple la loi de Lenz — courant induit par variation de flux qui tend à s'opposer à cette variation).
2° Qu'elle est indépendante de la température.
3. Que c'est une propriété intrinsèque de la matière, liée aux électrons (puisqu'aucune hypothèse n'a été faite au départ sur le moment de l'atome) et qui existera pour tous les composés y compris les paramagnétiques ou les ferromagnétiques, mais pour ces derniers, la valeur très élevée du moment rendra dans la plupart des cas négligeable cette contribution.

Pour fixer les idées, voyons en effet, l'ordre de grandeur de cette susceptibilité :

$$\chi = -\frac{Ne^2}{6mc^2} Z\langle \rho^2 \rangle$$

$N = 6.02.10^{23}$
$e = -4{,}8.10^{-10}$ coul ues
$m = 9{,}1.10^{-28}$
$c = 3.10^5$ km/s

$$\chi = -\frac{6.02.10^{23}.(4{,}8.10^{-10})^2}{6.9{,}1.10^{-28}.9{,}10^{20}} Z\langle \rho^2 \rangle$$

Avec $\langle \rho \rangle \simeq$ Å $= 10^{-8}$ cm, $\chi = -2{,}82.10^{-6}$ Z

Les susceptibilités diamagnétiques sont de l'ordre de 10^{-6} uemcgs.

b) Application de la théorie quantique

La théorie quantique conduit au même résultat en ce qui concerne le moment diamagnétique moyen dans la direction du champ appliqué.

$$\langle \mu \rangle_{dia} = -\frac{He^2}{6mc^2}\langle \Sigma\rho^2 \rangle$$

Pour N atomes, la susceptibilité :

$$\chi_D = -\frac{Ne^2}{6mc^2}\Sigma_i\langle \rho_i \rangle^2$$

La sommation étant faite sur les i électrons de l'atome, tous les calculs théoriques de susceptibilités diamagnétiques reviennent à une évaluation de la distribution électronique spatiale sur l'atome.
La méthode utilisée par Stoner pour l'hélium montre que l'on peut se limiter à la partie radiale de la fonction d'onde $\psi(r)$ pour trouver la distribution électronique spatiale. L'extension aux atomes plus lourds se fait de façon très classique en assimilant les orbites à des orbites hydrogénoïdes pour lesquelles la charge nucléaire est corrigée d'une constante d'écran s.
Slater utilise les parties radiales des fonctions de Stoner et Zener sous la forme :

$$\psi = \rho^{(n^*-1)} \exp -\left(\frac{Z-s}{n^*}\right)\rho$$

n^* étant le nombre quantique effectif et s la constante d'écran. On écrit que :

$$\langle \rho^2 \rangle = \int_0^\infty \frac{\psi^*\psi\rho^2\, d\tau}{\int_0^\infty \psi^*\psi\, d\tau}$$

et un calcul simple conduit à :

$$\langle \rho^2 \rangle = \frac{(2n^* + 2)(2n^* + 1)n^{*2}}{4(Z - S)^2}$$

d'où en passant aux susceptibilités et en tenant compte des constantes numériques

$$\chi_D = -0.81.10^{-6}\sum_{i=0}^{i}\frac{(n^* + 1)(n^* + 1/2)n^{*2}}{(Z - s)^2}$$

La somme étant faite sur les i électrons.
Slater et Angus ont proposé des valeurs semi-empiriques de n^* et de Z — S en fonction du remplissage des couches électroniques qui conduisent à de bonnes valeurs des susceptibilités diamagnétiques atomiques appelées parfois « corrections de diamagnétisme » (Tableau I) qui sont assez proches des valeurs empiriques déterminées par Pascal ou Selwood par exemple.

c) Diamagnétisme moléculaire

Les molécules sont composées d'atomes ou d'ions. Les susceptibilités diamagnétiques ioniques sont additives et on écrira en général pour une molécule AB

$$\chi_{AB} = \chi_A + \chi_B + \varphi$$

Tableau I

Corrections de diamagnétisme « théoriques » des principaux ions

Ion	$-\chi.10^6$	Ion	$-\chi.10^6$	Ion	$-\chi.10^6$
H	2	Fe^{2+}	19,5	Sb^{3+}	31
He	1,678	Fe^{3+}	15,6	Sb^{5}	20,2
Li^{+}	0,66	Fe^{4+}	12,3	Te^{2-}	20,6
Be^{2+}	0,35	Co^{2+}	18,4	Te^{4+}	26
B^{3+}	0,22	CO^{3+}	15,1	I^{-}	55,3
C^{4+}	0,15	Ni^{2+}	17,3	Cs^{+}	37,2
C	7,83	Ni^{3+}	14,5	Ba^{2+}	31,4
N	6,86	Cu^{+}	22	La^{3+}	27
N^{3-}	19,9	Cu^{2+}	16,3	La^{2+}	59,3
O	6,13	Zn^{2+}	15,5	Ce^{3+}	27,7
O^{2-}	11,29	Ga^{3+}	12,7	Ce^{2+}	60
F^{-}	7,24	Ge^{4+}	10,5	Pr^{3+}	27,3
Ne	5,08	As^{3-}	64,6	Nd^{3+}	27,2
Na^{+}	3,74	As^{3+}	17,2	Pm^{3+}	27
Mg^{2+}	2,89	As^{5}	9,9	Sm^{3+}	26,6
Al^{3+}	2,29	Se^{4+}	14,1	Eu^{3+}	26,4
Si^{4+}	1,87	Se^{2-}	14,1	Eu^{2+}	58,7
P^{5+}	1,54	Se^{2-}	47	Gd^{3+}	26
S	19,32	Br^{-}	36,7	Tb^{3+}	25,7
S^{2-}	32,6	Kr	29,4	Dy^{3+}	25,3
Cl^{-}	22,9	Rb^{+}	24,1	Ho^{3+}	24,9
Ar	17	Sr^{2+}	20,1	Er^{3+}	24,5
K^{+}	13,14	Y^{3+}	17,1	Tm^{3+}	24,1
Ca^{2+}	10,3	Zr^{2+}	47,4	Yb^{3+}	23,6
Sc^{3+}	8,5	Zr^{4+}	14,8	Lu^{3+}	23,2
Ti^{4+}	7,06	Nb^{4+}	21,6	Hf^{4+}	20,8
Ti^{3+}	13,4	Nb^{5+}	12,9	Ta^{5+}	18,7
Ti^{2+}	22,3	Mo^{4+}	25	Ta^{4+}	30,3
V^{2+}	22,53	Mo^{6+}	11,3	W^{6+}	17
V^{3+}	15,43	Tc^{4+}	28,3	W^{4+}	35
V^{4+}	10,09	Ru^{4+}	27	Re^{6+}	15,5
V^{5+}	6,03	Rh^{3+}	33	Ir^{4+}	43
Cr^{2+}	21,76	Rh^{4+}	27,1	Hy^{2+}	47,5
Cr^{3+}	16,02	Pd^{2+}	37,8	Hg^{+}	63,2
Cr^{4+}	11,5	Ag^{+}	42	Pb^{2+}	50,9
Cr^{6+}	5,16	Cd^{2+}	33,9	Pb^{4+}	33,8
Mn^{2+}	20,66	In^{3+}	28,1	Bi^{5+}	29,2
Mn^{3+}	15,95	Sn^{2+}	38,1	Bi^{3+}	42,0
Mn^{4+}	12,12	Sn^{4+}	23,7		

φ étant un incrément de structure plus ou moins important et déduit de tables semi-empiriques qui tient compte que la loi d'additivité n'est vraie qu'en première approximation.

I.2. Le paramagnétisme

a) Paramagnétisme des ions libres

● Rappel sur les niveaux énergétiques des ions libres

La théorie des perturbations permet d'atteindre les valeurs des niveaux des ions libres soumis à un champ magnétique. L'Hamiltonien total est la somme :

$$\mathcal{H} = \underset{\text{interactions coulombiennes}}{\mathcal{H}} + \underset{\text{couplage spin orbite}}{\mathcal{H}} + \underset{\text{champ H}}{\mathcal{H}}$$

La figure 2 donne pour une configuration d^2 la séparation et l'ordre des niveaux.

● Moments magnétiques

Pour une fonction orbitale, à l correspond m_l nombre magnétique compris entre $+ l$ et $- l$ et à s correspond $m_s = \pm 1/2$.
Dans un système multiélectronique, les moments vecteurs se couplent, les vecteurs résultant sont :

● le moment de spin S avec S nombre quantique de spin $S = \Sigma_i m_{si}$

● le moment orbital L avec L nombre quantique orbital $L = \Sigma_i m_{li}$

L et S se couplent pour donner J vecteur angulaire total et J prend toutes les valeurs comprises entre L + S et L — S pour former ce que

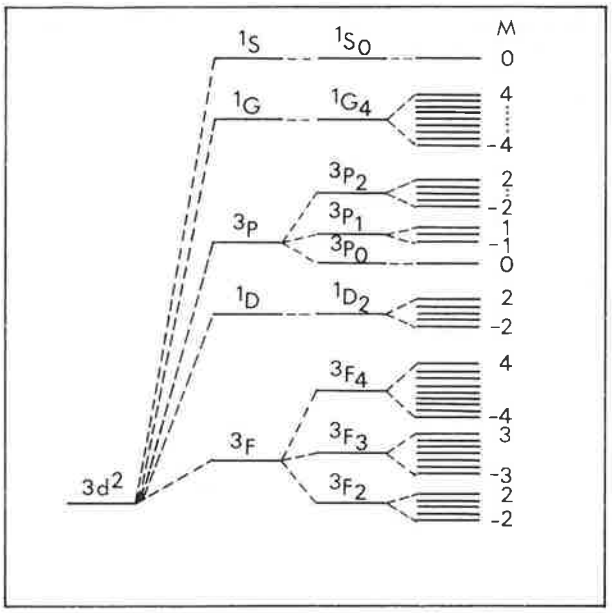

Figure 2. Séparation des niveaux d'une configuration d^2 sous l'influence des interactions coulombiennes du couplage spin orbite et d'un champ magnétique H.

l'on appelle un multiplet J. Chaque valeur particulière de J correspond à un composant du multiplet ou encore « état J ». La connaissance de ces états, particulièrement de l'état fondamental, est essentielle pour la détermination des propriétés magnétiques. Ce sera l'état $J = L + S$ ou $J = L - S$ suivant le signe de la constante de couplage spin orbite, c'est-à-dire selon une couche électronique plus ou moins qu'à moitié pleine.

Si nous reprenons l'exemple d'un ion de configuration $3d^2$ couche $3d$ $n = 3$, $1 = 2$, m_l peut varier entre $+ 2$ et $- 2$. La valeur maximum pour L est $+ 2 + 1 = 3$, la multiplicité maximum de spin

$S = + 1/2 + 1/2 = 1$.

Selon la règle de Hund, le terme le plus stable sera un état ^3F (la recherche des micro états donne les autres états excités).
Par couplage LS, on obtient la structure du multiplet: $S = 1$, $L = 3$. J peut prendre les valeurs $4(L + S)$, $3(L + S - 1)$, $2(L - S)$. On a donc le multiplet $^3F_2$, $^3F_3$, $^3F_4$. L'état fondamental est $^3F_2$ puisque la couche $3d$ est moins qu'à demi-pleine.

L'application d'un champ magnétique lève la dégénérescence des composants du multiplet correspondant à la quantification spatiale de J dans la direction du champ appliqué, le nombre quantique magnétique M_J pouvant prendre toutes les valeurs comprises entre $- J$ et $+ J$.

Il faut enfin signaler que les valeurs du rapport gyromagnétique différentes pour le moment magnétique orbital $\mu_S(1)$ et pour le moment magnétique de spin $\mu_S(2)$ font que le moment magnétique total n'est plus colinéaire de J et que l'on exprime le moment magnétique en fonction de J par $\mu = gJ\mu_B$, où g est le facteur de Lande dont l'expression est bien connue.

Ces niveaux ou états correspondent à des moments magnétiques différents et les propriétés magnétiques des atomes vont dépendre de la population thermique de ces niveaux qui, en fonction de leur position dans l'échelle des énergies et de la valeur de kT, vont être plus ou moins occupés, et vont donc contribuer de façon différente au moment magnétique. Un cas intéressant est celui où la largeur du multiplet J est grande par rapport à kT. Cela veut dire qu'une très faible proportion d'atomes ont une énergie suffisante pour altérer le couplage spin orbite correspondant à l'état fondamental, et que ce dernier est peuplé de façon significative, donc J sera le bon nombre quantique et les propriétés magnétiques de cet ion pourront être interprétées à partir de la valeur de J.

● Calcul de la susceptibilité. Cas du multiplet J large devant kT

Nous sommes en présence d'un état J, état fondamental, et les autres états excités sont très hauts. On peut donc considérer que presque tous les atomes sont dans cet état fondamental. Si un champ magnétique est appliqué, il lève la dégénérescence de cet état J et le sépare

en ses $2J + 1$ composants. Chacun de ces composants étant distants de l'énergie $g\mu_B H$. A chaque sous-niveau est associé un moment magnétique, $\mu_i = gJ_i\mu_B$. Le calcul consiste à trouver le moment de l'ion en faisant la somme de ces moments associés pondérés par l'occupation des sous-niveaux.

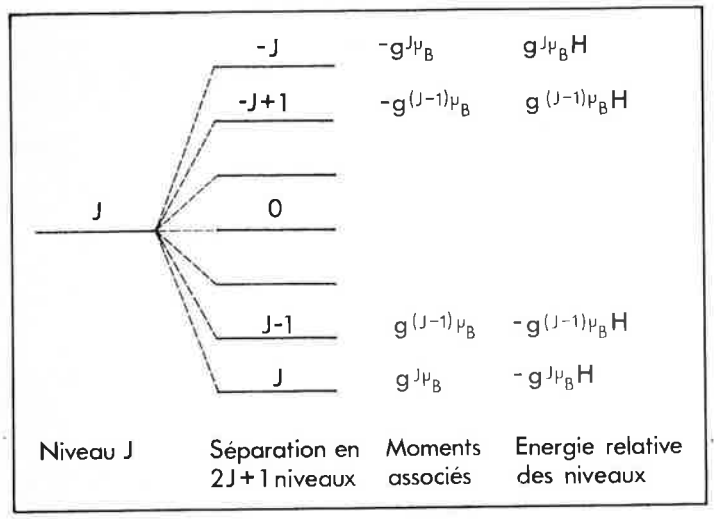

Figure 3. Séparation d'un niveau J sous l'influence de H.

La figure 3 donne l'éclatement du niveau J sous l'influence du champ appliqué H. Il existe pour ces sous-niveaux $2J + 1$ valeurs comprises entre $-J$ et $+J$. L'interaction entre les moments magnétiques et le champ H apporte une contribution en énergie de type général

$$\mathcal{U} = -\mu H.$$

La susceptibilité paramagnétique est l'aimantation par unité de volume, divisée par le champ H. Si nous avons N atomes par unité de volume, on écrira donc :

$$\chi = \frac{\Sigma N\bar{\mu}}{H}$$

où $\bar{\mu}$ est le moment magnétique associé à ces atomes.
Pour calculer cette somme de moments, nous allons adopter une répartition de Boltzmann dans les sous-niveaux J pour tenir compte de la position de ces niveaux dans l'échelle des énergies.
La population d'un niveau s'écrira de façon générale

$$\frac{N}{2J+1} e^{-\frac{\mu H}{kT}} \quad \text{ou} \quad \frac{N}{2J+1}(1 - \mu H/kt) \quad \text{si } \mu H \ll kT$$

Pour le sous-niveau : $-J$: on a

$$\frac{N}{2J+1} e^{+\frac{gJ\mu_B H}{kT}} \simeq \frac{N}{2J+1}\left(1 + \frac{gJ\mu_B H}{kT}\right)$$

Pour le sous-niveau : 0

$$\frac{N}{2J+1} e^{0} = \frac{N}{2J+1}$$

Pour le sous-niveau : $+J$

$$\frac{N}{2J+1} e^{-\frac{gJ\mu_B H}{kT}} \simeq \frac{N}{2J+1}\left(1 - \frac{gJ\mu_B H}{kT}\right)$$

Il vient donc :

$$\Sigma\bar{\mu} = \frac{N}{2J+1}\left[-gJ\mu_B\left(1 - \frac{gJ\mu_B H}{kT}\right) - g(J-1)\mu_B\left(1 - \frac{g(J-1)\mu_B H}{kT}\right) + 0 + \cdots + gJ\mu_B\left(1 + \frac{gJ\mu_B H}{kH}\right)\right]$$

$$\Sigma\bar{\mu} = \frac{N}{2J+1} \cdot \frac{g^2\mu_B^2 H}{kT}\left[J^2 + (J-1)^2 + \cdots + 0 + \cdots + (J-1)^2 + J^2\right]$$

ou encore

$$\Sigma\mu = \frac{2N \cdot g^2\mu_B^2 H}{(2J+1)kT}\left[J^2 + (J-1)^2 + \cdots + 0\right]$$

le terme entre crochets est égal à : $\frac{J(J+1)(2J+1)}{6}$

et

$$\Sigma\bar{\mu} = \frac{2Ng^2\mu_B^2 H}{(2J+1)kT} \cdot \frac{J(J+1)(2J+1)}{6} = \frac{Ng^2\mu_B^2 H}{3kT} J(J+1)$$

d'où en divisant par H pour passer aux susceptibilités

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} J(J+1) \qquad \text{(II)}$$

Si on cherche la susceptibilité atomique (χ_A) par atome gramme alors N est le nombre d'Avogadro. Ce résultat est important, car il montre :

- que si la séparation entre multiplets est grande (terres rares) le moment et la susceptibilité magnétique ne dépendent que du niveau fondamental,
- que la loi de Curie $\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C}$ est respectée et la constante de Curie s'exprime par la formule $C = \frac{Ng^2\mu^2}{3k} J(J+1)$ appelée parfois équation de Hund.

- Largeur du multiplet étroite devant kT,

Les populations des divers multiplets peuvent varier suivant la température. Le couplage LS est petit comparé aux couplages respectifs de L et de S avec H. J n'est plus le bon nombre quantique.

$$\mu = \mu_B(L + 2S)$$
$$\mu^2 = (4S^2 + L^2 + 4LS)\mu_B^2$$

LS est nul dans les champs forts et

$$\mu^2 = 4S(S+1) + L(L+1)$$

d'où

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT}\left[4S(S+1) + L(L+1)\right]$$

formule à laquelle on arrive de la même façon que précédemment en considérant tous les états S et tous les états L quantifiés séparément entre L et $-L$ et S et $-S$.

- Largeur des multiplets comparable à kT

Plusieurs multiplets sont peuplés, mais il y a aussi un certain nombre de composants du multiplet fondamental qui sont aussi peuplés. Le résultat pour la susceptibilité est une moyenne entre ces divers composants pondérée suivant leur taux d'occupation. Le calcul montre qu'on aboutit à une loi de type

$$\chi = \frac{N}{3kT} \frac{\Sigma g^2\mu_B^2 J(J+1)(2J+1)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\Sigma(2J+1)\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}$$

où E est l'énergie correspondant aux niveaux au-dessus du niveau fondamental.
Il faut retenir pour ce dernier cas :

- que la loi de Curie n'est pas suivie,
- que le moment magnétique est une fonction complexe de J et de T.

b) Application aux composés des terres rares (lanthanides)

Le magnétisme des ions de terres rares est une application exemplaire de la formule II. On sait en effet que les électrons responsables du paramagnétisme des ions lanthanidiques sont les électrons $4f$ qui sont abrités et protégés des perturbations extérieures dues aux ligands par les couches $6s$ externes et se comportent donc à quelques exceptions près comme les ions libres.

L'examen de la figure 4, qui donne schématiquement l'influence des diverses perturbations pour un ion $4f^6(Eu^{3+})$ montre l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu par ces divers facteurs. En première approximation, le champ cristallin n'est qu'une perturbation du couplage spin orbite et en général, les propriétés magnétiques des ions de

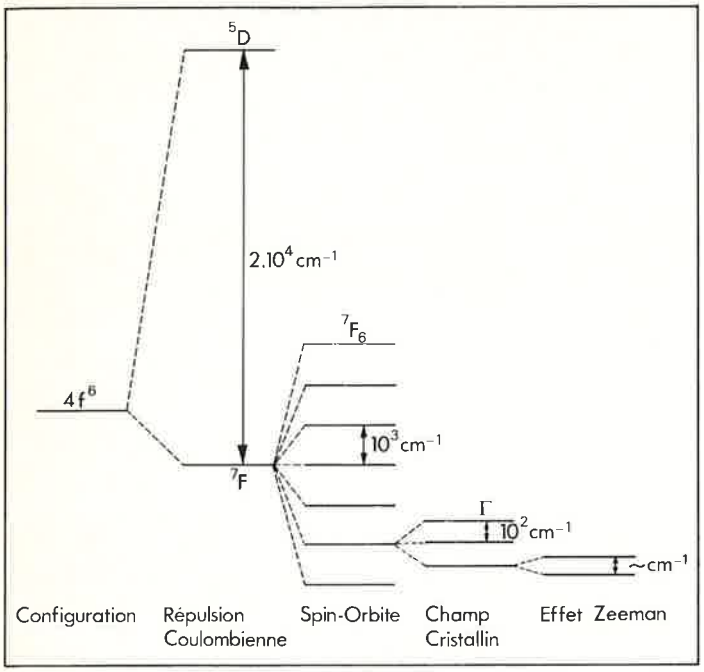

Figure 4. Représentation schématique des séparations pour une configuration $4f^6$.

terres rares ne vont dépendre que de la multiplicité de l'état fondamental. Ce fut un grand succès de la mécanique quantique (Hund, Van Vleck) de prévoir les moments magnétiques expérimentaux des terres rares.
Ces états fondamentaux peuvent être déterminés facilement par les règles de Hund (multiplicité maxima), et les valeurs des moments calculés très simplement par la formule II.

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT} \cdot g^2 J(J+1)$$

et $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$ en μ_B.

Traitons un exemple :
Pr^{3+} a comme configuration $4f^2$. Calculons sa cte de Curie et son moment effectif.
État fondamental :

$$L = \Sigma l_i = 3 + 2 = 5,\ S = 2 \cdot \frac{1}{2} = 1$$

donc état $^3H_4$ $J = |L - S| = 4$
Valeur de g :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$
$$= 1 + \frac{(4 \times 5) + (1 \times 2) - (5 \times 6)}{2 \times 4 \times 5}$$

$$g = 1 - \frac{8}{40} = \frac{4}{5},\quad \chi = \frac{C}{T},\quad \text{donc } C = \frac{N\mu_B^2}{3k} g^2 J(J+1)$$

$$\left.\begin{array}{l} N = 6{,}02.10^{23} \\ k = 1{,}38.10^{-16}\ \text{erg.K} \\ \mu_B = 9{,}27.10^{-21}\ \text{ergGS}^{-1} \end{array}\right\} \frac{N\mu_B^2}{3k}$$
$$= \frac{6{,}02.10^{23}.(9{,}27.10^{-21})^2}{3.1{,}38.10^{-K}} = 0{,}125 = \frac{1}{8}$$

$$C = \frac{g^2 J(J+1)}{8}$$

$$C = \frac{(4/5) \times 4 \times 5}{8} = \frac{8}{5} = 1{,}6$$

comme $\mu_{eff} = g\,J(J+1)$, on tire de la relation précédente

$$\mu_{eff} = \sqrt{8C} = \sqrt{\frac{8 \times 8}{5}} = \frac{8}{\sqrt{5}} = 3{,}58\ \mu_B$$

Le tableau II montre que pour la majeure partie des ions Ln^{3+} (qui sont en général les formes les plus stables), la formule II est bien vérifiée.

Tableau II

Nombre d'électrons f	M^{3+}	État fondamental	g	Moment (en μ_B) calculé	Moment (en μ_B) expérimental
0	La	$^1S_0$	—	0	Diamagnétique
1	Ce	$^2F_{5/2}$	6/7	2,54	2,3-2,5
2	Pr	$^3H_4$	4/5	3,58	3,4-3,6
3	Nd	$^4I_{9/2}$	8/11	3,62	3,5-3,6
4	Il	$^5I_4$	3/5	2,68	—
5	Sm	$^6H_{5/2}$	2/7	0,84	1,5-1,6
6	Eu	$^7F_0$	—	0	3,4-3,6
7	Gd	$^8S_{7/2}$	2	7,94	7,8-8,0
8	Tb	$^7F_0$	3/2	9,72	9,4-9,6
9	Dy	$^6H_{15/2}$	4/3	10,63	10,4-10,5
10	Ho	$^5I_8$	5/4	10,60	10,3-10,5
11	Er	$^4I_{15/2}$	6/5	9,57	9,4-9,6
12	Tm	$^3H_6$	7/6	7,63	7,1-7,4
13	Yb	$^2S_{7/2}$	8/7	4,50	4,4-4,9
14	Lu	$^1F_0$	—	0	Diamagnétique

3 remarques sont à faire :
- 3 valeurs théoriques sont évidemment nulles, La^{3+} et Lu^{3+} pour lesquels la couche $4f$ est soit vide, soit complète; ainsi que Eu^{3+} pour lequel $J = O$
- les moments des terres rares de la deuxième série après le gadolinium sont nettement plus forts, ceci est dû au signe de la constante de couplage spin orbite pour les couches plus qu'à demi pleine ($J = L + S$)
- il y a deux cas particuliers, celui du samarium et de l'europium : la séparation des multiplets dans ces deux cas est faible comparée à kT; on retombe alors dans la formule générale de Van Vleck, où la loi de Curie n'est plus vérifiée.

Il y a cependant une différence pour Eu^{3+} et Sm^{3+}. Le niveau le plus bas pour Eu^{3+} est un niveau $^7F_0$ ($J = O$) non magnétique. Aussi, quand la température décroît, les populations des niveaux au-dessus de $J = O$ diminuent avec kT et aux très basses températures $\chi \to O$. En fait, il tend vers $N\alpha$. Terme indépendant de la température de Van Vleck. Si on trace $\chi = f(T)$ (Figure 5)

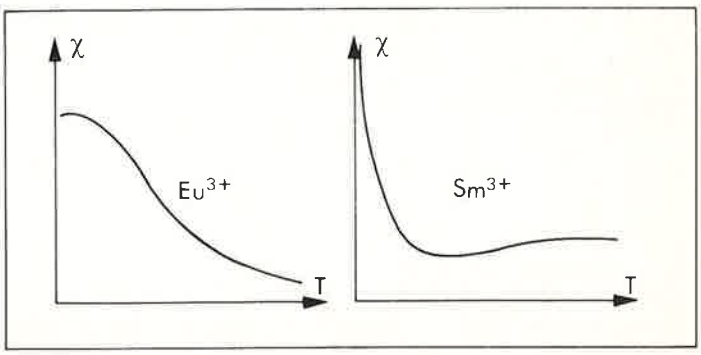

Figure 5. Variation de la susceptibilité pour les ions Europium et Samarium.

Pour Sm^{3+}, le niveau le plus bas est un niveau 5/2 magnétique, et alors qu'aux températures de l'ordre de 300-400 K, c'est le terme indépendant de la température qui prédomine, aux basses températures, la susceptibilité augmente fortement (Figure 5).

Aux basses températures, à part Gd^{3+} qui a comme niveau fondamental un état S, donc un singulet orbital, la levée de dégénérescence des niveaux J par le champ cristallin (voir théorie des groupes) fait intervenir les populations respectives des niveaux Stark qui réagissent avec le champ magnétique et donnent une variation anormale de la susceptibilité (en général au-dessous de 50 K).

c) Théorie de Van Vleck de la susceptibilité

Pour les ions des métaux de transition, par contre, le magnétisme dont les électrons d sont en général responsables est tout à fait différent.

En effet, les électrons *d* se situent sur la couche externe très fortement influencés par le champ des ligands extérieurs. Alors que dans le cas précédent, le champ cristallin n'était qu'une perturbation du couplage spin orbite, ici au contraire, les ordres de grandeur des énergies montrent que le couplage spin orbite n'est qu'une perturbation du champ cristallin. J n'est plus en général le bon nombre quantique. C'est ce qui fait dire que pour le moment des métaux de transition, il y a blocage du moment orbital, sous l'influence du champ cristallin et qu'il n'y a contribution que du seul moment de spin.
Si L = O alors $g = 2$ (formule de Landé) et

$$\chi = \frac{4N\mu_B^2}{3kT} S(S+1)$$

d'où

$$C_{so} = \frac{4S(S+1)}{8} \text{ et } \mu_{so} = 2\sqrt{S(S+1)} \text{ (so : spin only)}$$

Cette analyse vraie en partie, est un peu rapide. Il faut, pour être complet, traiter de la théorie de Van Vleck, exposée en 1932 dans un ouvrage magistral dont la plupart des chapitres gardent une actualité réelle.

Lorsqu'on applique un champ sur un dipole magnétique $\vec{\mu}$, l'énergie d'interaction est : $E = -\bar{\mu}H$, où $\bar{\mu}$ est la projection du moment $\vec{\mu}$ sur la direction du champ. On a :

$$\frac{\partial E}{\partial H} = -\bar{\mu} \qquad \text{(III)}$$

Cependant, dans le cas général, l'énergie d'un niveau quelconque dans un champ magnétique peut s'exprimer en fonction des puissances de H.

$$E_i = E(0) + E_{(1)}H + E_{(2)}H^2 + \cdots \qquad \text{(IV)}$$

E_0 : énergie du niveau en l'absence de champ
E_1 : coefficient de l'effet Zeeman de 1er ordre
E_2 : coefficient de l'effet Zeeman de 2e ordre
(*NB*. Si aucun moment n'est associé au niveau, E_1 et $E_2 \equiv 0$). Il vient donc de III : $\bar{\mu} = -E_1 - 2E_2H \ldots$
S'il y a *n* niveaux, chacun avec une valeur correspondante de $\bar{\mu}$ et si nous supposons qu'ils sont peuplés suivant une loi de Boltzmann, alors comme précédemment,

$$\chi_M = \frac{\Sigma\bar{\mu}_i n_i}{H}$$

avec $n_i = n_0 e^{-E_i/kT}$ où n_i est le nombre d'atomes dans le niveau *i* d'énergie E_i

$$\Sigma\bar{\mu}_i n_i = \frac{n_0 \Sigma\bar{\mu}_i e^{-E_i/kT}}{n_0 \Sigma e^{-E_i/kT}} \qquad \text{(V)}$$

ou en remplaçant E_i par sa valeur dans IV

$$e^{-E_i/kT} = \exp\left(\frac{-E_0 - E_1H - E_2H^2}{kT}\right) = \exp.\left(-\frac{E_0}{kT}\right).\exp.\left(\frac{-E_1H - E_2H^2}{kT}\right)$$

Si nous supposons que $kT \gg E_1H + E_2H_2 + \ldots$ et en négligeant les termes du 2e ordre, alors :

$$e^{-E_i/kT} \simeq e^{-E_0/kT}.\left(1 - \frac{E_1H}{kT}\right)$$

Dans l'équation V, en remplaçant μ_i et $e^{-E_i/kT}$ par leurs valeurs, il vient :

$$\Sigma\bar{\mu}_i n_i = \frac{\Sigma_i(-E_1 - 2E_2H)\left(1 - \frac{E_1H}{kT}\right)e^{-\frac{E_0}{kT}}}{\Sigma e^{-E_0/kT}.\left(1 - \frac{E_1H}{kT}\right)} \qquad \text{(VI)}$$

Cette équation VI peut se simplifier en se rappelant :
- que la susceptibilité est indépendante du champ puisque l'aimantation des paramagnétiques est fonction linéaire du champ H, donc tous les termes en H^2 peuvent être négligés.
- qu'il n'y a pas de moments permanents en l'absence de champ (l'effet Zeeman de 1er ordre est de séparer les états en états symétriques plus haut et plus bas autour du barycentre).

Si donc $\bar{\mu}_i n_i = 0$ quand $H = 0$, alors $\Sigma E_1 = 0$ et $\Sigma E_1 e^{-E_0/kT} = 0$.
Il reste alors :

$$\Sigma\bar{\mu}_i n_i = \frac{H\Sigma\left(\frac{E_1^2}{kT} - 2E_2\right)e^{-E_0/kT}}{\Sigma e^{E_0/kT}} \qquad \text{(VII)}$$

et

$$\chi = \frac{\Sigma\bar{\mu}_i n_i}{H} \qquad \chi = \frac{\Sigma\left(\frac{E_1^2}{kT} - 2E_2\right)e^{-E_0/kT}}{\Sigma e^{-E_0/kT}} \qquad \text{(VIII)}$$

C'est la formule de Van Vleck. Elle est tout à fait générale et s'applique à tous les cas. On peut en effet l'appliquer au cas traité précédemment, si la largeur des multiplets est grande comparée à *k*T, il y a 2J + 1 niveaux issus de l'état fondamental. Aucun autre état n'est à considérer, donc $E_0 = 0$ et $e^{-E_0/kT} = 1$. En négligeant l'effet Zeeman de 2e ordre, les 2J + 1 niveaux sont séparés par $gJ\mu_BH$ donc

$$\Sigma\frac{E_1^2}{kT} \text{ devient } \frac{g^2\mu_B^2}{kT}[J^2 + (J-1)^2 + \cdots + 0 + \ldots (-J^2)] = \frac{2g^2\mu_B^2}{kT}\left(\frac{J(J+1)(2J+1)}{6}\right)$$

et le dénominateur $(2J + 1) \times 1$
La formule de Van Vleck s'écrit donc :

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT}.J.(J+1) \quad \text{formule analogue à la précédente (II).}$$

d) Application aux composés des métaux de transitions

1. Rappel sur les niveaux des ions de la série du fer

Pour les états orbitaux correspondants aux ions de la série du fer, on trouve essentiellement trois types de terme fondamental : termes S, termes D, termes F.
Sous l'influence d'un champ de ligand de symétrie cubique, la théorie des groupes nous apprend :
- le terme S qui possède une symétrie sphérique n'est pas décomposé par le champ de ligands. Il donne un singulet orbital A_1.
- le terme D qui est 5 fois dégénéré éclate en 2 composants un doublet orbital E et un triplet T_2 qui sont respectivement les niveaux les plus bas, si la configuration de ligand est tétraédrique ou octaédrique et suivant le nombre d'électrons *d* : *n* ou de son complément 10 — *n*.
- le terme F est séparé en un singulet A_2 et deux triplets T_1, T_2.

Dans un champ de symétrie cubique, on va donc se trouver en ce qui concerne les configurations *d* devant 3 états possibles. Après la perturbation du champ cristallin : soit des états T, soit des états E, soit des états A.
Du point de vue magnétique, les conséquences sont assez différentes pour ces états fondamentaux.

2. Cas des termes A et E

En ce qui concerne le terme A, singulet orbital, il n'y a pas de moment orbital puisqu'il ne peut être séparé. Il n'existe donc qu'une contribution du moment de spin au moment magnétique.
La notion de blocage du moment orbital se retrouve pour les termes E. Qualitativement, on peut la comprendre. La notion de moment orbital est associé à la possibilité pour une orbitale de tourner et de remplacer par rotation autour d'un axe une orbitale équivalente. Si pour l'ion libre, les 5 orbitales *d* sont dégénérées, pour un champ de ligand cubique, les orbitales *dxy* et $dx^2 - y^2$ ne sont plus équivalentes et ne peuvent plus permuter, donc aucun moment orbital ne peut être associé. Par contre, les orbitales *dxz* et *dyz* restent dégénérées. On voit donc que pour les termes E, le moment orbital est bloqué alors que pour les termes T, il ne l'est pas.
Cependant, en ce qui concerne les termes A et E, il peut y avoir couplage avec des termes de même multiplicité venant des états supérieurs. Ceci est lié à l'effet Zeeman de second ordre, ce qui fait que le moment angulaire n'est pas complètement bloqué.

Pour les termes A et E, la valeur du moment magnétique est proche de la valeur calculée en ne prenant que la seule contribution de spin $\mu_{eff} = \mu_{spin\ only}$, c'est-à-dire

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} \quad C = 4S(S+1)/8$$

Ceci est rigoureusement vrai pour le terme A_1 issu de la configuration d^5.
Il peut, pour ces termes, se produire cependant un blocage incomplet

du moment orbital qui dépend de la valeur relative de la constante de couplage spin orbite λ et de la séparation $\Delta = 10$ Dq écart qui sépare en symétrie cubique les orbitales t_{2g} et e_g.
On écrira :

$$\chi_A = (1 - \gamma)\chi_A^{\text{spin only}} + N\alpha$$

$$\chi_A^{S,O} = \frac{4N\mu_B^2}{3kT} S(S+1)$$

$N\alpha$ est un terme indépendant de la température, γ dépend de λ et Δ (Tableau III)

Tableau III

Terme	γ	α
A_{2g}	$\frac{8\lambda}{10Dq}$	$\pm \frac{8\mu_B^2}{10Dq}$
A_{1g}		$-\frac{8\mu_B^2}{10Dq}$
E_g	$\frac{4\lambda}{10Dq}$	$\pm \frac{4N\mu_B^2}{10Dq}$

3. Cas des termes T

Cette fois-ci, il y a contribution orbitale et effet Zeeman de second ordre. Si on applique la formule de Van Vleck à un état ^2D par exemple (configuration d^1), on fait le calcul de la susceptibilité par la formule de Van Vleck sur les deux états Γ_7, Γ_8, RI du groupe double O' issus du produit direct des représentations des fonctions d'espace et de spin.

Les énergies : $E_1^0 : E_0 - 4\,Dq - \frac{1}{2}\zeta d$

$E_2^0 : E_0 - 4\,Dq + \zeta d$

Le calcul montre que l'on arrive à une formule

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT} \cdot \frac{\left(3 - \frac{8}{x}\right) e^{-\frac{3x}{2}} + \frac{8}{x}}{e^{-3x/2} + 2} \quad \text{où} \quad x = \frac{\lambda}{kT}$$

ou encore :

$$\mu_{eff}^2 = \frac{8 + (3x - 8)\, e^{-\frac{3x}{2}}}{x(2 + e^{-3x/2})}$$

Le tableau IV résume les moments magnétiques calculés et observés pour la plupart des ions de transition de la série du fer.

Tableau IV

Configuration $3d$	Ion	λ cm^{-1}	μ soin only	μ_{eff} théo. 300 K		μ_{eff} obs.	
				O_h	T_d	O_h	T_d
d_1	Ti^{3+}	154	1,73	1,9	1,7	1,8	
d_2	V^{3+}	105	2,83	2,7	2,8	2,8	
d_3	Cr^{3+}	87	3,88	3,8	3,4	3,8	
d_4	Mn^{3+}	88	4,90	4,8	4,5	4,9	
d_5	Fe^{3+}	—	5,92		5,92		
d_6	Fe^{2+}	— 100	4,90	5,6	5,0	5,4	5,3
d_7	Co^{2+}	— 180	3,88	5,1	4,5	5	4,3
d_8	Ni^{2+}	— 335	2,83	3,4	4,1	3,2	3,9
d_9	Cu^{2+}	— 852	1,73	1,9	2,2	1,9	2,0

e) Paramagnétisme des électrons libres

La théorie classique des électrons libres est impuissante à expliquer le faible paramagnétisme constant des métaux non ferromagnétiques. En effet, si on associe à l'électron le moment magnétique correspondant au magnéton de Bohr, il est plausible de faire correspondre aux N électrons de conduction, une contribution paramagnétique de type Curie :

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{kT}$$

Or la susceptibilité expérimentale des métaux normaux est :
- indépendante de la température
- environ 100 fois plus faible que la valeur prévisible.

Cette question fut résolue par Pauli qui montra qu'en appliquant la statistique de Fermi-Dirac, aux électrons libres dans la théorie des bandes, on retrouvait bien l'ordre de grandeur expérimental.

Quand un champ H est appliqué à une particule de moment μ, la contribution énergétique d'origine magnétique est de type $-\mu H$. La probabilité pour qu'un moment s'oriente parallèlement au champ, dépasse donc d'une quantité $\frac{\mu H}{kT}$ la probabilité d'une orientation antiparallèle. Ce qui donnerait pour N moments, la contribution $\frac{N\mu^2 H}{kT}$.

Dans la théorie de Sommerfeld, tous les états de spin sont occupés en-dessous de E_F, niveau de Fermi et donc presque tous les électrons ont une probabilité nulle de s'orienter parallèlement au champ. Seuls, dans la statistique de Fermi-Dirac, ceux près du sommet E_F qui sont à une distance kT de ce sommet, ont une probabilité non nulle de s'orienter.
Si on appelle T_F la température de Fermi ($E_F = kT_F$) seule la fraction $\frac{T}{T_F}$ contribuera à la susceptibilité et le moment

$$\mathcal{M} = \chi H \simeq \frac{N\mu^2 H}{kT} \cdot \frac{T}{T_F} = \frac{N\mu^2 H}{kT_F}$$

la susceptibilité χ est de la forme $\chi \simeq \frac{N\mu^2}{kT_F}$.

La formule exacte s'obtient à l'aide de la démonstration qui s'inspire de la méthode de calcul de la chaleur spécifique électronique et du petit schéma de la figure 6 où ont été séparées les populations électroniques à spin parallèle $N_{/\uparrow}$ et antiparallèle $N_{/\downarrow}$. La densité d'état pour les deux populations varie en $E^{1/2}$ et l'énergie maximum est égale au niveau de Fermi.

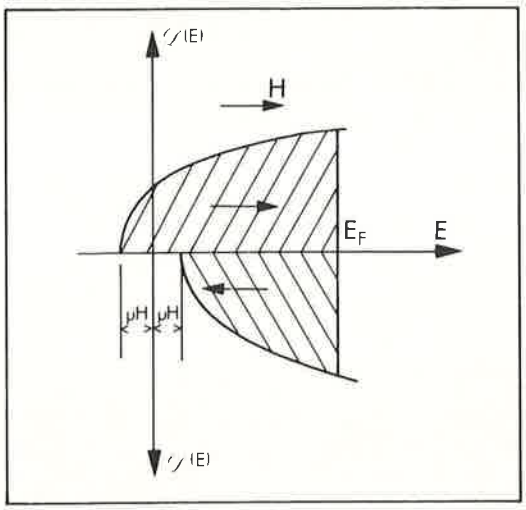

Figure 6. Représentation de la densité d'état pour un métal soumis à un champ magnétique H.

On trouve :

$$\chi_p = \frac{3N\mu_B^2}{2kT_F}$$

qui montre :
- que la susceptibilité paramagnétique dite de Pauli des électrons libres est indépendante de la température
- puisque T_F est de l'ordre de 10^4K, elle est bien inférieure d'un facteur d'environ 10^2 à la valeur obtenue par la théorie classique (à 300 K).

Comme il faut tenir compte de la modification des fonctions d'ondes

par le champ magnétique, il s'introduit un terme dit diamagnétisme de Landau et qui a pour valeur approximative $\chi_D = -\frac{1}{3}\chi_p$.

La susceptibilité paramagnétique des métaux s'écrit donc :

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{kT_F}$$

N.B. : Puisque la densité d'état au niveau de Fermi $\mathscr{D}(E_F) = \frac{3N}{2kT_F}$.

On peut dire que la susceptibilité est en relation directe avec la densité d'état : $\mathscr{D}(E)$

$$\chi = \frac{2\mu_B^2}{3}\mathscr{D}(E_F)$$

Les susceptibilités anormalement élevées des métaux de transition autre que Fe, Co, Ni, par rapport aux alcalins, sont à relier à l'étroitesse des bandes *d* et à leur haute densité d'état.

II. Le magnétisme coopératif

Les interactions dans les composés où cette théorie s'applique sont fortes, suffisantes pour développer un ordre magnétique à longue distance, on trouvera donc pour ces composés un arrangement des spins des atomes porteurs, parallèle pour les ferromagnétiques, antiparallèle pour les antiferromagnétiques.

II.1. Le ferromagnétisme

a) Théorie classique du champ moléculaire de Weiss

C'est Weiss, qui le premier émit l'hypothèse qu'il existe un champ interne, proportionnel à l'aimantation, qui agit sur les moments des atomes dans le réseau. L'existence de ce champ moléculaire fait, que pour les ferromagnétiques, il peut exister une aimantation non nulle, même en l'absence de champ. C'est une démonstration classique en physique pour les phénomènes coopératifs qui s'applique aussi par exemple à la ferroélectricité. La théorie de Langevin conduit pour les paramagnétiques à exprimer l'aimantation : $\mathscr{I} = Ng J\mu_B \mathscr{L}(x)$ où $\mathscr{L}(x)$ est la fonction de Langevin. De même, la théorie quantique conduit à

$$\mathscr{I} = Ng_J\mu_B\mathscr{B}J(x) \qquad \text{(IX)}$$

où $\mathscr{B}_J(x)$ est la fonction de Brillouin et N le nombre d'atomes par unité de volume

$$x = \frac{gJ\mu_B H}{kT}$$

(N.B. que pour $x \ll 1$ $B_J(x) \simeq \frac{J+J}{3J}$ et $\mathscr{I} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT}J(J+1)$ expression démontrée en I.)
Ce sont deux fonctions dites à saturation dont l'allure est donnée à la figure 7.

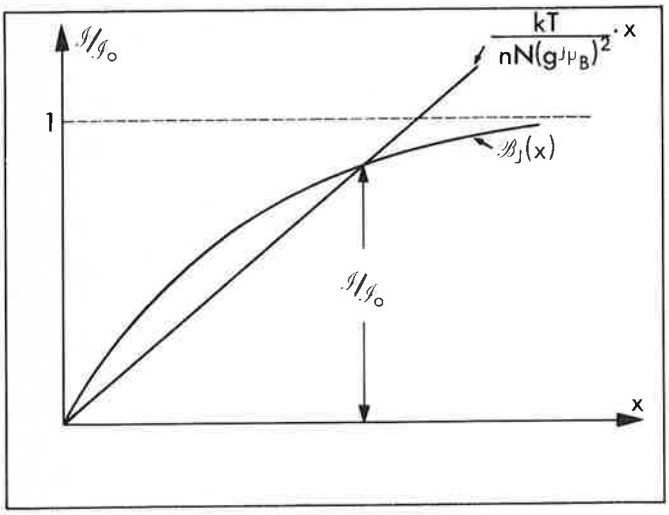

Figure 7. Résolution graphique dans la théorie du champ moléculaire de Weiss.

Si nous supposons l'existence du champ moléculaire de Weiss qui tend à orienter les moments de spins dans une même direction. Nous dirons que le champ effectif agissant sur l'atome est la somme du champ extérieur appliqué H et du champ interne de la forme $n\mathscr{I}$ (où *n* est le coefficient de champ moléculaire)

$$H_T = H + n\mathscr{I} \qquad \text{(X)}$$

d'où la variable

$$x = \frac{gJ\mu_B}{kT}(H + n\mathscr{I}) \qquad \text{(XI)}$$

L'aimantation maximum $\mathscr{I}_0$ correspond à l'orientation totale des moments des N atomes d'où :

$$\mathscr{I}_0 = NgJ\mu_B$$

De IX, on tire $\mathscr{I} = \mathscr{I}_0 . \mathscr{B}_J(x)$ d'où

$$\frac{\mathscr{I}}{\mathscr{I}_0} = \mathscr{B}_J(x) \qquad \text{(XII)}$$

Voyons si l'aimantation a une valeur finie lorsque H = 0. Dans XI en faisant H = 0, il vient :

$$x = \frac{gJ\mu_B}{kT} . n\mathscr{I} \quad \text{soit} \quad \mathscr{I} = \frac{kT}{ngJ\mu_B}x$$

ou encore

$$\frac{\mathscr{I}}{\mathscr{I}_0} = \frac{kT}{n . Ng^2J^2\mu_B^2} . x \qquad \text{(XIII)}$$

Nous avons donc deux équations XII et XIII qui expriment la variation du rapport $\frac{\mathscr{I}}{\mathscr{I}_0}$ en fonction de la même variable *x*. Pour une température donnée, la solution peut être trouvée par la résolution graphique de ce système. C'est l'intersection de la courbe de type Brillouin XII et de la droite d'équation XIII. L'examen de la figure 7 montre qu'il existe pour une température donnée une aimantation non nulle puisque $\mathscr{I}/\mathscr{I}_0$ a une valeur finie.

Il faut noter cependant que la pente de la droite est fonction de T, lorsque la température augmente, la pente augmente et le point d'intersection se réduit à un point de tangence pour $T = T_C$, température de transition ou température de Curie. Cette valeur correspond à la pente à l'origine de la fonction de Brillouin, soit $\frac{J+1}{3J}$ d'où

$$T_C = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k} . n$$

qui permet de relier l'ordre de grandeur du champ moléculaire à la température de Curie.
Lorsque la température décroît, la pente de la droite diminue et la valeur de $\mathscr{I}/\mathscr{I}_0$ tend vers 1, c'est dire que l'aimantation tend à devenir maximum.

Au-dessus de T_C, il n'y a plus d'aimantation spontanée, on retombe dans le domaine paramagnétique et l'aimantation

$$\mathscr{I} = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} . J(J+1) . (H + n\mathscr{I})$$

En éliminant $\mathscr{I}$ de la seconde partie de cette équation, et en se rappelant que $\chi = \mathscr{I}/H$, il vient :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} C = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k} \\ \theta = nc \end{cases}$$

Donc une loi de type Curie Weiss avec une constante de Weiss proportionnelle au champ interne et une valeur positive proche de T_C température de Curie.
On peut résumer ces résultats par la figure 8 qui donne le diagramme $\mathscr{I}$ et $\chi - 1 = f(T)$ en coordonnées réduites.

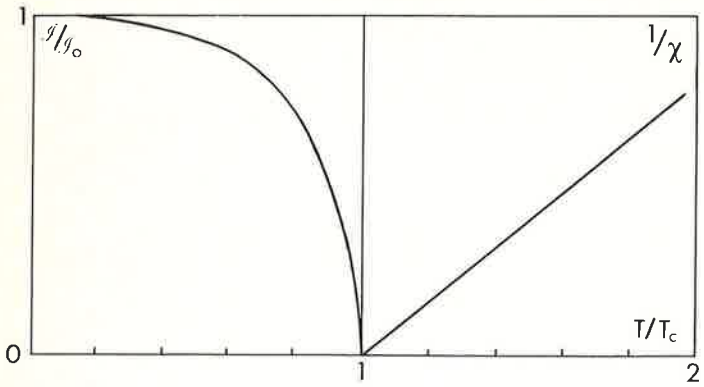

Figure 8. Aimantation et susceptibilité en coordonnées réduites pour un ferromagnétique.

b) Les interactions d'échange et la théorie des bandes du ferromagnétisme

Le champ moléculaire de Weiss rend assez bien compte des phénomènes macroscopiques dans les ferromagnétiques. Cependant, aux basses températures et au voisinage de la température de Curie, l'accord n'est pas excellent. Ce fut Heisenberg qui le premier suggéra que le champ moléculaire avait son origine dans les interactions d'échanges entre orbitales, interactions dont le fondement devait se relier à l'antisymétrie totale des fonctions d'ondes électroniques, compte tenu de la fonction de spin, introduite par Pauli. Deux fonctions d'ondes combinées, l'une aux spins parallèles, l'autre aux spins antiparallèles forment des systèmes d'énergie différentes. Il peut arriver que la solution correspondant au parallélisme des spins donne l'énergie la plus basse au système, il y a ferromagnétisme. Ceci revient à introduire dans l'Hamiltonien, un Hamiltonien d'échange de la forme :

$$\mathcal{H}_S = -2\mathcal{J}S_1S_2$$

En généralisant, ce modèle dit de Heisenberg à plusieurs atomes et à plusieurs électrons, on a

$$\mathcal{H} = -2\Sigma_J\mathcal{J}i_jSiS_j$$

$\mathcal{J}$ est l'intégrale d'échange reliée au recouvrement des orbitales. Elle est forte et dépend beaucoup de la distance interatomique dans le cristal r_{ij} entre les atomes porteurs de moments. Les spécialistes de l'état solide connaissent cette propriété remarquable et savent par des substitutions appropriées placer un composé ou alliage antiferromagnétique dans des conditions telles que le ferromagnétisme apparaisse. Plusieurs courbes existent (Figure 9) qui donnent le plus souvent une échelle qualitative de la variation de l'intégrale d'échange en fonction de la distance interatomique. Ce sont les courbes de Bethe, ou de Slater-Néel. Ce qu'il faut constater sur ces figures en particulier pour les métaux de transition, c'est que pour $\alpha\mathcal{J} < 0$, les métaux sont antiferromagnétiques (Mn, Cr) et pour $\alpha\mathcal{J} > 0$ ferromagnétiques (Fe, Co, Ni).
Il serait utopique d'essayer de traiter du ferromagnétisme par la théorie des bandes ou des ondes de spins dans le cadre de cet article, disons simplement que les valeurs fractionnaires des moments à saturation s'expliquent par le remplissage des bandes *d* et des bandes *s* au-dessous du niveau de Fermi dans les métaux de transition. On sépare la bande *d* qui est étroite en deux bandes inégalement peuplées et qui ont des états électroniques occupés avec des spins antiparallèles dans chacune d'elle.
Ainsi pour le nickel, on donne une concentration par atome de :
0,54 électron à la bande 4S
5 électrons à la demi bande d_1
4,46 électrons à la demi bande d_2
ce qui correspond donc à un moment de 5-4,46 = 0,54 μ_B/atome.
Expérimentalement, la valeur à saturation est proche de 0,6 μ_B.
Le tableau IV donne les propriétés essentielles de quelques composés ferromagnétiques.

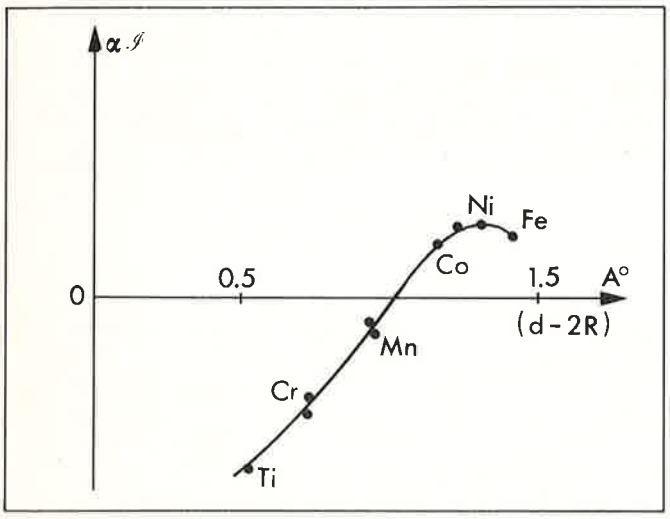

Figure 9. Courbe de Slater-Néel.

Tableau IV
Caractéristiques de quelques ferromagnétiques

Composé	σ_s en μ_B(OK)	T° de Curie T_C
Fe	2,22	1 043
Co	1,72	1 400
Ni	0,606	631
Gd	7,10	292
Dy	10,0	85
CrO_2	2,03	392
EuO	6,8	69

c) La température de Curie ou température de transition

La température de Curie des composés ferromagnétiques marque la disparition de l'ordre magnétique à longue distance. Au-dessus de T_C, il n'y a plus d'aimantation spontanée, et le composé ou métal devient paramagnétique, c'est-à-dire que l'aimantation varie linéairement avec H.
Les résultats expérimentaux montrent que la température de Curie ferromagnétique est accompagnée d'une discontinuité de type λ caractéristique des transformations de second ordre.
Au-dessus de T_C, la variation de χ avec T n'est pas tout à fait du type Curie-Weiss. Néel a proposé une variation de type

$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)^{4,3}}$$

il y a toujours un écart Δ positif entre θ et T_C, θ température de Curie extrapolée ou température de Curie paramagnétique. Elle est de l'ordre de 30 à 50° pour les ferromagnétiques. Cet écart est dû aux fluctuations thermiques du champ moléculaire près de T_C.

d) Les courbes d'aimantation des ferromagnétiques

d.1. La courbe d'aimantation (Figure 10)

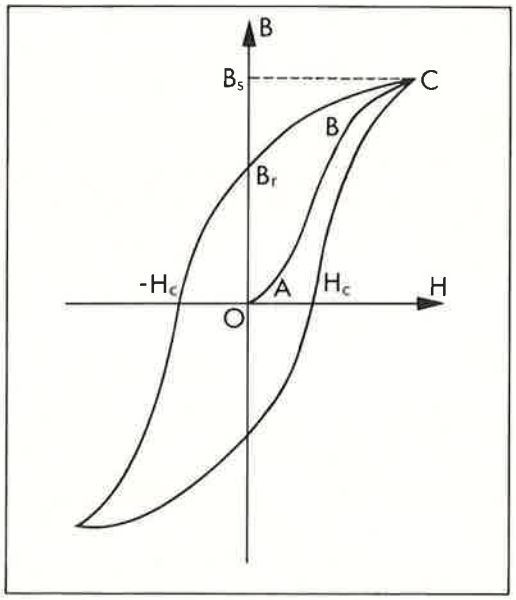

Figure 10. Courbe d'hystérésis d'un ferromagnétique.

La première courbe d'aimantation s'obtient en mesurant l'induction $B = \mu_0 H + 4\pi\mathcal{J}$ en fonction du champ, sur un échantillon ferromagnétique refroidi lentement de sa température de Curie jusqu'à l'ambiante en l'absence de champ. On distingue traditionnellement trois régions :

OA : zones des champs faibles; l'aimantation croît lentement en fonction du champ de façon *réversible*

$$B = \mu_0 H + nH^2$$

AB : région des champs moyens. L'induction croît très rapidement en fonction de H, $\frac{dB}{dH} \simeq 10^6$ la variation est *irréversible*.

BC : région des champs forts. L'aimantation tend asymptotiquement vers la limite ou aimantation à saturation et de façon réversible ou presque $\left(\frac{1}{\mu} = a + bH\right)$

d.2. Hystérésis. Cycles d'aimantation

L'aimantation d'un ferromagnétique dépend des traitements magnétiques auxquels il a été soumis. Quand Bs a été atteint, le champ décroît de H_m à 0, B décroît de Bs à Br. Dans un champ nul, il subsiste en général pour un ferromagnétique *une aimantation rémanente* Br, loin d'être négligeable (ex. Fer Br = 900 G). Si nous continuons à faire décroître le champ, c'est-à-dire, si nous changeons le sens du champ, l'aimantation ne devient nulle que pour une valeur du champ. H_C *appelé champ coercitif*. Le cycle se ferme lorsqu'on passe de — Hm à + Hm, il n'acquiert sa forme définitive qu'après un certain nombre de cycles. La forme de ces cycles d'hystérésis dépend bien sûr de la nature et de la composition des alliages mais aussi de leur texture, de la dimension moyenne des grains et leur orientation. De plus, la surface de ces cycles est proportionnelle à l'énergie magnétique. Suivant l'utilisation des ferromagnétiques, les cycles doivent avoir des formes très différentes (aimants, mémoires, toles de transformateurs).

d.3. Théorie des domaines

C'est Weiss qui le premier avait introduit la notion de domaines à orientation particulière d'aimantation. Expérimentalement, cette hypothèse reçut une confirmation magistrale lorsqu'il fut possible grâce à l'obtention de monocristaux de fer et de nickel de grande pureté d'observer ces domaines élémentaires par figures de Bitter ainsi que le déplacement de leurs parois. Un composé ferromagnétique est composé de microdomaines à l'intérieur desquels l'aimantation est dirigée dans une direction. L'arrangement de ces domaines est tel qu'en l'absence de champ magnétique, l'aimantation macroscopique est quasi nulle. Ces domaines ont deux origines :

- l'anisotropie magnétique, il est bien connu qu'en aimantant un monocristal, l'orientation est plus facile suivant certaine direction cristalline, ex. [100] pour le fer.
On conçoit donc que certains domaines soient orientés suivant leur direction de facile aimantation.
- l'énergie d'échange et de désaimantation. C'est Landau et Lifshitz qui ont montré que l'ordonnancement en domaines minimisait l'énergie magnétique dans un échantillon (Figure 11).

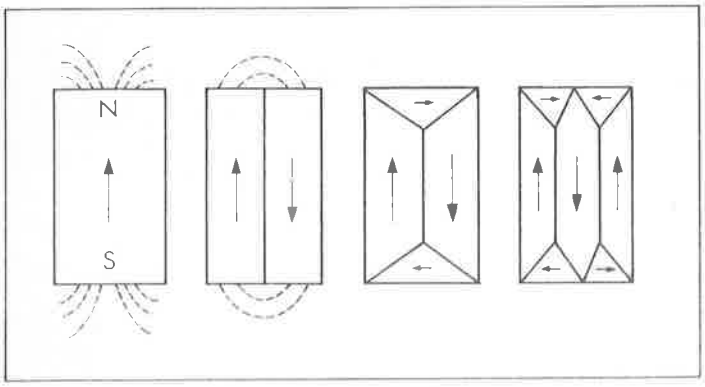

Figure 11. Configuration des domaines élémentaires dans un ferromagnétique.

Pour un seul domaine, l'énergie d'échange magnétique par le champ démagnétisant est grande. Si deux domaines opposés se forment, l'énergie est réduite, pour les deux derniers arrangements (Figure 11), l'énergie magnétique est faible, il n'y a pas de champ démagnétisant associé à l'aimantation, le flux se referme dans le cristal par les domaines de fermeture.

Lorsqu'on aimante un échantillon, que se passe-t-il ? Dans les champs faibles, c'est d'abord un déplacement des parois qui a lieu, les domaines dont la direction de l'aimantation est voisine de la direction du champ augmentent de volume au détriment des autres, ces déplacements sont réversibles.
Au-delà, on assiste à la rotation de la direction de l'aimantation dans les microdomaines, les vecteurs d'aimantation tendent tous à devenir parallèles au champ.

II.2. Le ferrimagnétisme et l'antiferromagnétisme

Si l'intégrale d'échange de Heisenberg est telle qu'une configuration de spins, antiparallèle, soit plus stable qu'une configuration ferromagnétique (parallèle), il est alors possible de créer dans un réseau cristallin, des sous réseaux dits magnétiques car ils se différencient par l'orientation des moments magnétiques des atomes porteurs dans des directions différentes :

- si les aimantations des deux sous réseaux sont égales et opposées, l'aimantation résultante est nulle, le composé est **antiferromagnétique**
- si les aimantations des deux sous réseaux sont inégales l'aimantation macroscopique observée est la différence des deux aimantations : le composé est **ferrimagnétique**.

a) Théorie de Néel

a.1. Principes

Néel a expliqué de façon simple et rationnelle, les propriétés des ferrites spinelles et en particulier leur aimantation plus faible que ne le laissait prévoir le ferromagnétisme avec deux idées essentielles :

- généraliser à plusieurs sous réseaux la théorie du champ moléculaire de Weiss
- imaginer les interactions indirectes qui entraînent des configurations antiparallèles des moments entre sous réseaux.

Soit une substance magnétique où les atomes porteurs de moment s'arrangent sur deux sous réseaux A et B, λ et μ sont les concentrations de ces atomes en A et B, Néel introduit trois intégrales d'échange :
U_{AA}, U_{BB} associées aux interactions ferromagnétiques entre atomes d'un même sous réseau, elles sont *faibles*
U_{AB} associée aux interactions négatives antiferromagnétiques entre atomes de sous réseau différent, elles sont *fortes*.

Le champ magnétique local agissant sur un atome sera la somme de 3 termes :

H_0	: champ extérieur appliqué
h_{aa} ou h_{bb}	: champ moléculaire dû aux atomes de même réseau
h_{ab}	: champ moléculaire opposé dû aux atomes de l'autre sous réseau

Si les coefficients de champ moléculaire sont $n\alpha$ pour h_{aa}, $n\beta$ pour h_{bb} et n pour h_{ab} et si on écrit que ces champs sont proportionnels aux aimantations, $\mathcal{J}_a$ du sous réseau A et $\mathcal{J}_b$ du sous réseau B, il vient :

$$h_a = n(\alpha\lambda\mathcal{J}_a - \mu\mathcal{J}_b) \qquad \text{(XIV)}$$
$$h_b = n(\beta\lambda\mathcal{J}_b - \lambda\mathcal{J}_a) \qquad \text{(XV)}$$

a.2. Variation de χ au-dessus de T_N

Au-dessus de la température d'ordre T_N, les composés sont paramagnétiques, on écrit alors que l'aimantation varie linéairement avec H et inversement en fonction de T

$$\mathcal{J}_a = \frac{C}{T}(H + h_a) \qquad \text{(XVI)}$$

$$\mathcal{J}_b = \frac{C}{T}(H + h_b) \qquad \text{(XVII)}$$

L'aimantation totale est la différence des aimantations partielles

$$\mathcal{J} = \lambda\mathcal{J}_a - \mu\mathcal{J}_b \qquad \text{(XVIII)}$$

Avec les 5 équations, il suffit d'exprimer $\mathcal{J}$ en fonction de H, et l'on peut après un calcul relativement long trouver l'expression dite équation de Néel :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta} \qquad \text{(XIX)}$$

où $\frac{1}{\chi_0}$, σ, θ s'expriment en fonction de n, α, β, λ et μ. La variation de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de T suivant cette loi est donnée à la figure 12.

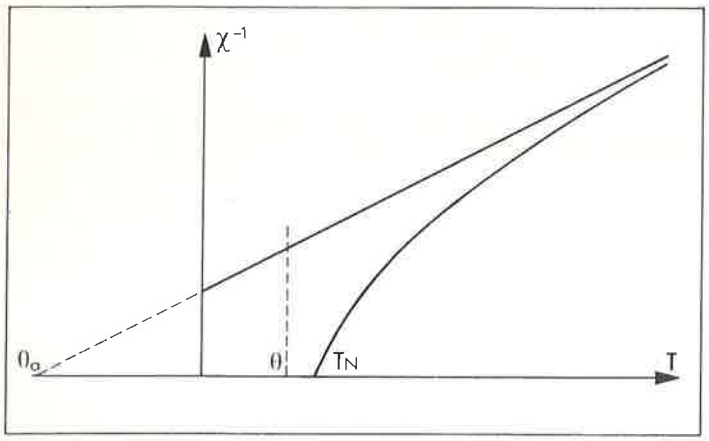

Figure 12. Courbe de Néel d'un ferrimagnétique.

Plusieurs faits sont à souligner :

- la loi de Néel ne diffère de la loi de Curie-Weiss que par le terme $\frac{\sigma}{T - \theta}$ qui rend compte de l'allure hyperbolique de $1/\chi = f(T)$ près de la température de Néel T_N.
- l'asymptote à l'hyperbole est confondu aux hautes températures avec la droite de Curie-Weiss qui coupe l'axe des T au point $\theta_a = \frac{C}{\chi_0}$ température de Curie paramagnétique.
- la courbe hyperbolique coupe l'axe des températures en un point θ_p racine positive de l'équation du 2e degré obtenue en faisant $\frac{1}{\chi} = 0$ dans l'équation de Néel (XIX).

Cette température θ_p est le point de Curie d'ordre ou point de Néel T_N.

a.3. Variation de l'aimantation au-dessous de T_N

Au-dessous de la température d'ordre, les spins sont ordonnées, une aimantation macroscopique forte est observée (à l'échelle de la figure 12, la variation au-dessous de T_N serait confondue avec l'axe des températures).

Les aimantations partielles obéissent comme dans les ferromagnétiques à des fonctions de type Brillouin.

$$\sigma_{as} = \mathcal{M}\mathcal{B}_J\left[\frac{\mathcal{M}h_a}{kT}\right]$$

$$\sigma_{bs} = \mathcal{M}\mathcal{B}_J\left[\frac{\mathcal{M}h_b}{kT}\right]$$

Nous supposons pour simplifier que c'est le même atome de moment $\mathcal{M}$ et de nombre quantique J qui se répartit sur les deux sites dans les proportions λ pour A et μ pour B. On a alors :

$$\sigma_{as} = \mathcal{M} \,.\, B_J\left[\frac{\mathcal{M}\,.\,n}{kT}\,(\alpha\lambda\sigma_{as} - \mu\sigma_{bs})\right]$$

$$\sigma_{bs} = \mathcal{M} \,.\, B_J\left[\frac{\mathcal{M}\,.\,n}{kT}\,(\lambda\sigma_{as} - \beta\mu\sigma_{bs})\right]$$

Avec $\mathcal{M} = NgJ\mu_B$ quand $T \to 0$ $B_J(x) \to 1$ et $\sigma_s \to (\lambda - \mu)\mathcal{M}$.

Donc dans la théorie de Néel, les almantations partielles des sous réseaux A et B ont des variations thermiques de type Brillouin. L'aimantation totale à saturation au zéro absolu correspond à l'antiparallélisme total des moments à saturation des atomes des sous réseaux.

Ce fut un des grands succès de la théorie de Néel de prévoir à priori les aimantations à saturation de certains oxydes ferrimagnétiques tels que les ferrites MFe_2O_4 (M = Mg, Co, Ni, Fe, Mn). Ce fut également un très grand pas de pouvoir prédire qualitativement et presque quantitativement avec les moyens modernes de calcul les variations $\sigma_s = f(T)$ compte tenu des répartitions des atomes dans les sous réseaux et des valeurs approximatives des coefficients de champ moléculaire α, β et n.

Il est également possible de discuter à partir des valeurs des coefficients de champ moléculaire et de quelques considérations de thermodynamique, les types de courbes d'aimantations qui seront rencontrées pour les ferrimagnétiques. Trois types principaux sont à retenir, le type Q (le plus courant) et les types P et N qui sont représentés à la figure 13.

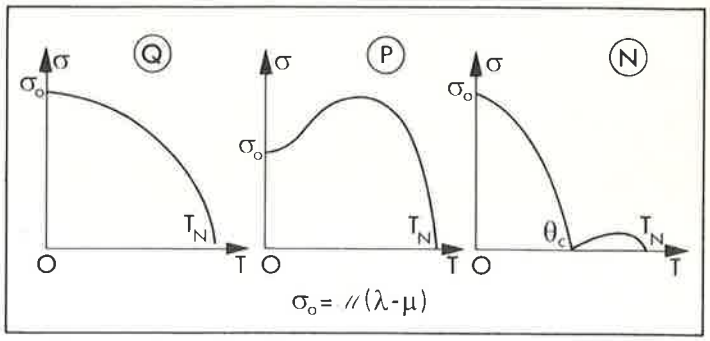

Figure 13. Courbes thermomagnétiques d'aimantation pour les ferrimagnétiques.

Si rien de particulier n'est à dire en ce qui concerne les types P et Q (ce dernier s'apparentant aux courbes des ferromagnétiques), une remarque est à faire au sujet du type N qui contrairement aux apparences ne comporte pas deux points de Curie.

En fait, près de la température de Néel σ_s est de même sens que σ_{as} alors qu'au zéro, σ_s est de même sens que σ_{bs}. Ceci veut dire que les coefficients de la fonction de Brillouin pour le sous réseau B font que son aimantation croît plus vite que celle du sous réseau A lorsque la température décroît. Si on trace en valeur algébrique, les variations d'aimantation, on aboutit au diagramme de la figure 14.

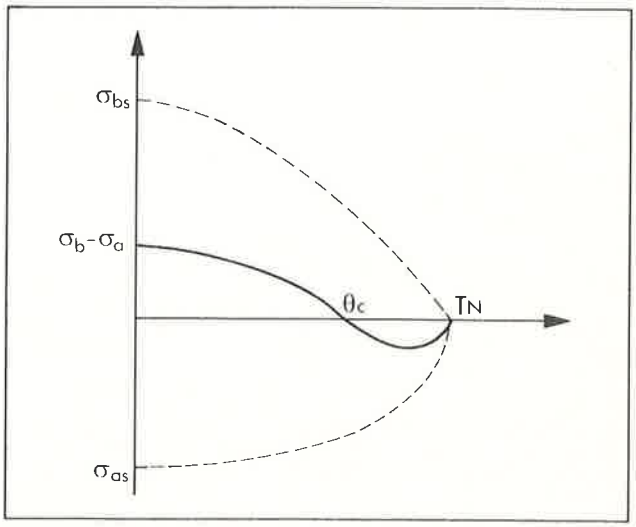

Figure 14. Courbe d'aimantation avec température de compensation.

A une certaine température, les aimantations partielles sont égales et opposées et l'aimantation macroscopique repasse au zéro. C'est un point dit de compensation.

b) Les antiferromagnétiques

b.1. Existence

Dans la théorie de Néel, si les coefficients de champ moléculaire α et β sont égaux, et si, de plus, les concentrations d'ions porteurs de moment sont égales dans les deux sous réseaux, alors $\lambda = \mu = 0{,}5$. L'aimantation au zéro est toujours nulle et au-dessous de T_N n'apparaît pas d'aimantation spontanée malgré un ordre longue distance entre les spins. Macroscopiquement, le point d'ordre n'est marqué que par un maximum de susceptibilité correspondant à T_N. L'ordre antiferromagnétique peut être décelé par diffraction neutronique au-dessous de T_N ou apparaissent les raies dites « magnétiques ».

b.2. Variation de la susceptibilité

La première conséquence importante, est qu'au-dessous de T_N, il n'y a pas d'aimantation spontanée et un antiferromagnétique comme un paramagnétique a une aimantation faible qui varie linéairement avec le champ appliqué ($\mathcal{J} = \chi H$).

● $T > T_N$
en écrivant $\lambda = \mu = 0{,}5$ et $\alpha = \beta$, l'équation de Néel devient

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{n}{2}(1 - \alpha)$$

C'est une droite de Curie-Weiss qui coupe l'axe des températures à

$$\theta_a < 0 \quad \theta_a = -\frac{nc}{2}(1 - \alpha)$$

Cette droite n'est valable que jusqu'au point de Néel

$$T_N = \frac{nc}{2}(1 + \alpha)$$

en ce point $\frac{1}{\chi} = \frac{n}{2}(1 + \alpha) + \frac{n}{2}(1 - \alpha) = n$

$\frac{1}{\chi} = n$ pour T_N notons que $\frac{T_N}{\theta_s} = \frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}$

● $T < T_N$
En l'absence de champ appliqué, les aimantations $\mathcal{I}_a$ et $\mathcal{I}_b$ sont antiparallèles au-dessous de T_N. En général, le champ appliqué H fait un certain angle avec cette direction. Décomposons la susceptibilité en deux termes, l'un $\chi_{//}$ suivant cette direction commune à $\mathcal{I}_a$ et $\mathcal{I}_b$, l'autre $\chi_\perp$ perpendiculaire à cette direction.

$$\chi_{//} \quad \mathcal{I}_a = NgJ\mu_B B_J\left(\frac{\mathcal{M}}{kT} Ha\right)$$

$$\mathcal{I}_b = NgJ\mu_B B_J\left(\frac{\mathcal{M}}{kT} Hb\right)$$

avec $H_a = H + n_{ii}\mathcal{I}_a - n_{ab}\mathcal{I}_b$
$H_b = -H - n_{ii}\mathcal{I}_b - n_{ab}\mathcal{I}_a$

où $n_{ii} = \alpha = \beta$: coefficient d'interaction de champ moléculaire dans un même sous réseau
n_{ab} : coefficient d'interaction entre sous réseaux
En développant, le calcul montre :

$$\chi_{//} = \frac{N\mu_B^2 g^2 J^2 \mathcal{B}_J(x_0)}{kT + \frac{N}{2}(n_{ii} + n_{ab})\mu_B^2 g^2 J^2 \mathcal{B}_J(x_0)} \qquad \text{(XX)}$$

où $x_0 = \frac{gJ\mu_B}{kT}[(n_{ab} - n_{ii})\mathcal{I}_0]$ avec $\mathcal{I}_0 = \mathcal{I}_a = -\mathcal{I}_b$ pour $H = 0$
lorsque $T \to 0$ (XX) $\to 0$ donc $\chi_{//} \to 0$.

Lorsque la composante du champ considérée est perpendiculaire à la direction commune à $\mathcal{I}_a$ et $\mathcal{I}_b$, les directions tendent à tourner d'un angle φ petit. A l'équilibre, le moment de rotation sur chaque sous réseau est nul.

$$\vec{\mathcal{I}}_a \wedge (\vec{H} + \vec{h}_a) = 0$$

$\vec{\mathcal{I}}_a \wedge \vec{H} - n_{ab}\vec{\mathcal{I}}_a \wedge \vec{\mathcal{I}}_b = 0$ en passant aux scalaires
$\mathcal{I}_a H \cos\varphi - n_{ab}\mathcal{I}_a\mathcal{I}_b \sin 2\varphi = 0$ ou
$\mathcal{I}_a H \cos\varphi = 2n_{ab}\mathcal{I}_a\mathcal{I}_b \cos\varphi \sin\varphi$ et $2\mathcal{I}_b \sin\varphi = \frac{H}{n_{ab}}$

L'aimantation $\mathcal{I}$ suivant la direction de H est :

$$\mathcal{I} = (\mathcal{I}_a + \mathcal{I}_b)\sin\varphi = 2\mathcal{I}_b \sin\varphi$$

donc : $\mathcal{I} = \frac{H}{n_{ab}}$ et $\chi_\perp = \frac{1}{n_{ab}}$

d'où les courbes de variation de susceptibilité résumées sur la figure 15.

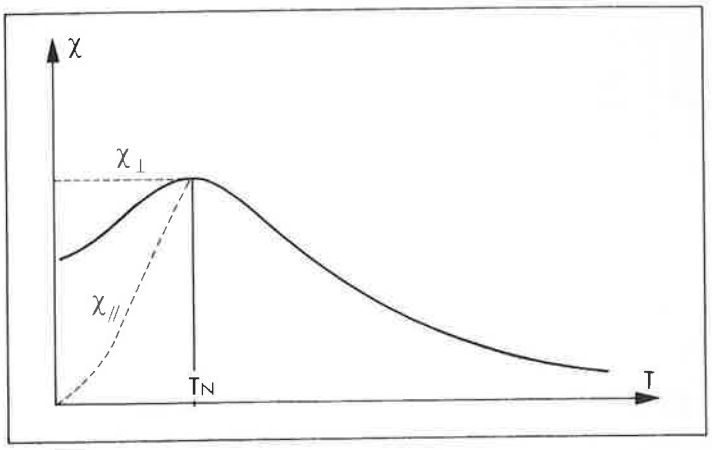

Figure 15. Variation de la susceptibilité pour un antiferromagnétique.

Pour une poudre polycristalline $\chi_p = \frac{\chi_{//} + 2\chi_\perp}{3}$ on peut donc prévoir que pour les antiferromagnétiques au zéro absolu

$$\frac{\chi_p(0)}{\chi_p(T_N)} = 2/3 \text{ car à } T = 0 \qquad \chi_{//} = 0 \text{ et } \chi_\perp = \chi_{T_N}$$

c'est expérimentalement ce qui est à peu près vérifié, en ordre de grandeur et c'est ce qui montre également l'origine du maximum de susceptibilité au point de Néel.

b.3. Ordre antiferromagnétique

L'antiferromagnétisme par antiparallélisme des moments sur deux sous réseaux n'est en fait qu'un cas particulier de l'ordre magnétique à grande distance. Depuis une décennie, les techniques de diffraction neutronique ont permis la découverte et l'investigation de nombreuses structures antiferromagnétiques. On sait en effet que le neutron possède un moment de spin et donc interéagit avec les moments magnétiques ordonnées dans une structure antiferromagnétique. Il donne lieu aux phénomènes classiques d'interférence par diffraction cohérente, c'est-à-dire à l'apparition de raies de surstructures dites « magnétiques » dans les diagrammes de diffraction au-dessous du point d'ordre. L'étude de ces diagrammes permet de façon générale :
● de déterminer la maille « magnétique »
● de déterminer les directions dans lesquelles s'ordonnent les moments magnétiques. Des études très importantes sur ces problèmes, ainsi que sur les « groupes magnétiques » ont été faites ou sont faites en France au CEN Grenoble ainsi qu'à l'Institut Laue-Langevin (ILL.).