

## TD de Physique Statistique n° 5

### Systèmes de spins

## 1 Paramagnétisme

### 1.1 Traitement classique

On se propose de déterminer l'équation d'état d'une substance paramagnétique, i.e. la relation existant entre le moment magnétique total  $\vec{M}$  de la substance, sa température  $T$  et l'induction magnétique  $\vec{B}$  dans laquelle le solide est plongé. On considère  $N$  atomes indépendants, fixés aux noeuds d'un réseau cristallin, possédant chacun un moment magnétique  $\vec{\mu}$  de module constant, que nous allons traiter, dans ce premier exercice, comme un vecteur classique.

Considérons un atome particulier. En l'absence de champ, son moment magnétique peut s'orienter dans une direction quelconque, repérée par ses angles  $\theta$  et  $\varphi$ . En présence du champ magnétique  $\vec{B}$  dirigé suivant  $Oz$ , le moment magnétique acquiert une énergie :

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu \cdot B \cos \theta . \quad (1)$$

En assimilant le moment magnétique à une toupie symétrique de moment d'inertie  $I$ , sa dynamique est régie par le hamiltonien<sup>1</sup>

$$H = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) + W . \quad (2)$$

1. Calculer la fonction de partition canonique associée à  $H$ .
2. Donner l'expression littérale de la probabilité  $d^2P$  pour que le moment magnétique pointe dans une direction correspondant aux angles  $(\theta, \varphi)$  (à  $d\theta$  et  $d\varphi$  près). On pourra la mettre sous la forme

$$d^2P = \frac{f(\theta, \varphi)}{z} d\theta d\varphi , \quad \text{où} \quad z = \frac{4\pi}{x} \text{sh}(x) , \quad \text{avec} \quad x = \mu B / (k_B T) . \quad (3)$$

3. Calculer le moment magnétique moyen par atome,  $\langle \mu_z \rangle$ . On appellera magnétisation du milieu la quantité  $M = N \langle \mu_z \rangle$  [Astuce : on pourra faire intervenir  $\partial z / \partial (\beta B)$ ].
4. Discuter la magnétisation du milieu paramagnétique en fonction de la valeur du champ  $B$  ou de celle de la température. Retrouver à haute température la loi de Curie :  $M \propto B/T$

### 1.2 Traitement quantique

Nous allons maintenant décrire le système des  $N$  moments magnétiques dans le cadre de la mécanique quantique, comme étant régi par le seul hamiltonien  $W$  [Eq. (1)]. Ceci est possible en considérant

<sup>1</sup>On retrouve facilement ce résultat en considérant un pendule de longueur  $l$  et de masse  $m$  : dans ce cas  $I = ml^2$  et l'énergie cinétique s'écrit  $T = \frac{I}{2} [\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta]$ . Alors  $p_\theta = \partial T / \partial \dot{\theta} = I\dot{\theta}$  et  $p_\varphi = \partial T / \partial \dot{\varphi} = I\dot{\varphi} \sin^2 \theta$ .

l'origine quantique du moment magnétique  $\vec{\mu}$  de ces atomes. Soit  $\vec{J}$  le moment cinétique total, somme des moments cinétiques orbitaux et des spins des électrons d'un atome dans son état fondamental, et soit  $J$  le nombre quantique qui lui est associé. Le moment magnétique  $\vec{\mu}$  d'un atome est relié à  $\vec{J}$  par :

$$\vec{\mu} = g\mu_B\vec{J}/\hbar, \quad (4)$$

où  $\mu_B = \frac{q\hbar}{2m} \simeq -9,27.10^{-24}$  A.m<sup>2</sup> est le magnéton de Bohr. Le facteur de Landé,  $g$ , est une constante sans dimension, typiquement de l'ordre de l'unité<sup>2</sup>.

1. Quels sont les états propres et les énergies propres de  $W$  (on rappelle que la projection  $J_z$  du spin de l'atome peut prendre les valeurs  $m\hbar$  avec  $m \in \{-J, -J+1, \dots, J\}$ ) ?
2. Calculer la fonction de partition canonique  $Z$  d'un atome en fonction de  $J$  et de  $y = \beta g |\mu_B| JB$ . Calculer  $Z$  dans le cas particulier  $J = 1/2$ .
3. Quelle est la probabilité pour qu'un atome soit sur un état d'énergie caractérisé par  $m$  ?
4. Calculer  $\langle \mu_x \rangle$  et  $\langle \mu_z \rangle$  pour  $J$  quelconque et pour  $J = 1/2$ . En déduire la magnétisation  $M$ . On pourra faire intervenir la fonction de Brillouin

$$\mathcal{B}_J(y) = \frac{d}{dy} \ln \left\{ \sum_{m=-J}^J e^{\pm my/J} \right\} = \frac{1 + \frac{1}{2J}}{\text{th} \left[ \left(1 + \frac{1}{2J}\right)y \right]} - \frac{\frac{1}{2J}}{\text{th} \left( \frac{y}{2J} \right)}.$$

On donne au voisinage de l'origine  $\mathcal{B}_J(y) = \frac{J+1}{3J} y + \mathcal{O}(y^3)$ . Montrer qu'à haute température on retrouve à nouveau la loi de Curie, mais qu'à faible température on est loin du résultat classique obtenu en 1.1.4 (sauf dans la limite des grandes valeurs de  $J$ ).

5. Interpréter les résultats expérimentaux ci-dessous.

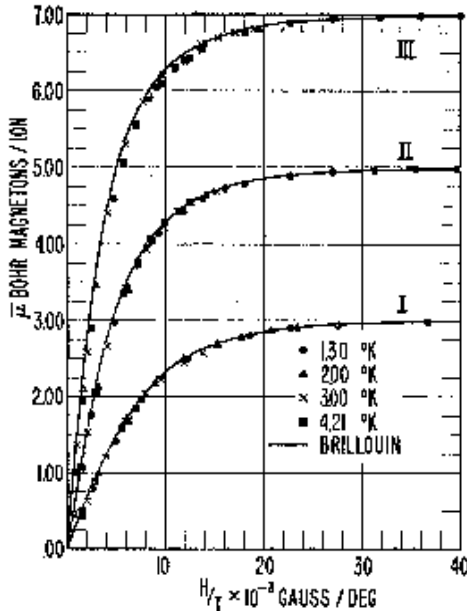


Figure 1. Moment magnétique moyen par ion (en unité du magnéton de Bohr) en fonction de  $B/T$  pour certains sels paramagnétiques : (I)  $\text{Cr}^{3+}$  ( $J = 3/2$ ), (II)  $\text{Fe}^{3+}$  ( $J = 5/2$ ) et (III)  $\text{Gd}^{3+}$  ( $J = 7/2$ ). Dans tous les cas  $g = 2$  (car  $\ell = 0$ ). Les points sont les données expérimentales et les courbes en traits pleins correspondent aux résultats obtenus en utilisant les fonctions  $\mathcal{B}_{3/2}$ ,  $\mathcal{B}_{5/2}$  et  $\mathcal{B}_{7/2}$  [tiré de W. E. Henry, Phys. Rev. **88**, 559 (1952)].

<sup>2</sup>Si le moment angulaire du dipôle est seulement causé par le spin électronique, alors  $g = 2$ . Si il est seulement causé par le mouvement orbital, alors  $g = 1$ . Si son origine est mixte on a  $g = 3/2 + [S(S+1) - L(L+1)]/[2J(J+1)]$  où  $S$  et  $L$  sont les nombres quantiques angulaires intrinsèque et orbital et  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .

## 2 Ferromagnétisme

### 2.1 Hamiltonien : de Heisenberg à Ising

L'énergie d'interaction entre deux spins s'écrit :

$$H_{i,j} = -J_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j .$$

Que pensez-vous de la valeur de  $J_{i,j}$  (signe, variation en fonction de la distance entre les sites  $i$  et  $j,..$ ) ? En l'absence de champ magnétique extérieur, on étudie donc le Hamiltonien (très) simplifié suivant :

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j , \quad (5)$$

où  $\sigma_i$  peut prendre seulement les valeurs  $\pm 1$  et la sommation est réduite aux couples  $(i,j)$  de plus proches voisins sur le réseau considéré.

### 2.2 Approximation de champ moyen

• On note  $\bar{\sigma}$  la valeur moyenne  $\langle \sigma_i \rangle$ . En négligeant les fluctuations du type  $(\sigma_i - \bar{\sigma})(\sigma_j - \bar{\sigma})$  montrer que  $H$  peut être approché par le Hamiltonien de champ moyen :

$$H_{\text{cm}} = -2J\bar{\sigma} \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i + \bar{\sigma}^2 J \sum_{\langle i,j \rangle} 1 = -qJ\bar{\sigma} \sum_{i=1}^N \sigma_i + \frac{q}{2} N \bar{\sigma}^2 J , \quad (6)$$

où  $q$  est le nombre de plus proches voisins sur le réseau. Montrer que  $H_{\text{cm}}$  est de la forme :

$$H_{\text{cm}} = C^{\text{ste}} - \sum_{i=1}^N B_{\text{moy}} \mu_i , \quad (7)$$

où  $B_{\text{moy}}$  est le champ créé, en moyenne, par les  $q$  voisins de  $\sigma_i$  et  $\mu_i = \mu \sigma_i$ .

• On peut ignorer le terme constant dans  $H_{\text{cm}}$ <sup>3</sup>. Écrire alors la fonction de partition correspondante. Calculer la valeur moyenne  $\langle \sigma_i \rangle$  qui en dérive. Montrer que l'on aboutit à l'équation auto-cohérente

$$\bar{\sigma} = \text{th} [q\bar{\sigma}J\beta]. \quad (8)$$

Rechercher les solutions graphiquement. Montrer en particulier que si  $T$  est inférieure à une température critique  $T_C$  (température de Curie), le système possède un magnétisme spontané (ferromagnétisme). Comparez, pour un réseau carré, la valeur que vous obtenez à la valeur exacte (il existe à deux dimensions une solution exacte du problème) :  $k_B T_C = 2,27 J$ .

---

<sup>3</sup>On peut vérifier que si l'on fait le calcul en gardant le terme constant, on aboutit toujours à l'équation (8) (le faire en exo).

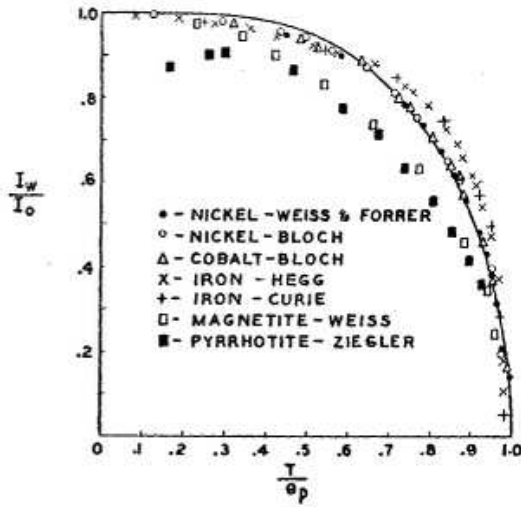


Figure 2. Aimantation spontanée de plusieurs matériaux ferromagnétiques en fonction de la température (en unités réduites). Le trait plein correspond à la résolution numérique de (8). Les points sont les résultats expérimentaux [d'après F. Bitter, *Phys. Rev.* **39**, 337 (1932)]. Les températures de Curie sont  $T_c = 770$  °C pour le fer,  $T_c = 627$  °C pour le nickel,  $T_c = 1388$  °C pour le cobalt.

- On considère maintenant que le système est en outre soumis à un champ magnétique extérieur  $B$  de sorte que son Hamiltonien devient

$$H = -\mu \sum_{i=1}^N B \sigma_i - J \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j, \quad (9)$$

Quelle est la nouvelle expression de  $B_{\text{moy}}$ ? Comment l'équation auto-cohérente (8) est-elle modifiée? Montrer graphiquement que si  $T > T_c$ ,  $\bar{\sigma}$  croît continûment avec  $B$ . Montrer qu'en champ faible la susceptibilité magnétique  $\chi = (\partial M / \partial B)_{B=0}$  suit la loi de Curie-Weiss

$$\chi(T) \simeq \frac{N \mu^2}{k_B (T - T_c)} \quad T \gtrsim T_c, \quad \mu B \ll k_B T. \quad (10)$$

Comparer avec le résultat obtenu pour un paramagnétique parfait (question 1.1.4). La divergence lorsque  $T \rightarrow T_c$  vous paraît-elle réaliste?

### 2.3 Brisure spontanée de la symétrie

On revient à l'expression complète (6) du Hamiltonien de champ moyen en l'absence de champ extérieur. On va re-dériver les résultats de la section 2.2 en utilisant une approche différente.

Montrer que l'énergie libre par spin s'écrit  $F/N = k_B T_c f(\bar{\sigma}, T/T_c)$  où la fonction  $f$  est définie par

$$f(\bar{\sigma}, \tau) = \frac{\bar{\sigma}^2}{2} - \tau \ln \left[ 2 \operatorname{ch} \left( \frac{\bar{\sigma}}{\tau} \right) \right]. \quad (11)$$

Suivant la valeur du paramètre  $\tau$ ,  $f(\bar{\sigma}, \tau)$  a l'allure ci-contre. En déduire le comportement de  $\bar{\sigma}$  en fonction de  $T/T_c$ .

