

Le magnétisme : **c'est quoi ?**

- Généralités
- Magnétisme du solide : lois simples.
- Magnétisme moléculaire : a new hope ?

Parmi les applications du magnétisme

- les cassettes vidéo
- les montres à quartz (à aiguilles)
- les moteurs électriques
- l'imagerie par résonance magnétique (IRM)
- et l'**électricité** ! éclairage, tramway etc.

**et parmi ses manifestations
spectaculaires...**

les aurores boréales !



Certains matériaux sont des aimants

- Deux aimants s'attirent... ou se repoussent !



**Un aimant
n'attire pas et
ne repousse pas**

le papier, le bois, le verre,
l'aluminium...

Les trombones, attirés par un aimant,

- sont aimantés **temporairement** (ils attirent d'autres trombones tant que l'aimant est là).
- Ils restent **un peu** aimantés lorsqu'on a enlevé l'aimant.
-  **domaines magnétiques et hystérésis.**

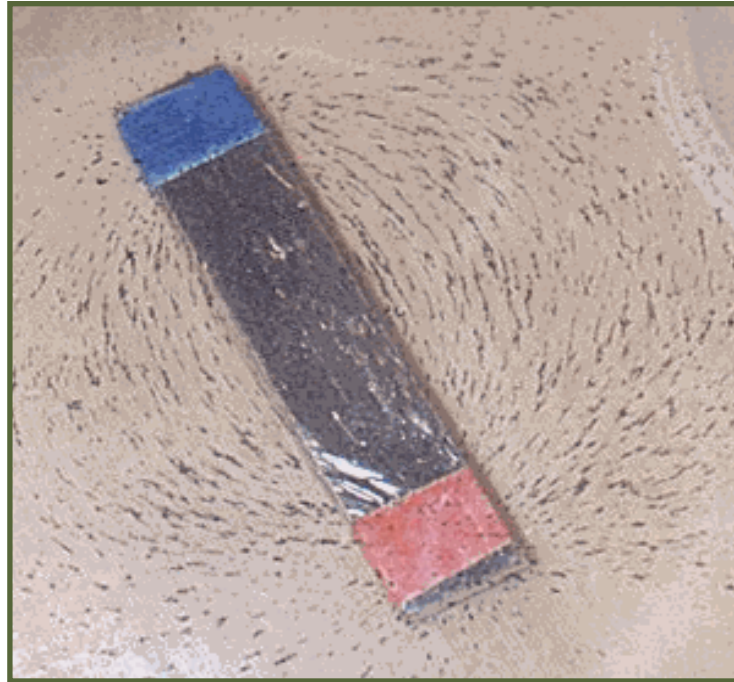
Premières conclusions

- Les aimants ont des propriétés magnétiques **permanentes**
- Le fer a des propriétés magnétiques **temporaires**
- Le papier, l'alu, le verre n'ont **pas de propriétés magnétiques** notables

explications \Leftrightarrow physico-**chimie**

**--> structure électronique et
organisation cristalline**

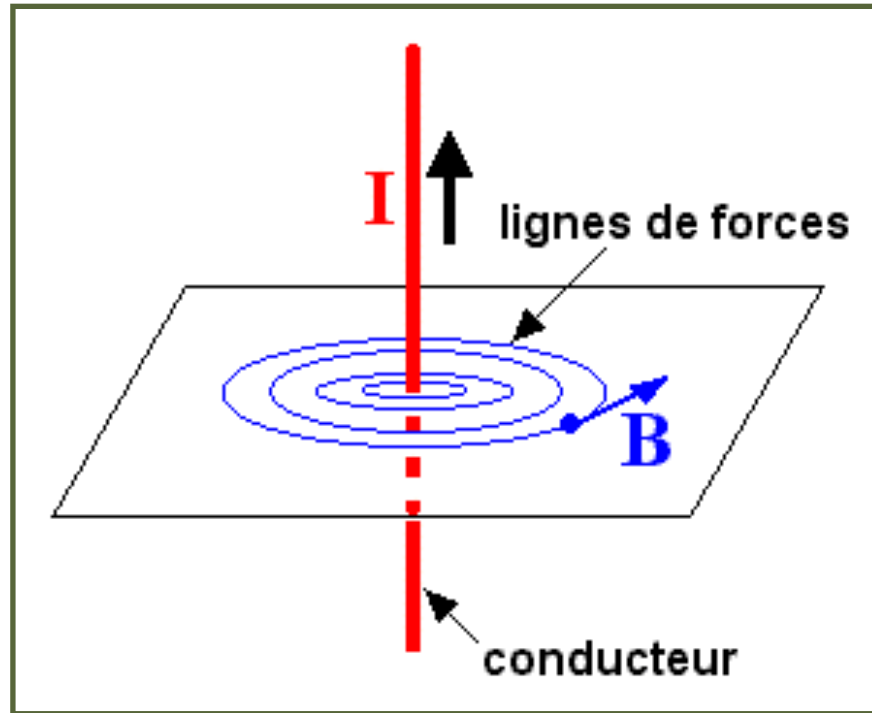
Champ \vec{B} créé par un aimant



La limaille de fer matérialise
les lignes de champ

Champ créé par un courant

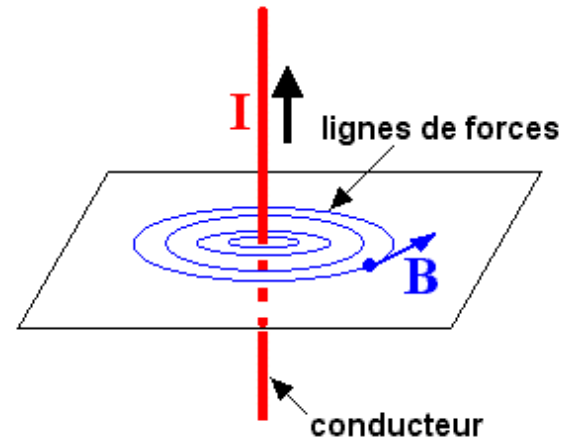
passant dans un fil rectiligne très long



Valeurs du champ magnétique \vec{B}

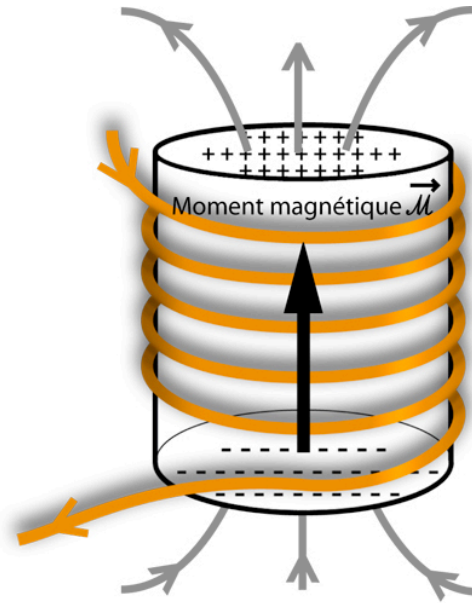
Champ magnétique créé par un fil très long,
à 1 cm du fil parcouru par un courant
 $I = 5,0$ ampères : **$B = 0,0001$ tesla**
(un dix-millième de tesla) à 1 cm du fil

Le champ magnétique terrestre
est à peine plus petit



Comment créer des champs magnétiques plus forts ?

Champ magnétique créé en son centre par une bobine plate de diamètre 5 cm, comportant **1000** spires, parcourue par un courant $I = 5,0$ ampères : environ **0,1 tesla**



Et des champs magnétiques \vec{B} encore plus forts ?

- bobine supraconductrice : 20 T
- bobine à très fort refroidissement (à dissipation de puissance, LCMI) : 25 T



Et des champs magnétiques \vec{B} vraiment très forts ?

- champ transitoire (pulsé) : 100 T
- champ dans étoile à neutrons : 10^8 T
(cent millions de tesla)

Le couplage est essentiel

- Les matériaux « magnétiques » doivent leurs propriétés magnétiques fortes au fait que les moments magnétiques électroniques des différents atomes **s'alignent spontanément**. On dit qu'elles sont couplées.
- Si elles étaient indépendantes, il faudrait un champ gigantesque pour créer l'aimantation.

Atome ou molécule  Structure électronique  moment magnétique

Interaction à
longue distance



Réseau 1d,
2d ou 3d

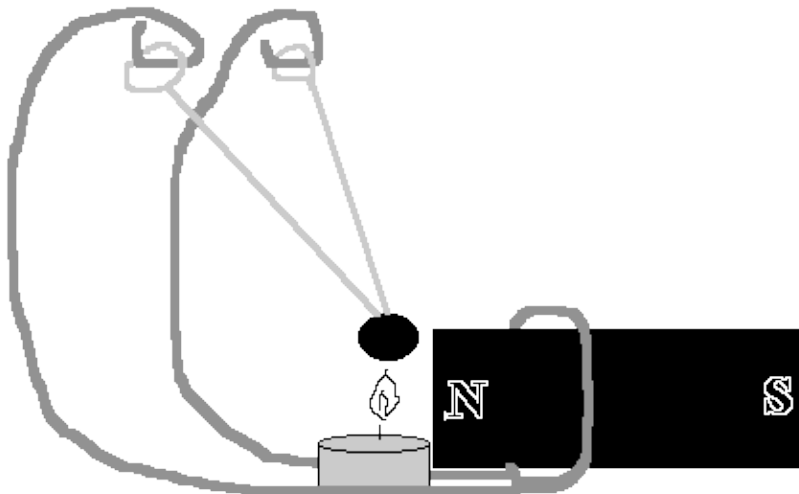


Structure
magnétique
1d, 2d ou 3d



Un matériau magnétique est-il toujours magnétique ?

- NON !
- Il est de moins en moins magnétique quand sa température s'élève.
- A une température déterminée, il cesse de l'être (température de Curie)



Fer : transition de
Curie (ferro -->
para) vers
770° C

Type de magnétisme

Le magnétisme moléculaire est provoqué par le mouvement des **électrons** et des **noyaux**. Ce dernier est 1000 fois plus faible que le magnétisme dû au mouvement des électrons

Sur le plan macroscopique :

$$\chi = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \quad \vec{M} = \chi \vec{H}$$

Diamagnétisme



pas de moment magnétique
(χ négative et très faible)

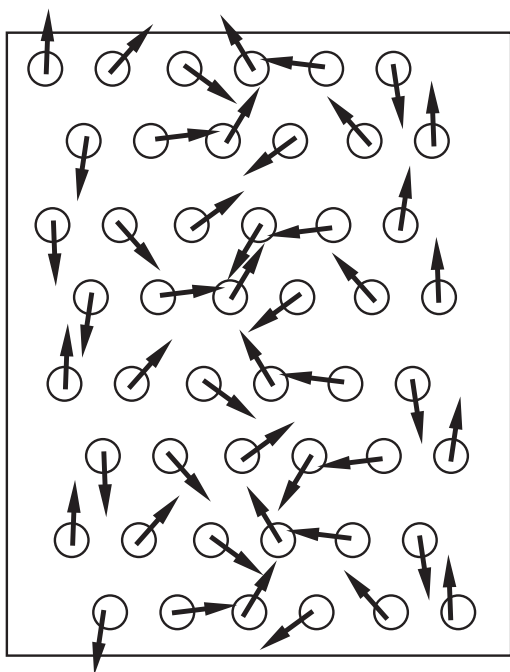
Paramagnétisme

T ↗

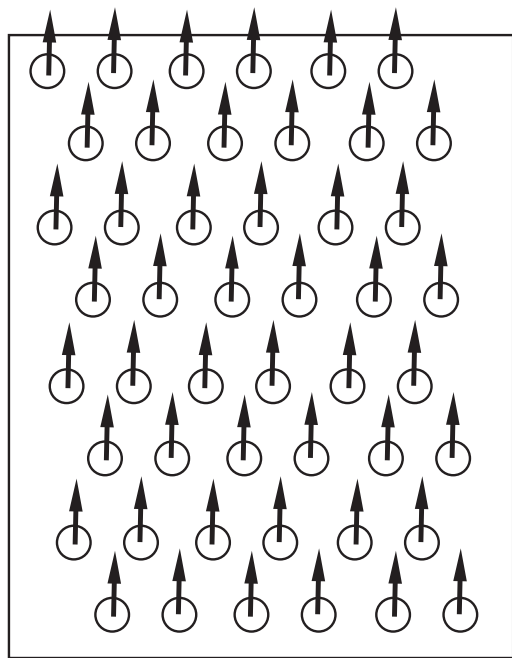
paramagnétisme
(χ positive et faible)

ferro,	⇒	χ positive et très fort
antiferro,	⇒	χ positive et fort
ferri,	⇒	χ positive et très fort
complexe, etc.	⇒	spécifique

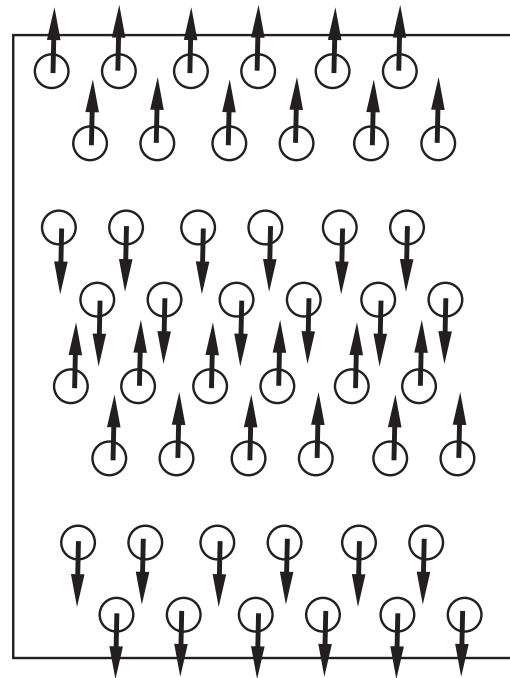
para



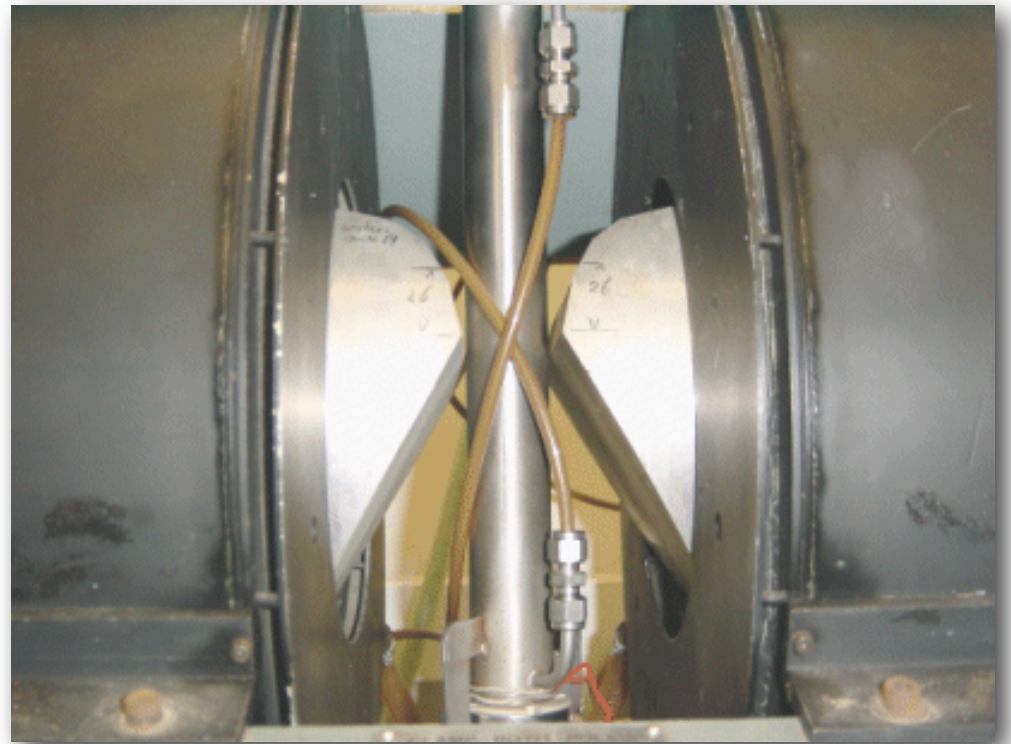
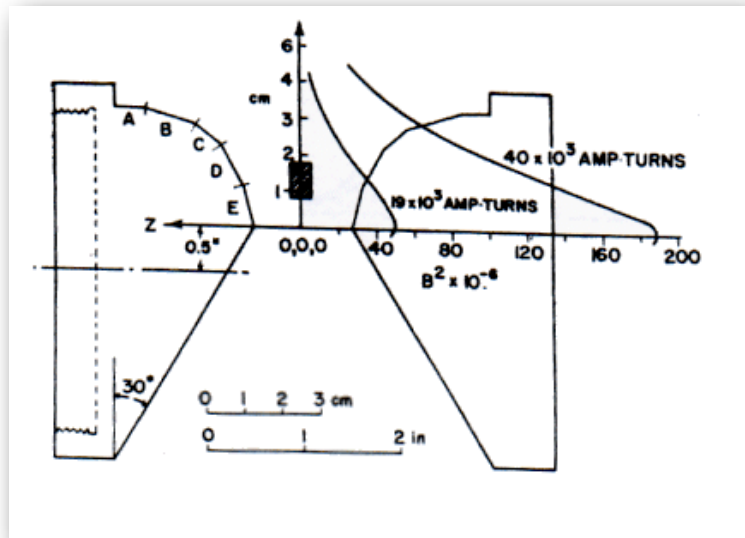
ferro



antiferro

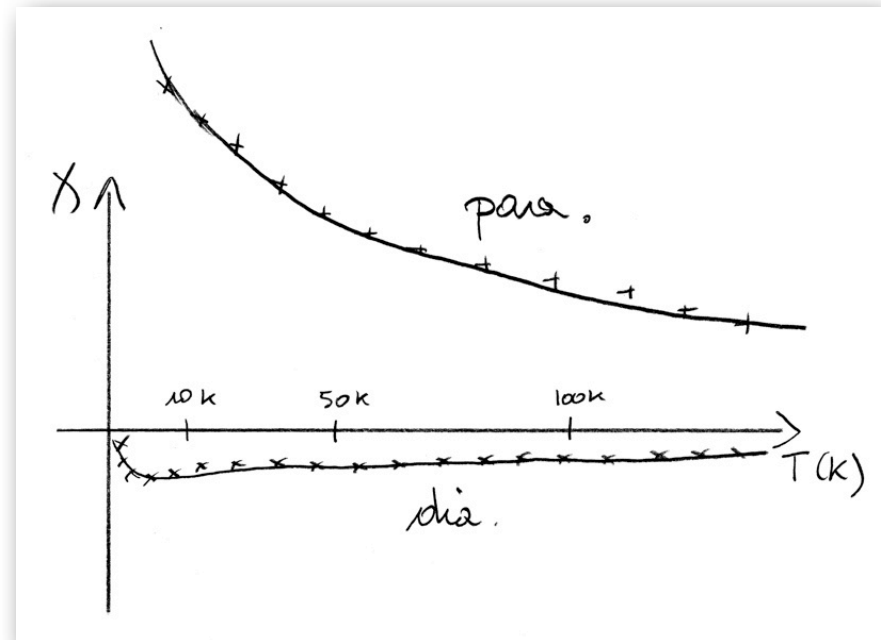
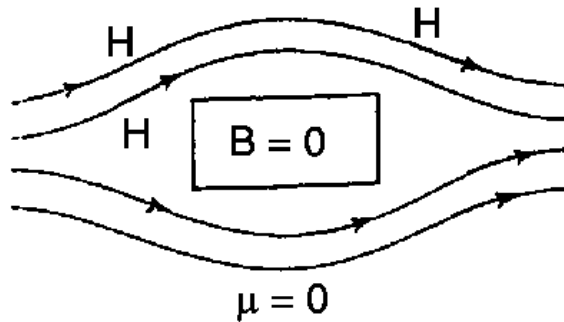


Mesurer les propriétés magnétiques



Diamagnétisme →

pas de moment magnétique
(χ négative et très faible)



Supraconductivité →

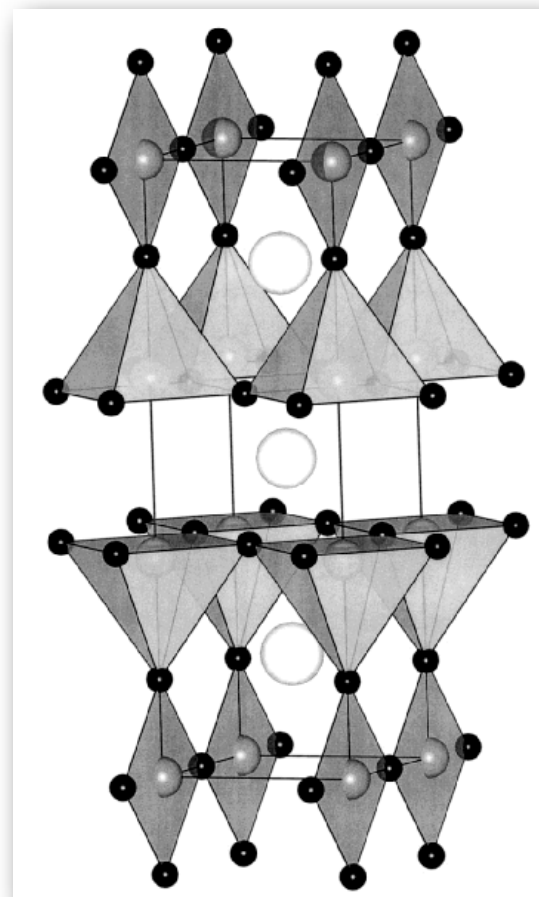
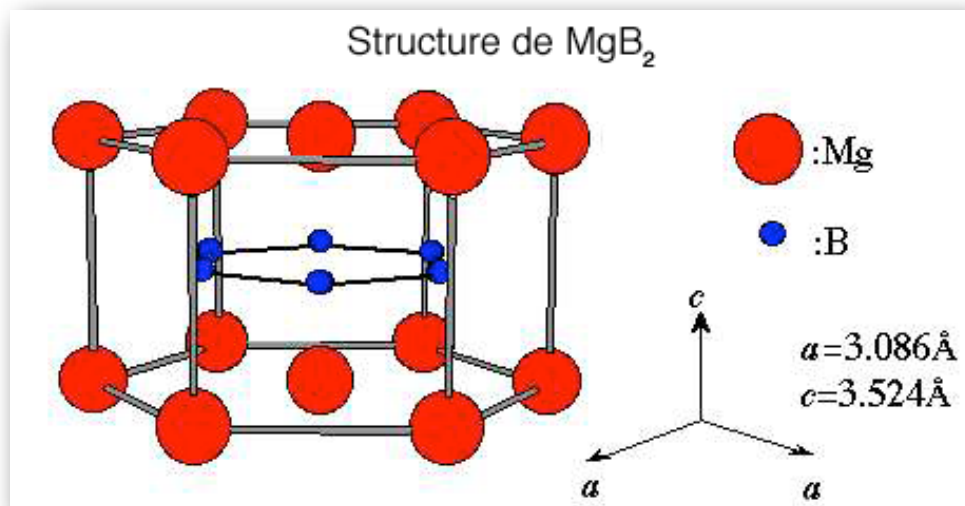
'Expulse' les champs
magnétiques

Effet Meissner



Exemples de supraconducteur

YBaCuO



Unités en magnétisme

Systeme cgs-emu

Champ magnétique H

Oersted, Oe

Champ d'induction B

Gauss, G

Tesla $1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H}$$

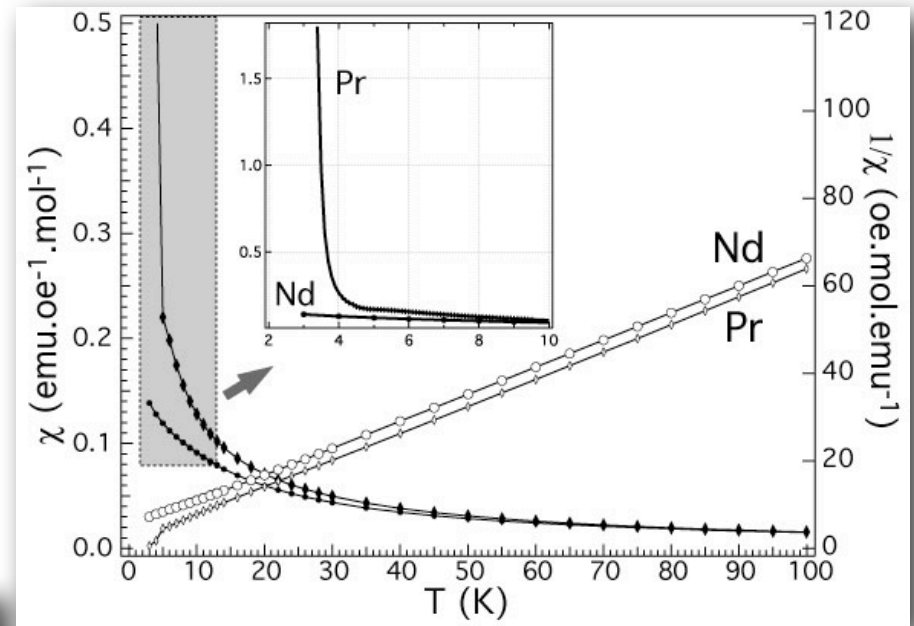
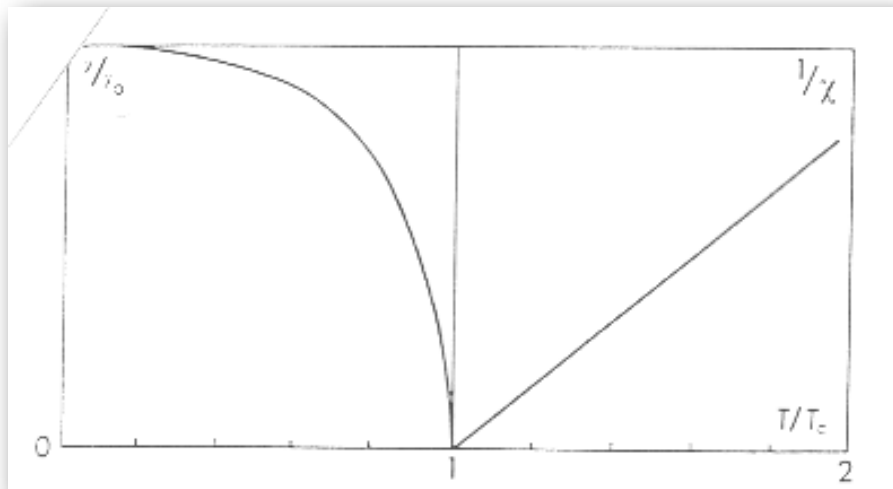
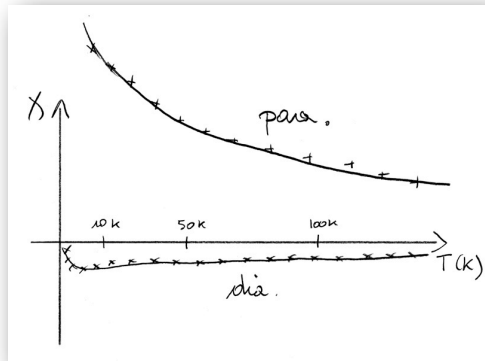
μ_0 = perméabilité = 1 (sans unité)

χ_M en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

M en $\text{cm}^3 \cdot \text{G} \cdot \text{mol}^{-1}$

Paramagnétisme ➡

moments magnétiques
(χ positive et faible)



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

Susceptibilité dia- et paramagnétique

$$\chi_M = \chi_M(\text{dia}) + \chi_M(\text{para})$$

< 0 > 0

$\neq f(T)$ $= f(1/T)$

$$\chi_M^{\text{dia}} = \sum_n \chi_n^{\text{at}} + \sum_m \epsilon_m$$

Exemples de contributions diamagnétiques et d'incréments structuraux (en $10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

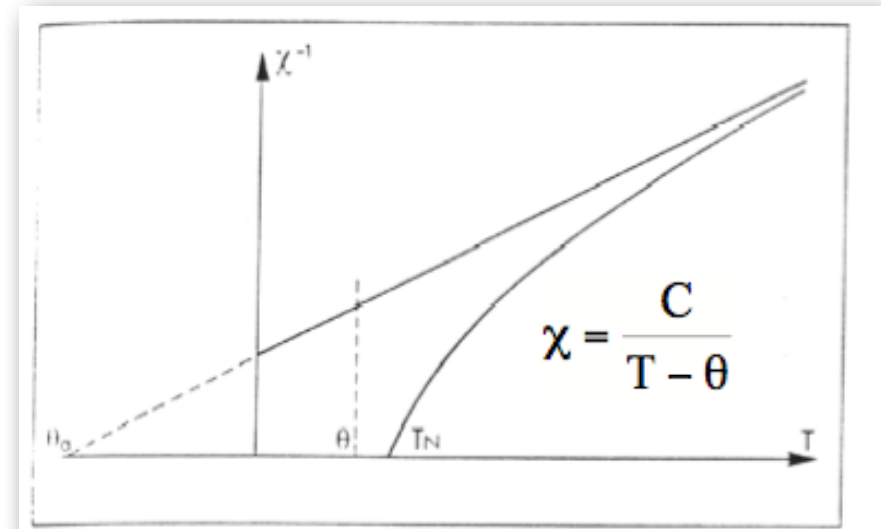
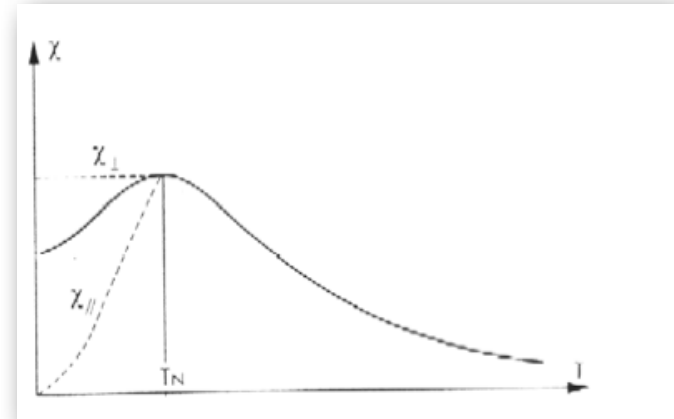
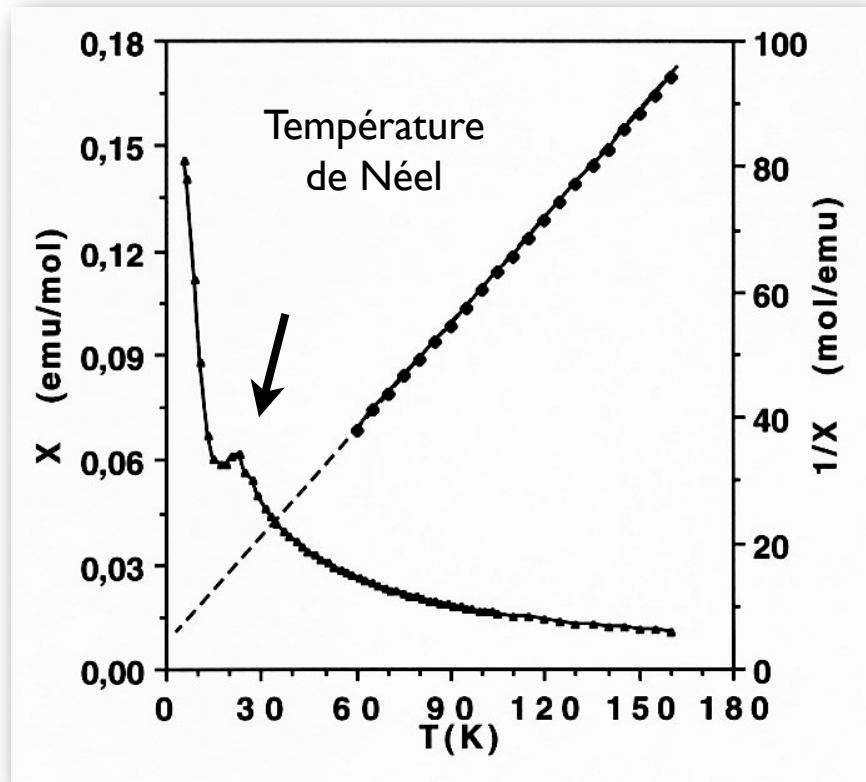
D'après : O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993.

Atomes		Cations		Incréments structuraux	
H	-2,9	Na ⁺	-6,8	C=C	5,5
C	-6,0	K ⁺	-14,9	C (cycle aromatique)	-0,25
N (cycle)	-4,6	NH ₄ ⁺	-13,3	N=O	1,7
N (chaîne)	-5,6	Mg ²⁺	-5,0	C-Cl	3,1
O (éther ou alcool)	-4,6	Ca ²⁺	-10,4		
O (carbonyle)	-1,7	Zn ²⁺	-15,0		
Cl	-20,1				
S	-15,0				
P	-26,3				
Anions et ligands		Ions de transition ^a			
O ²⁻	-12	*Ti ^{III}		-9	
S ²⁻	-30	Ti ^{IV}		-5	
Cl ⁻	-23,4	*Mn ^{II}		-14	
OH ⁻	-12,0	*Fe ^{II}		-13	
CN ⁻	-13,0	*Fe ^{III}		-10	
NO ₃ ⁻	-18,9	*Co ^{II}		-12	
CO ₃ ²⁻	-28	*Ni ^{II}		-10	
H ₂ O	-13	Cu ^I		-12	
NH ₃	-18	*Cu ^{II}		-11	
CH ₃ COO ⁻	-30	*Ln ^{III}		-20	
C ₂ H ₈ N ₂ éthylènediamine	-46				
C ₅ H ₅ N pyridine	-49				
C ₁₀ H ₈ N ₂ bipyridine	-105				

Les ions précédés d'un astérisque sont paramagnétiques ; c'est leur composante diamagnétique qui est indiquée.

Antiferromagnétisme ➡

moments magnétiques
et ordre magnétique

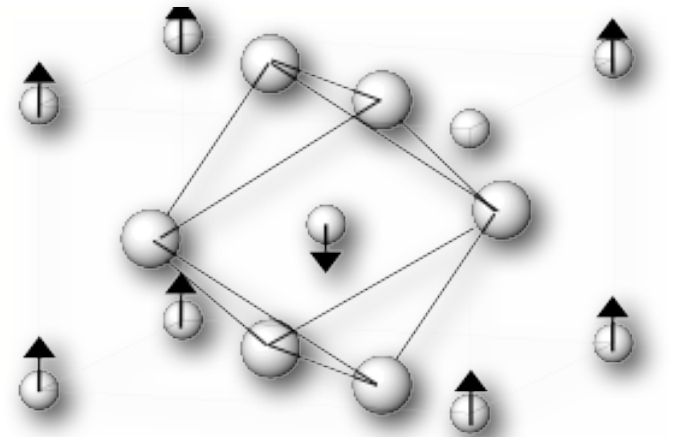
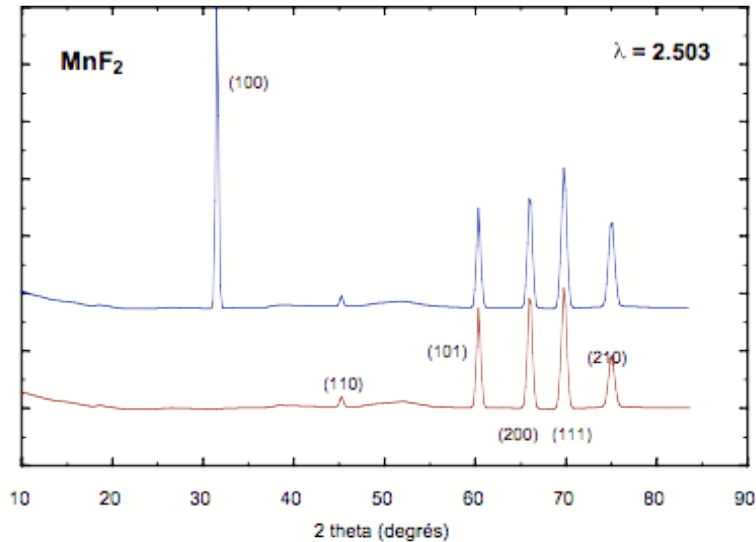


$$\Theta < 0$$

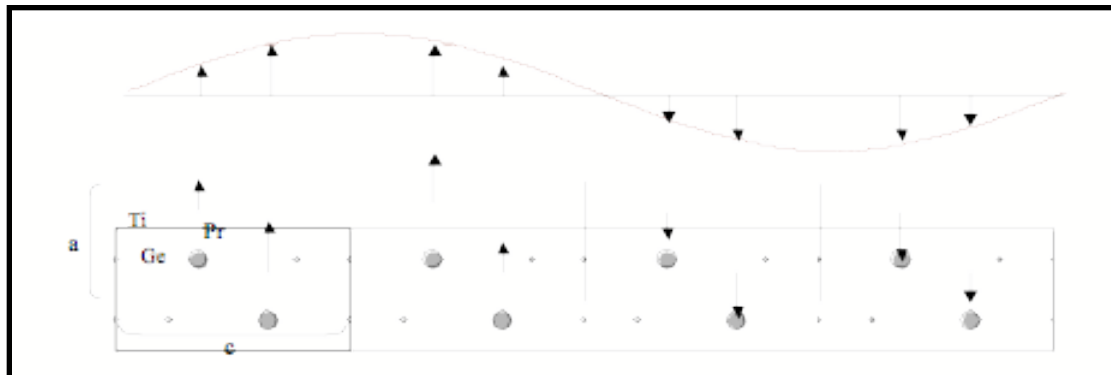
Antiferromagnétisme



vérifié par diffraction des neutrons



Mise en évidence de structures complexes



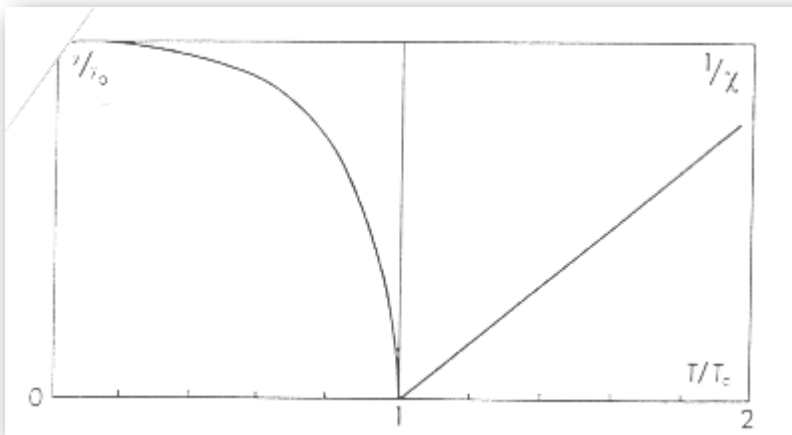
PrTiGe

ferromagnétisme



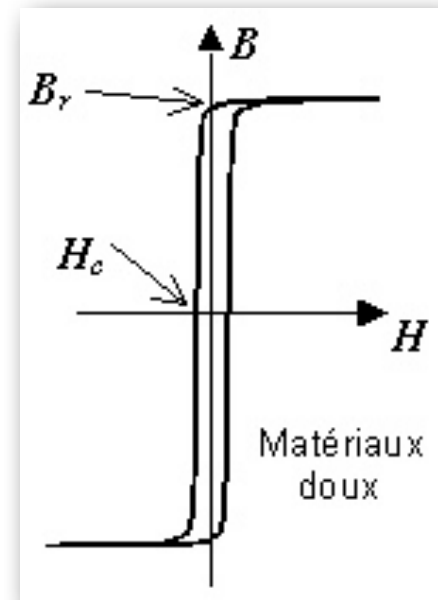
moments magnétiques
et ordre magnétique

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \mu = \sqrt{8C}$$



$$\Theta > 0$$

Quand $T < T_c$



‘Histoire’ magnétique.
Phénomènes d’hystérèses

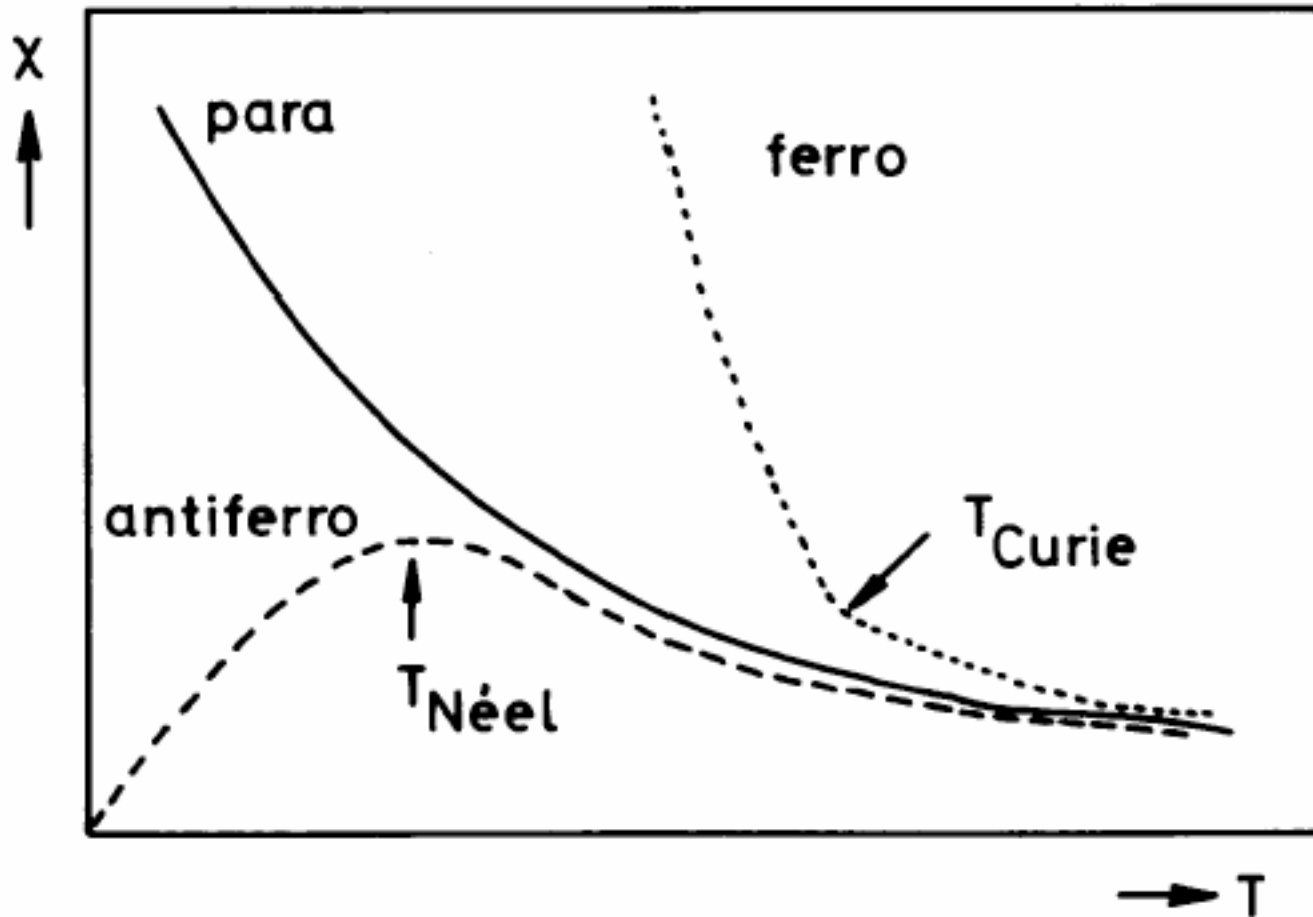
Composés ferromagnétiques : exemples

Composés	$M_s(\mu_B)$ à 2 K	T_C (K)
Fe	2,22	1043
Co	1,72	1400
Ni	0,606	631
Gd	7,10	292
Dy	10,0	85
CrO ₂	2,03	392
EuO	6,8	69

Différents types de magnétisme : résumé

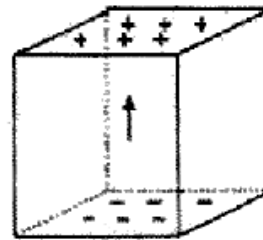
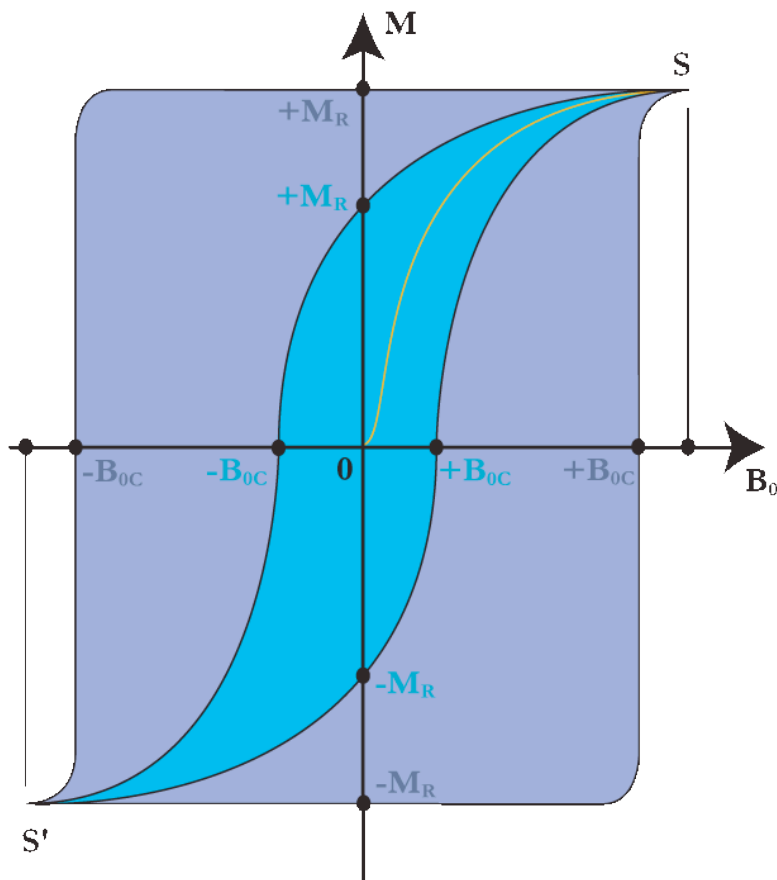
Type	$\chi_M/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Dépendance p.r. à T	Transition
Dia	$-(1 \text{ à } 500) \cdot 10^{-6}$	Indépendant	—
Para	$+(0 \text{ à } 1) \cdot 10^{-2}$	$1/T$	—
Ferro	$+(10 \text{ à } 10^6)$	Complexe $\chi \uparrow, T \downarrow$	T_{Curie}
Antiferro	$+(0 \text{ à } 1) \cdot 10^{-2}$	Complexe $\chi \uparrow, T \uparrow$	$T_{\text{Néel}}$

Différents types de magnétisme : résumé

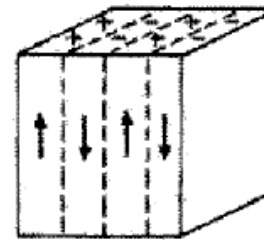


Processus d'aimantation

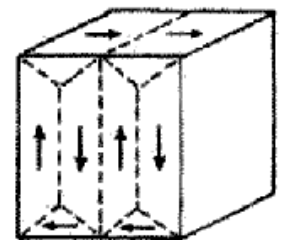
$$E_{\text{ech}} = -2J_{\text{ech}_{ij}}(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$$



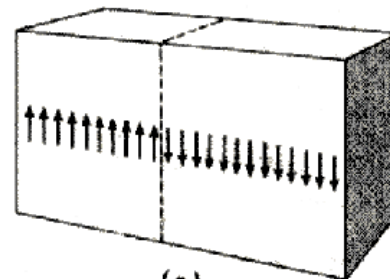
(a)



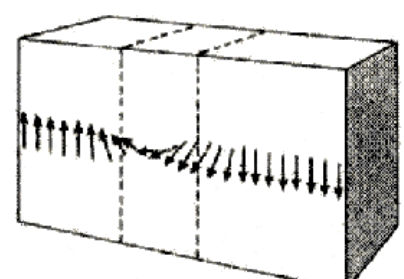
(b)



(c)



(a)

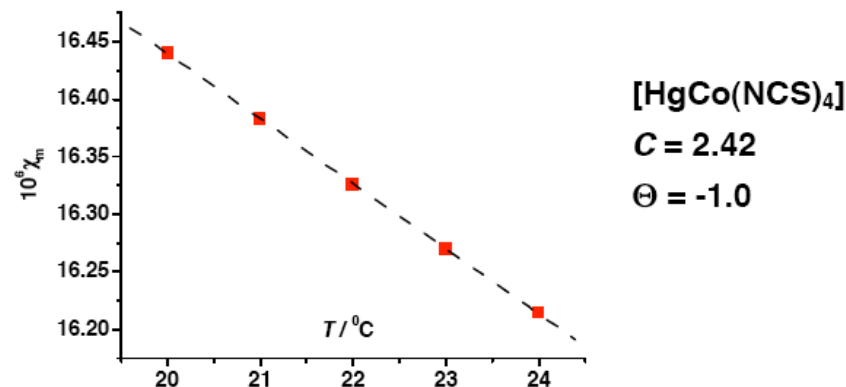


(b)

Calcul de χ paramagnétique

- 1) Calculer χ_M à partir de χ_m ou χ_v
- 2) Corriger pour la contribution diamagnétique, ce qui donne $c_M(\text{para})$. - **Attention aux signes !**
- 3) Corriger éventuellement pour la température (Loi de Curie-Weiss)

$$\chi_M = \frac{C}{T - \Theta}$$



Applications pratiques

Etat d'oxydation d'un ion métallique

$V^{III} d^2 \mu_{eff} = 2,7 - 2,9 \mu_B$ (exp.)

$V^{IV} d^1 \mu_{eff} = 1,7 - 1,9 \mu_B$ (exp.)

Détection d'impuretés paramagnétiques

Exemple : quantité de Eu_2O_3 dans Y_2O_3

$Y^{III} f^0$ diamagnétique

$Eu^{III} f^0$ paramagnétique

Force du champ cristallin (faible ou fort)

$Fe^{II} d_6 O_h$

diamagnétique --> champ fort

paramagnétique --> champ faible

Applications : suite

Informations structurales

Complexe de nickel, Ni^{II} , d^8

D_{4h} (e_g)⁴(a_{1g})²(b_{2g})²(B_{1g})⁰ --> diamagnétique

T_d , O_h --> paramagnétique

Formation de dimères, notamment pour le cuivre Cu^{II} d_9 $[\text{Cu}_2(\text{RCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ env. 2,7-2,8 Å d'où couplage et diminution du paramagnétisme.