

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 <=> physico-**chimie**
--> **structure électronique et organisation cristalline**

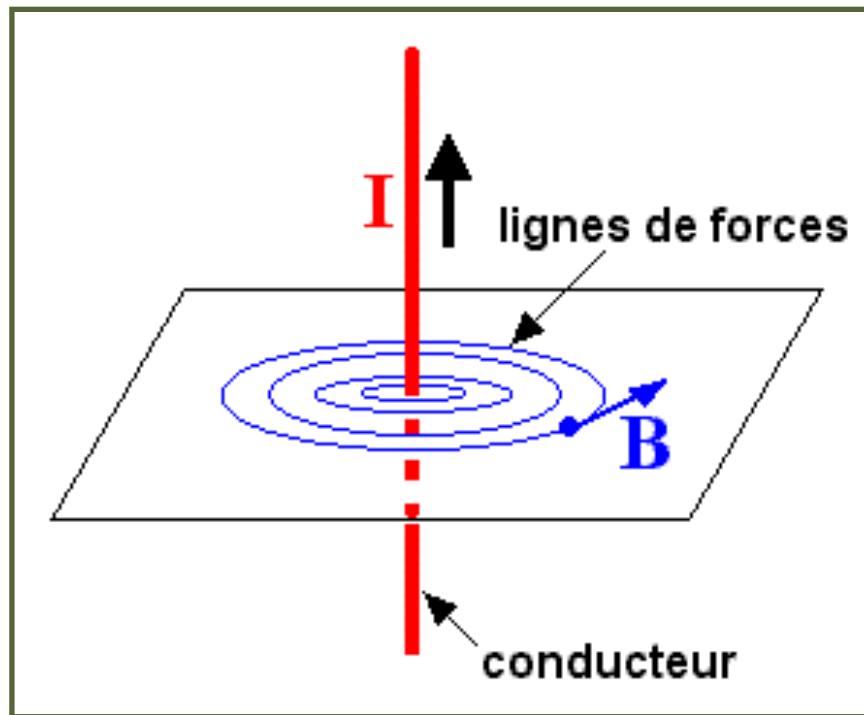
Champ \vec{B} créé par un aimant



**La limaille de fer matérialise
les lignes de champ**

Champ créé par un courant

passant dans un fil rectiligne très long

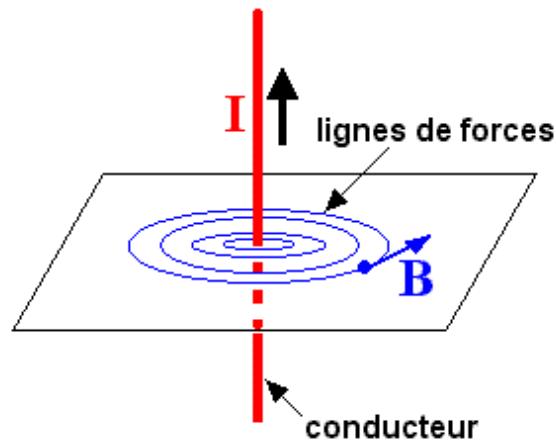


Valeurs du champ magnétique \vec{B}

Champ magnétique créé par un fil très long, à 1 cm du fil parcouru par un courant

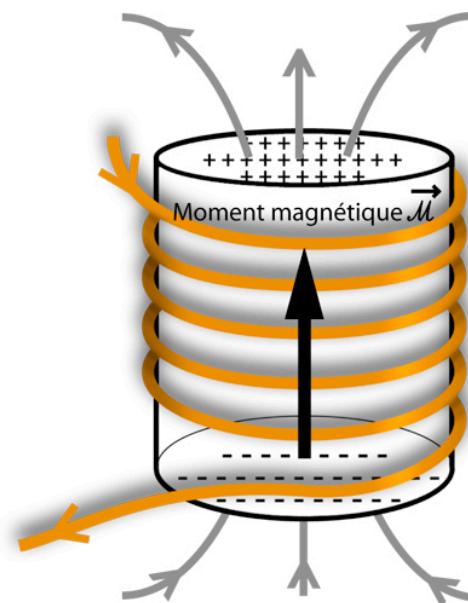
$I = 5,0$ ampères : **$B = 0,000\,I$ tesla**
(un dix-millième de tesla) à 1 cm du fil

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 \overrightarrow{B} encore plus forts ?

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

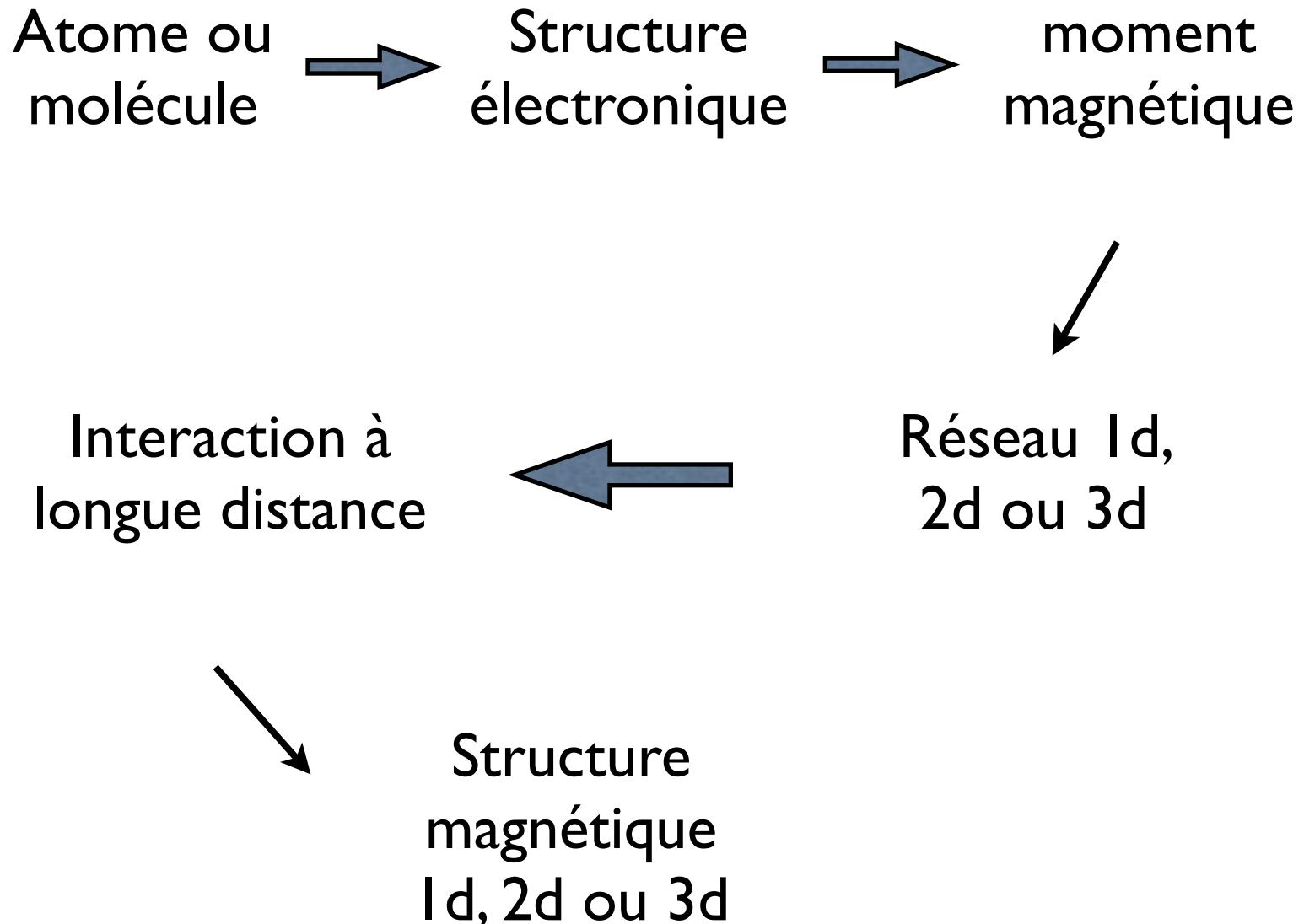


Et des champs magnétiques \overrightarrow{B} vraiment très forts ?

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

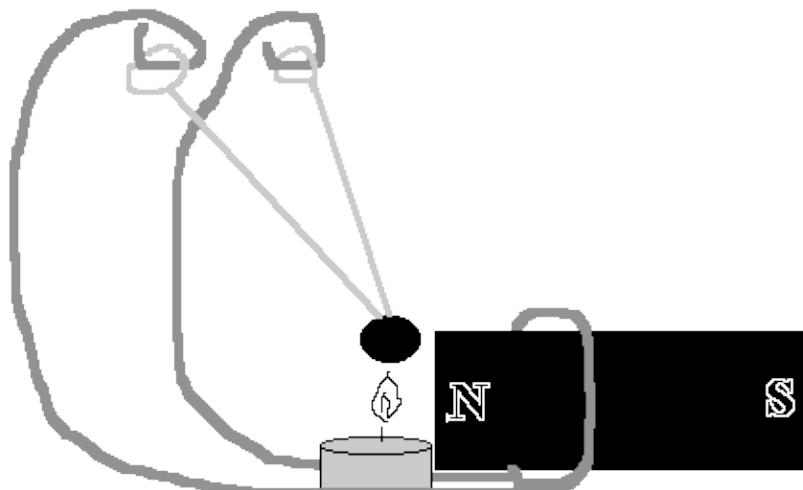
Le couplage est essentiel

- 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.



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 :

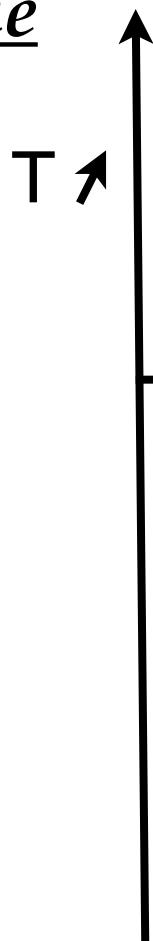
$$\chi = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \quad \vec{M} = \chi \vec{H}$$

Diamagnétisme



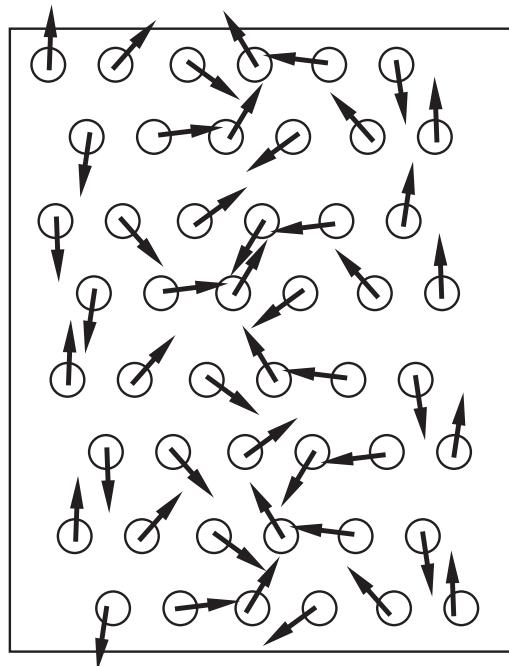
pas de moment magnétique
(χ négative et très faible)

Paramagnétisme

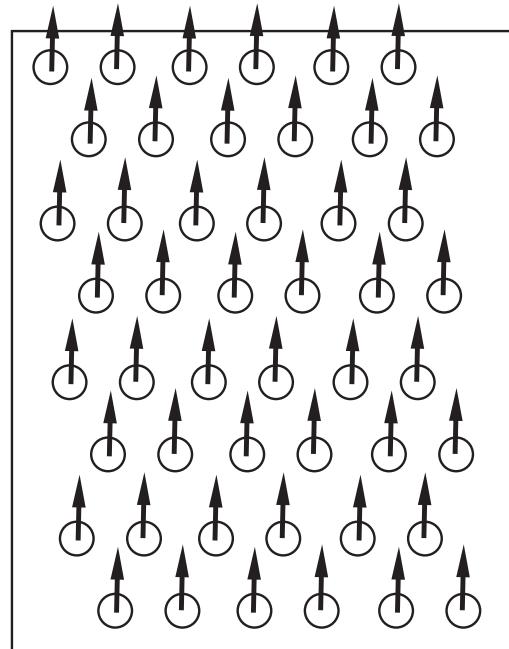


- paramagnétisme
(χ positive et faible)
- ferro, \rightarrow χ positive et très fort
- antiferro, \rightarrow χ positive et fort
- ferri, \rightarrow χ positive et très fort
- complexe, \rightarrow spécifique
- etc.

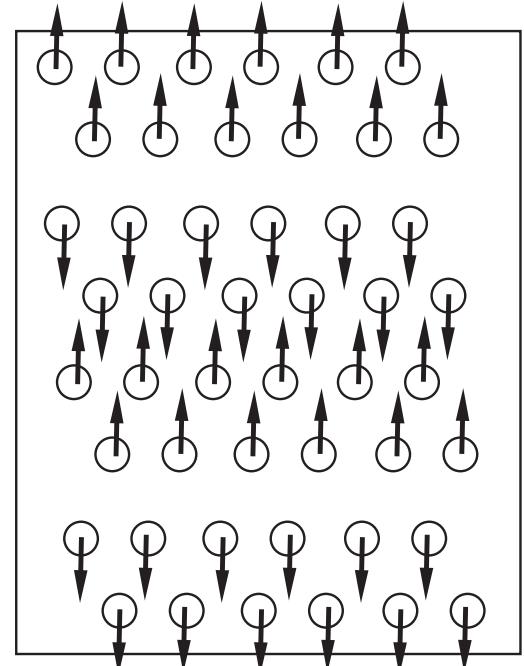
para



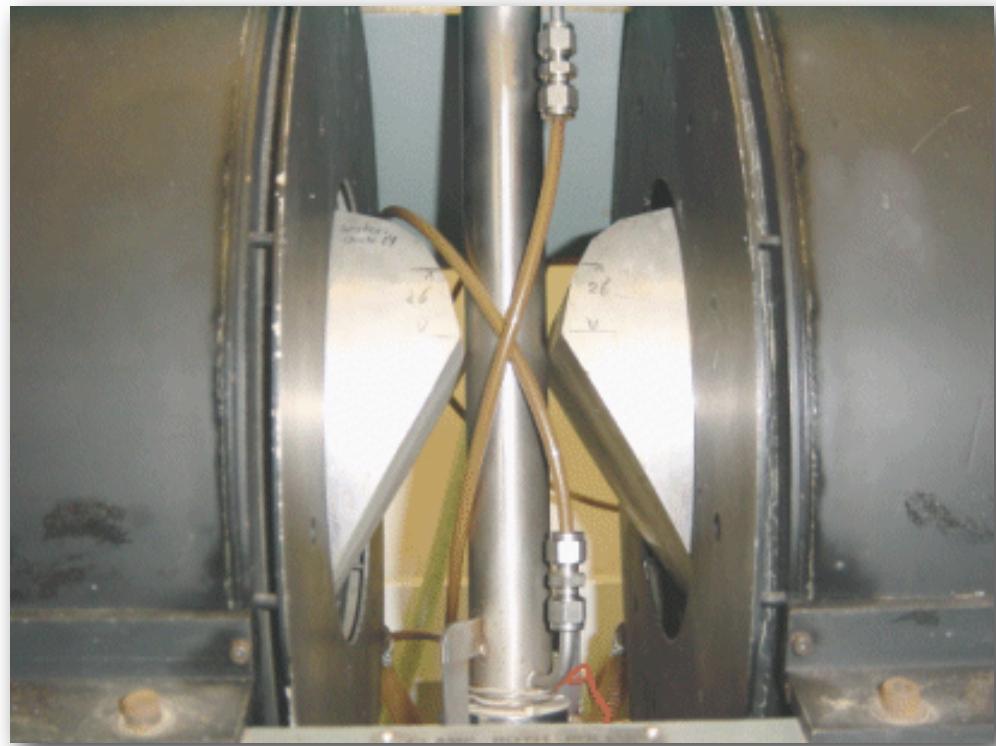
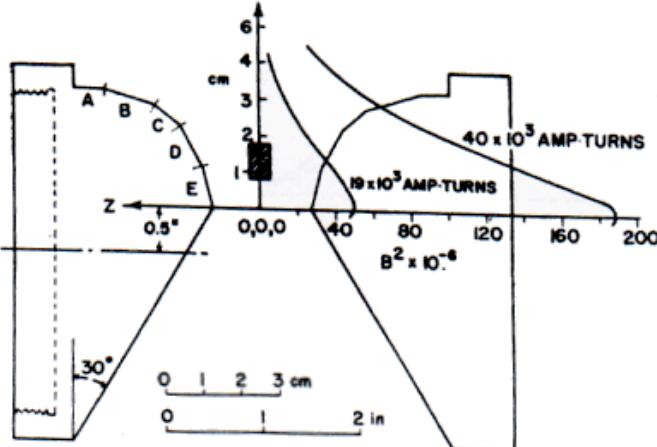
ferro



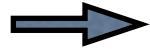
antiferro



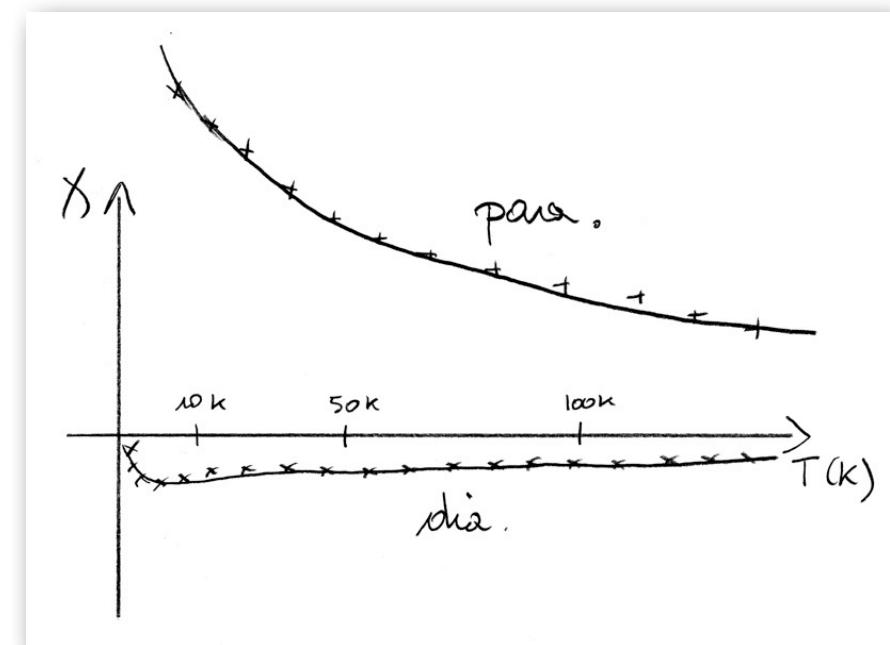
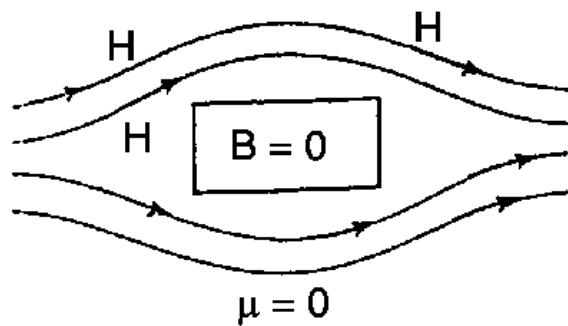
Mesurer les propriétés magnétiques



Diamagnétisme



pas de moment magnétique
(χ négative et très faible)



Supraconductivité →

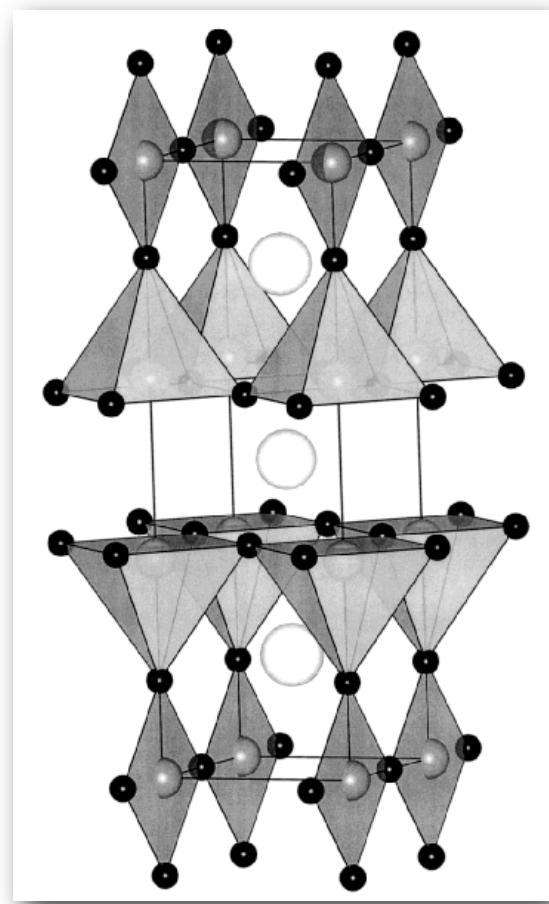
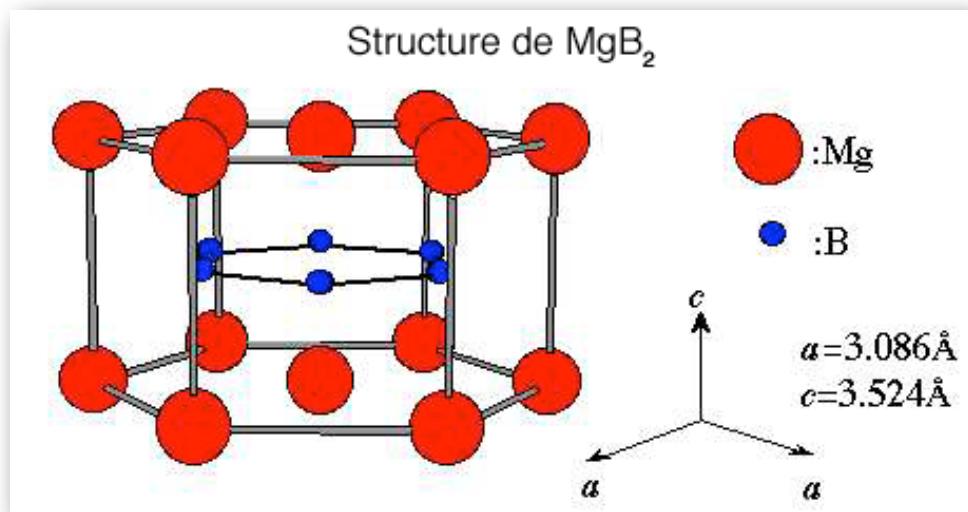
'Expulse' les champs magnétiques

Effet Meissner



Exemples de supraconducteur

YBaCuO



Unités en magnétisme

Système cgs-emu

Champ magnétique H Oersted, Oe

Champ d'induction B **Gauss, G**
Tesla 1 T = 10^4 G

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

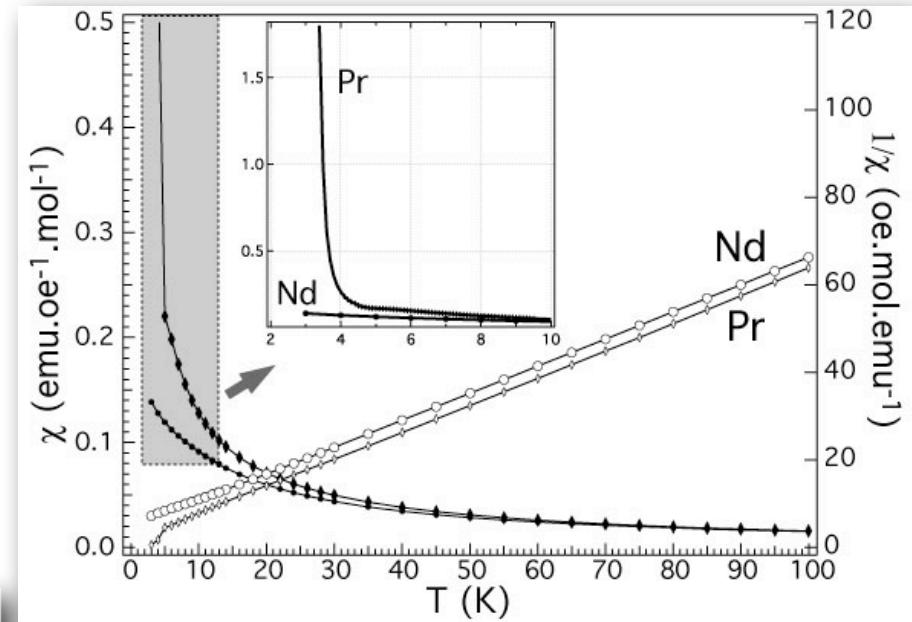
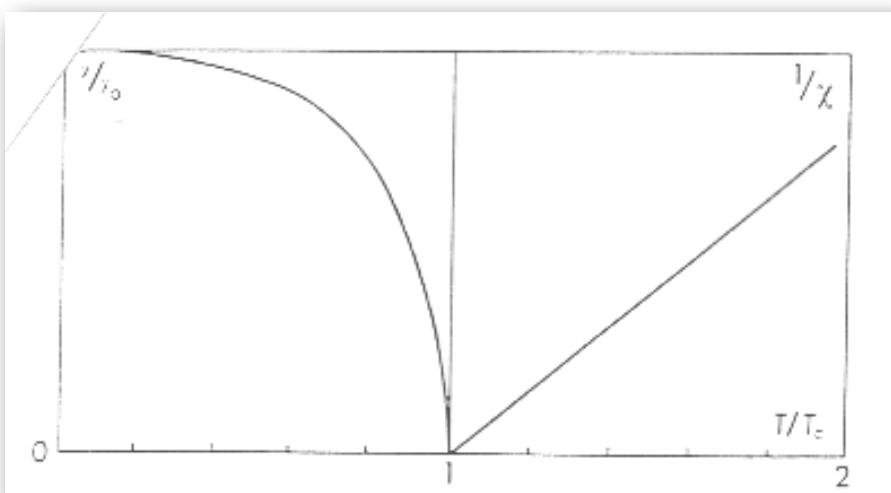
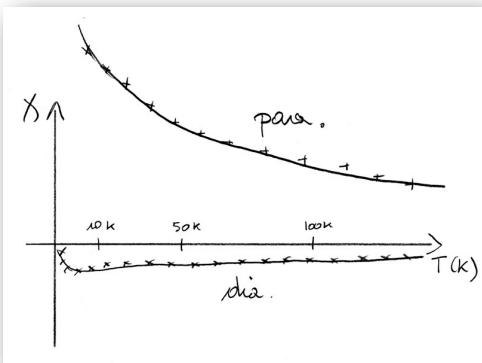
μ_0 = perméabilité = 1 (sans unité)

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

M en cm³·G·mol⁻¹

Paramagnétisme →

moments magnétiques
(χ positive et faible)



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

Susceptibilité dia- et paramagnétique

$$\chi_M = \chi_M(\text{dia}) + \chi_M(\text{para})$$
$$\begin{array}{ll} < 0 & > 0 \\ \neq f(T) & = f(1/T) \end{array}$$

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

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

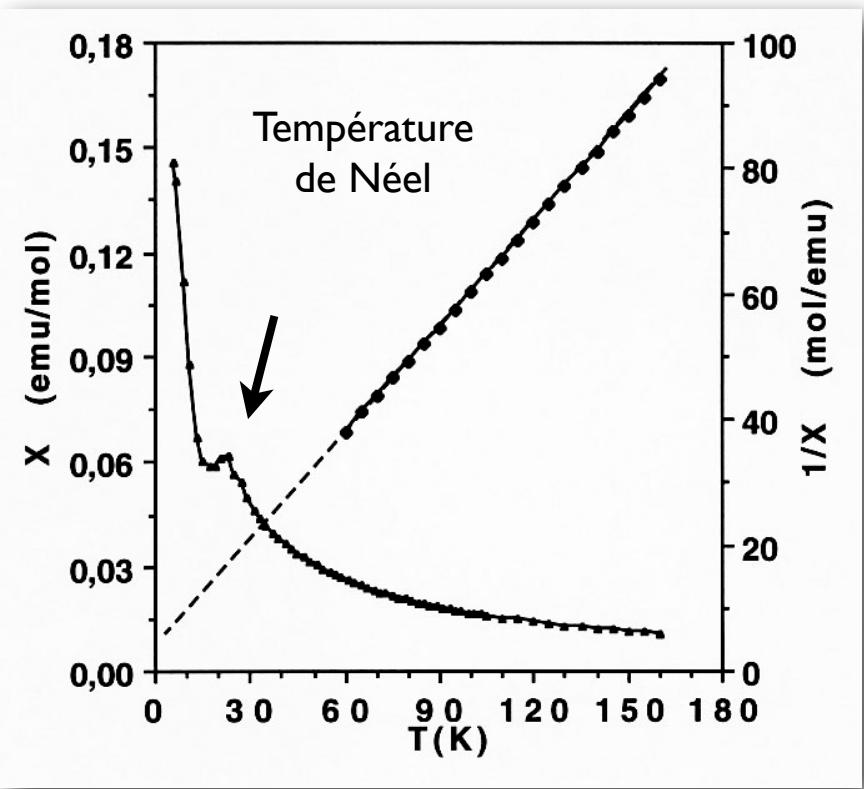
D'après : O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim, 1993.

Atomes		Cations		Incréments structureux	
H	-2,9	Na^+	-6,8	$\text{C}=\text{C}$	5,5
C	-6,0	K^+	-14,9	C (cycle aromatique)	-0,25
N (cycle)	-4,6	NH_4^+	-13,3	$\text{N}=\text{O}$	1,7
N (chaine)	-5,6	Mg^{2+}	-5,0	$\text{C}-\text{Cl}$	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	$^*\text{Ti}^{\text{III}}$		-9	
S_2^-	-30	Ti^{IV}		-5	
Cl^-	-23,4	$^*\text{Mn}^{\text{II}}$		-14	
OH^-	-12,0	$^*\text{Fe}^{\text{II}}$		-13	
CN^-	-13,0	$^*\text{Fe}^{\text{III}}$		-10	
NO_3^-	-18,9	$^*\text{Co}^{\text{II}}$		-12	
CO_3^{2-}	-28	$^*\text{Ni}^{\text{II}}$		-10	
H_2O	-13	Cu^{I}		-12	
NH_3	-18	$^*\text{Cu}^{\text{II}}$		-11	
CH_3COO^-	-30	$^*\text{Ln}^{\text{III}}$		-20	
$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ éthylènediamine	-46				
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ pyridine	-49				
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ bipyridine	-105				

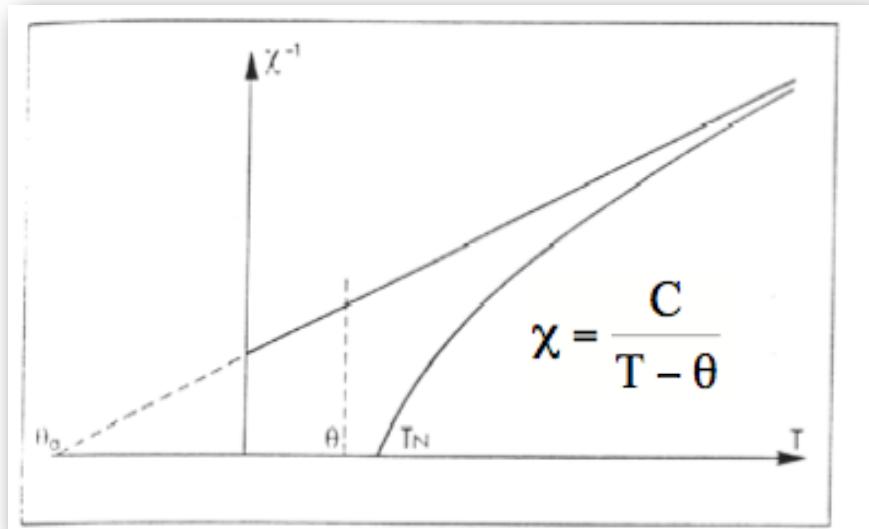
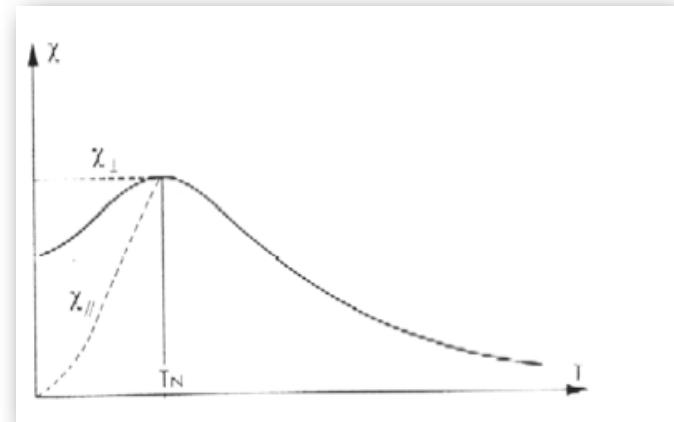
Les ions précédés d'un astérisque sont paramagnétiques ; c'est leur composante diamagnétique qui est indiquée.

Antiferromagnétisme →

moments magnétiques
et ordre magnétique

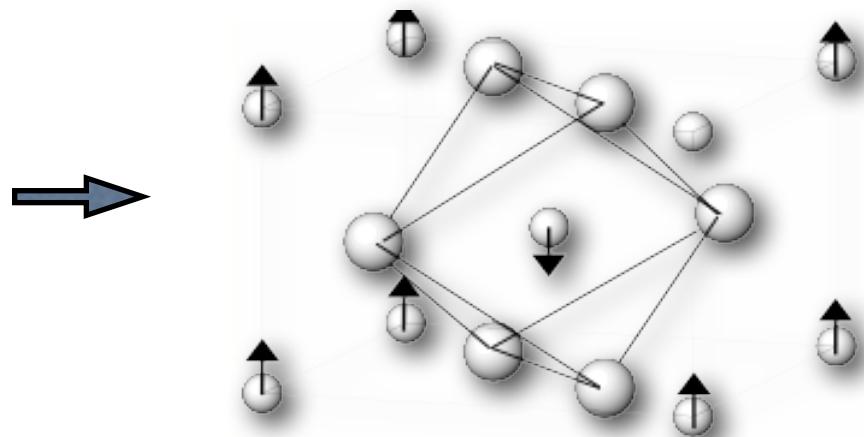
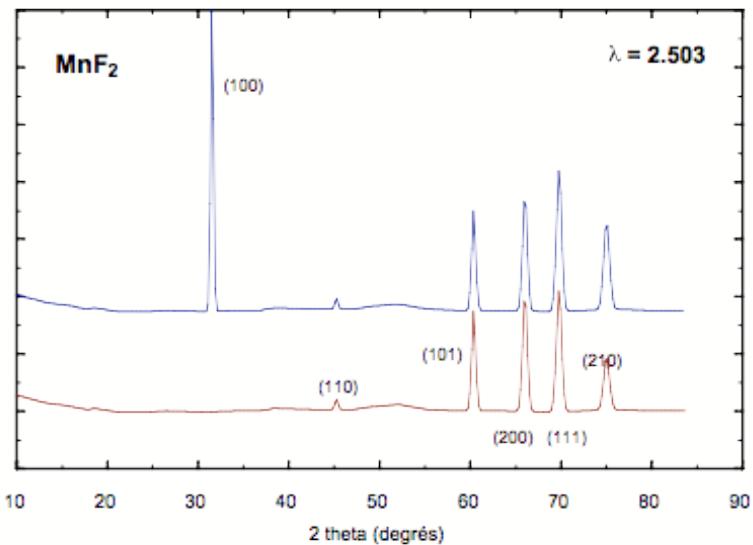


$$\Theta < 0$$

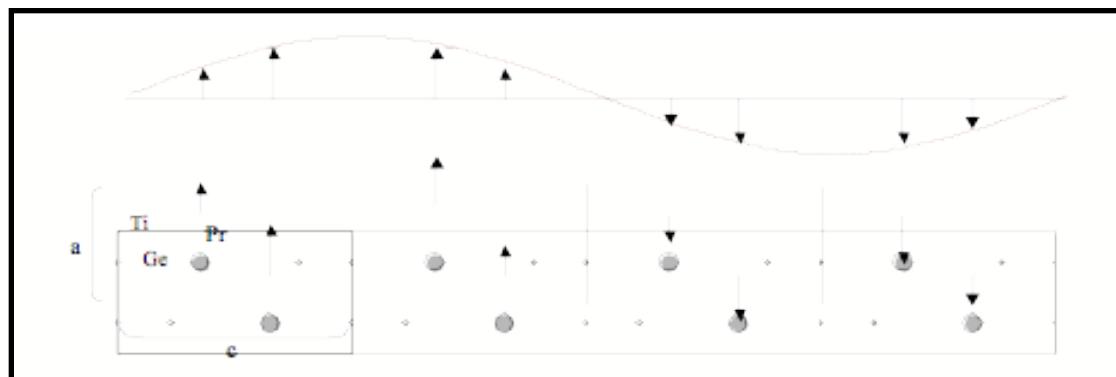


Antiferromagnétisme

vérifié par diffraction des neutrons



Mise en évidence de structures complexes



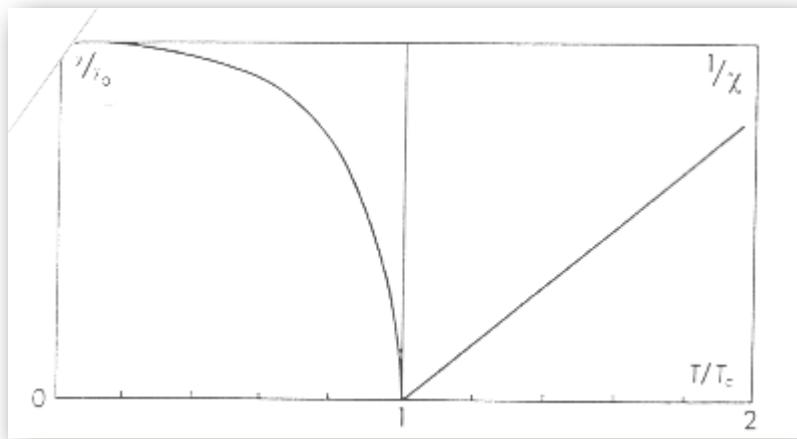
PrTiGe

ferromagnétisme



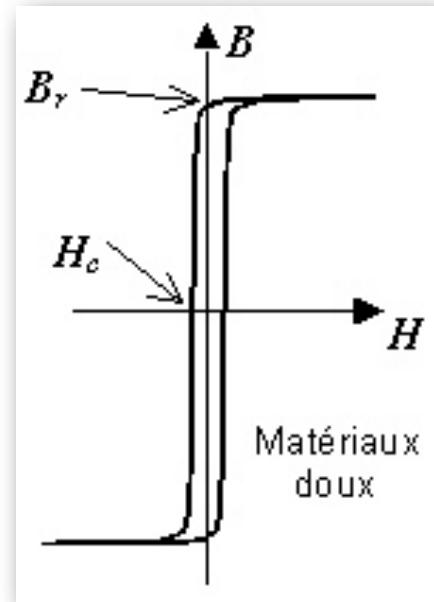
moments magnétiques
et ordre magnétique

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



$$\Theta > 0$$

Quand $T < T_c$



‘Histoire’ magnétique.
Phénomènes d’hystérèses

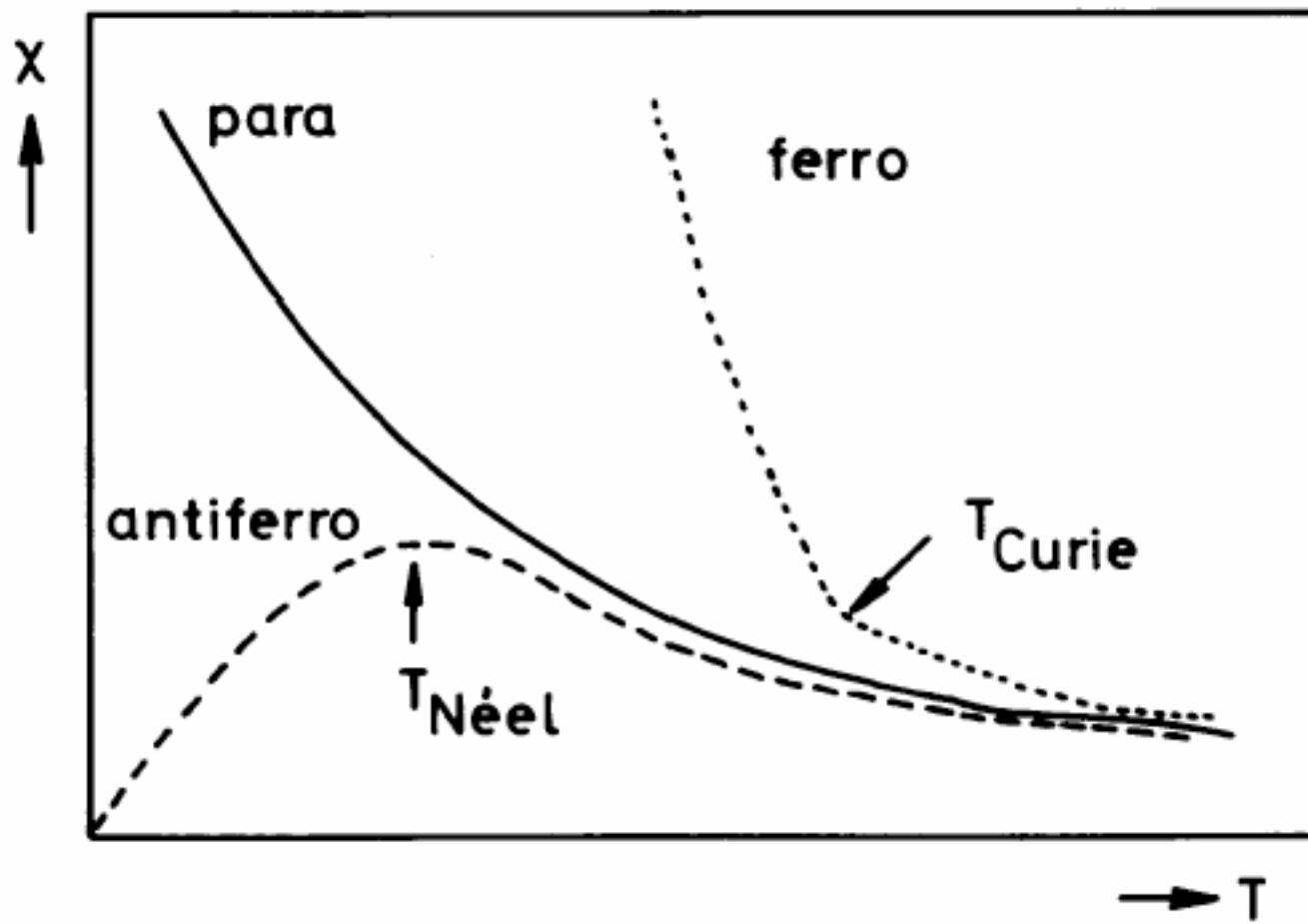
Composés ferromagnétiques : exemples

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

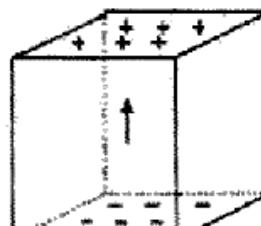
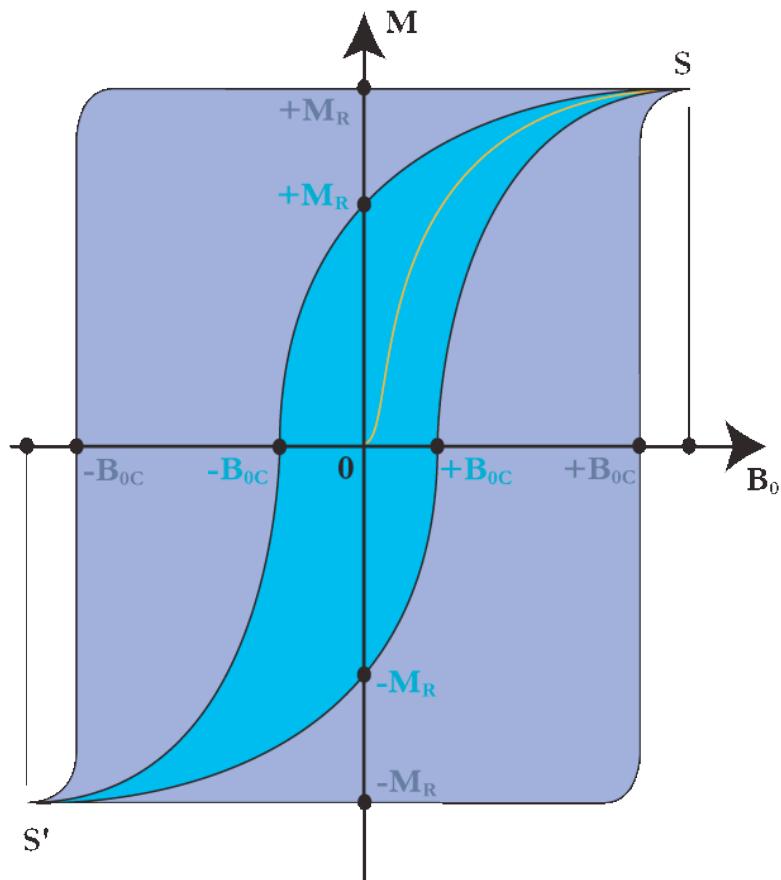
Type	$\chi_M / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	Dépendance p.r. à T	Transition
Dia	$- (1 \text{ à } 500) \cdot 10^{-6}$	Indépendant	-
Para	$+(0 \text{ à } 1) \cdot 10^{-2}$	$1/T$	-
Ferro	$+(10 \text{ à } 10^6)$	Complexe $\chi \uparrow, T \downarrow$	T Curie
Antiferro	$+(0 \text{ à } 1) \cdot 10^{-2}$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

Différents types de magnétisme : résumé

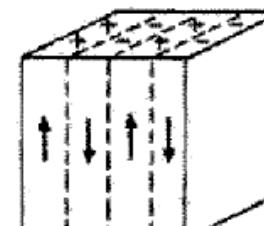


Processus d'aimantation

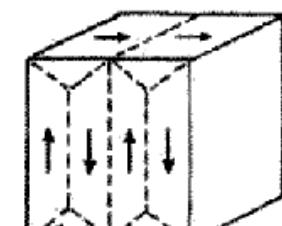
$$E_{\text{éch}} = -2J_{\text{éch}_{ij}}(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j)$$



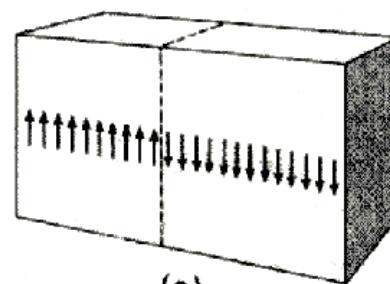
(a)



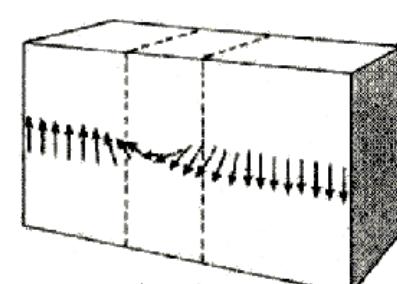
(b)



(c)



(a)

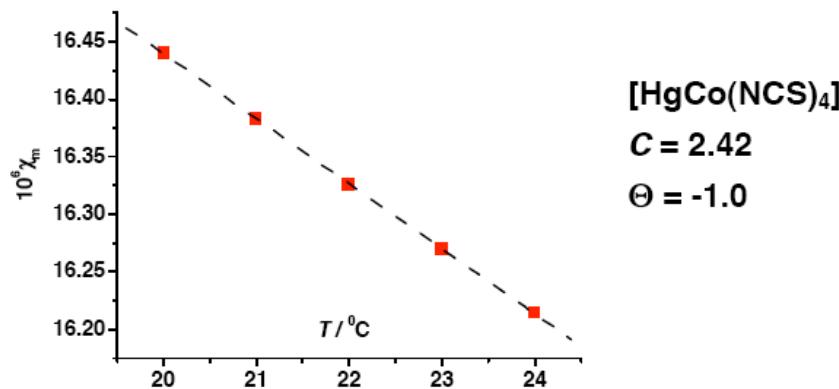


(b)

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

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

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

Détection d'impuretés paramagnétiques

Exemple : quantité de Eu_2O_3 dans Y_2O_3

$\text{Y}^{III} f^0$ diamagnétique

$\text{Eu}^{III} f^0$ paramagnétique

Force du champ cristallin (faible ou fort)

$\text{Fe}^{II} d_6 O_h$

diamagnétique --> champ fort

paramagnétique --> champ faible

Applications : suite

Informations structurales

Complexe de nickel, Ni^{II}, d⁸

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} d₉ [Cu₂(RCOO)₄(H₂O)₂] Cu.....Cu env. 2,7-2,8 Å d'où couplage et diminution du paramagnétisme.