

TD16 : Paramagnétisme

Prenons un système cristallin possédant N atomes (ions) dans un volume V . Chaque ion est doté d'un moment magnétique μ associé à une valeur de spin $\pm 1/2$. En présence d'un champ magnétique externe \vec{H} , deux états énergétiques différents vont être possibles : si μ est orienté parallèle ou antiparallèlement au champ appliqué. Pour le cas où les moments s'orientent parallèlement au champ, on dit que le système est paramagnétique. En absence de champ magnétique ($\vec{H} = 0$), les niveaux sont dégénérés et énergétiquement équivalents. Dans tous les cas, on considère que les ions n'interagissent pas, de sorte que la configuration magnétique individuelle ne dépend pas de celle de ces voisins.

1 Approche microcanonique

1. Comment décrit-on l'interaction entre un moment magnétique et un champ externe (Hamiltonien correspondant) tel que $\vec{H} = H_0 \vec{k}$ pour le système magnétique étudié ?

Solution

$\epsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_B J_z H_0$ avec $J_z = \pm 1/2$ Le Hamiltonien du système associé à l'interaction entre \vec{H} et $\vec{\mu}$ correspond à la somme de tous les Hamiltoniens individuels des N spins :

$$H = \sum_i^N -g\mu_B J_z^i H_0$$

Par simplicité, on va traiter le problème en appliquant la valeur numérique de J_z , donc $\mu = g\mu_B/2$

2. Dénombrer le nombre d'états microscopiques d'énergie E en considérant qu'il existe un nombre de spins alignés parallèlement (n_+) et antiparallèlement (n_-) à \vec{H}_0 .

Solution

$$E = \sum_i^N -g\mu_B J_z^i H_0 = -n_+ \frac{g\mu_B}{2} H_0 + n_- \frac{g\mu_B}{2} H_0$$

Utilisant $\mu = g\mu_B/2$, la somme totale de spin restant constant, $N = n_+ + n_-$:

$$E = -(2n_+ - N)\mu H_0$$

On en déduit la relation entre la population de spins parallèles et antiparallèles et l'énergie E :

$$n_+ = \frac{N}{2} - \frac{E}{2\mu H_0}; n_- = \frac{N}{2} + \frac{E}{2\mu H_0}$$

Pour dénombrer le nombre d'états microscopiques, il faut déterminer les distributions des spins n_+ et n_- compatibles avec une énergie E . Pour les N spins du système, à partir de valeurs n_+ et n_- et l'énergie E , le nombre d'états correspond à :

$$\Omega(E) = C_N^{n_+} = C_N^{n_-} = \frac{N!}{(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\mu H_0})! (\frac{N}{2} + \frac{E}{2\mu H_0})!}$$

3. Quel est l'entropie du système et l'expression de E en fonction de la température T du système ? Rappel (définition de l'entropie) : $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_N$

Solution

Étant l'entropie défini par $S = k_B \ln[\Omega(E)]$ À l'aide de la formule de Stirling pour des nombres grands d'éléments, i.e. si X grand $\rightarrow \ln X! = X \ln X - X$:

$$S = k_B \left[N \ln N - \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\mu H_0} \right) \ln \left(\frac{N}{2} - \frac{E}{2\mu H_0} \right) - \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\mu H_0} \right) \ln \left(\frac{N}{2} + \frac{E}{2\mu H_0} \right) \right]$$

Utilisant $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N$ et l'expression ci-dessus de l'entropie S pour un nombre de spins fixe N et l'énergie E du système :

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\mu H_0} \ln \left(\frac{N - E/(\mu H_0)}{N + E/(\mu H_0)} \right)$$

On peut déterminer la dépendance de l'énergie E avec la température T du système :

$$E = -N\mu H_0 \frac{e^{+\mu H_0/k_B T} - e^{-\mu H_0/k_B T}}{e^{+\mu H_0/k_B T} + e^{-\mu H_0/k_B T}} = -N\mu H_0 \operatorname{th} \left(\frac{\mu H_0}{k_B T} \right)$$

4. Comment dépend l'aimantation du système (somme totale des moments) des populations n_+ et n_- ? Dédurre l'expression correspondante.

Solution

L'aimantation correspondent à la somme des moments par unité de volume du système :

$$M = \frac{n_+ \mu + n_- \mu}{V}$$

Avec les expressions de $n_+(E)$ et $n_-(E)$ de la question 2 et l'expression de $E(T)$ de la question 3, on écrit $M(T)$:

$$M = \frac{N\mu}{V} \left(\frac{e^{+\mu H_0/k_B T} - e^{-\mu H_0/k_B T}}{e^{+\mu H_0/k_B T} + e^{-\mu H_0/k_B T}} \right) = \frac{N\mu}{V} \operatorname{th} \left(\frac{\mu H_0}{k_B T} \right)$$

De par le résultat de cette expression, l'aimantation ne dépend pas des paramètres externes (température T et champ H_0) que par le rapport $x = \mu H_0/k_B T$. On note :

- Pour $x \rightarrow +\infty$, $\operatorname{th} x \rightarrow 1$. Cela peut arriver à basse T ou pour H_0 très intens. L'aimantation du système est dans son état saturé : $M = N\mu/V$.

- Pour $x \rightarrow 0$, $\operatorname{th} x \rightarrow x$. Cette situation arrive à haute T ou pour H_0 très faible. L'aimantation du système est proportionnelle au champ H_0 suivant l'expression : $M = N\mu^2 H_0 / V k_B T$.

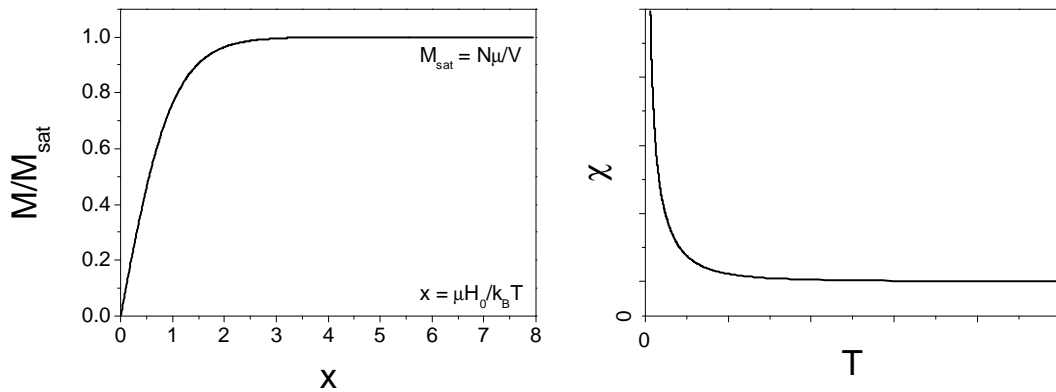


FIGURE 1 – (Gauche) Aimantation d'un système paramagnétique en fonction de x . (Droite) Évolution en température de la susceptibilité magnétique du même système.

2 Approche canonique

Le système est maintenant en contact avec un thermostat de température T .

1. Comment décrit-on un état pour ce système ? Quelle est l'énergie associée ?

Solution

L'état du système est déterminé par la connaissance de l'état individuel de chaque ion. On considère 2 possibles états λ_i :

États $\lambda_i = |+\rangle$ avec moment parallèle à H_0 : $\epsilon_+ = -\mu H_0$

États $\lambda_i = |-\rangle$ avec moment antiparallèle à H_0 : $\epsilon_- = \mu H_0$ Pour un état r du système, son énergie correspond la somme des énergies de ces états :

$$E_r = \sum_i^N \epsilon_{\lambda_i}$$

2. Donner la fonction de partition du système.

Solution

$$Z = \sum_r e^{-\beta \epsilon_{\lambda_i}} = \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_N} e^{-\beta(\epsilon_{\lambda_1} + \dots + \epsilon_{\lambda_N})} = \zeta^N$$

Seulement 2 valeurs d'énergie sont possibles, donc :

$$\zeta = \sum_{\lambda} e^{-\beta \epsilon_{\lambda}} = e^{-\beta \epsilon_{\lambda_-}} + e^{-\beta \epsilon_{\lambda_+}}$$

Soit :

$$Z = \left(e^{-\beta \epsilon_{\lambda_-}} + e^{-\beta \epsilon_{\lambda_+}} \right)^N$$

3. Quel est l'énergie moyenne et l'aimantation du système ?

Solution

À partir de l'expression de la fonction de partition Z , l'énergie moyenne du système est :

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -N \mu H_0 \tanh\left(\frac{\mu H_0}{k_B T}\right)$$

Et l'aimantation :

$$M = \frac{k_B T}{V} \frac{\partial \ln Z}{\partial H_0} = -\frac{N \mu}{V} \tanh\left(\frac{\mu H_0}{k_B T}\right)$$

4. À partir de l'expression de l'aimantation, vérifier que l'on retrouve la loi de Curie, i.e. que la susceptibilité magnétique χ est inversement proportionnelle à la température. Rappel de la définition de χ : $\chi = \lim_{H_0 \rightarrow 0} \frac{M}{H_0}$

Solution

À partir de l'expression de la dérivée seconde de la fonction de partition Z , la susceptibilité magnétique s'exprime de la forme suivante :

$$\chi = -\frac{k_B T}{V} \lim_{H_0 \rightarrow 0} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{N \mu^2}{V k_B T}$$

Cette expression est bien la loi de Curie.

5. Quelles sont les fluctuations en énergie ? Comparer ces résultats avec ceux obtenus dans la première partie du problème (limite thermodynamique).

Solution

L'amplitude des fluctuations est donnée par :

$$(\Delta E)^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{4N\mu^2 H_0^2}{(e^{\beta\mu H_0} + e^{-\beta\mu H_0})^2}$$

Normalisant :

$$\frac{\Delta E}{E} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Pour un système à grand N (10^{23} ions), on dit qu'à l'équilibre, le système est fixé par son énergie moyenne. Comparaison des résultats utilisant les approximations microcanonique et canonique : résultats similaires, de par l'utilisation de la formule de Stirling (grand nombre des éléments, dans notre cas, ions). Ce cas détermine la limite thermodynamique : tous les représentations statistiques du système sont équivalentes pour un nombre d'éléments assez grand.

Pour l'approche canonique, l'énergie peut fluctuer, ce qui constitue la grande différence avec l'approche microcanonique. Pour des systèmes avec de faibles fluctuations de l'énergie par rapport à la valeur de l'énergie moyenne, l'approche microcanonique avec l'énergie fixée à la valeur de l'énergie moyenne est utilisable.