

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre BOUTRON

Ingénieur E. P.

1^{re} THÈSE

Contribution à l'étude de l'anisotropie
au-dessus du point d'ordre magnétique.
Application aux terres rares métalliques.

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 juin 1969, devant la Commission d'Examen

MM. L. NÉEL

Président

J. FRIEDEL

D. BLOCH

R. PAUTHENET

} Examineurs

L I S T E D E S P R O F E S S E U R SDOYEN HONORAIRE : M. MORETDOYEN : M. BONNIERPROFESSEURS TITULAIRES :

MM.	NEEL Louis	Chaire de Physique Expérimentale
	HEILMANN René	Chaire de Chimie
	KRAVTCHENKO Julien	Chaire de Mécanique Rationnelle
	CHABAUTY Claude	Chaire de Calcul Différentiel et Intégral
	BENOIT Jean	Chaire de Radioélectricité
	CHENE Marcel	Chaire de Chimie Papetière
	FELICI Noël	Chaire d'Electrostatique
	KUNTZMANN Jean	Chaire de Mathématiques Appliquées
	BARBIER Reynold	Chaire de Géologie Appliquée
	SANTON Lucien	Chaire de Mécanique des Fluides
	OZENDA Paul	Chaire de Botanique
	FALLOT Maurice	Chaire de Physique Industrielle
	KOSZUL Jean-Louis	Chaire de Mathématiques
	GALVANI O.	Mathématiques
	MOUSSA André	Chaire de Chimie Nucléaire
	TRAYNARD Philippe	Chaire de Chimie Générale
	SOUTIF Michel	Chaire de Physique Générale
	CRAYA Antoine	Chaire d'Hydrodynamique
	REULOS R.	Théorie des Champs
	BESSON Jean	Chaire de Chimie
	AYANT Yves	Physique Approfondie
	GALLISSOT	Mathématiques
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques
	BLAMBERT Maurice	Chaire de Mathématiques
	BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	MICHEL Robert	Chaire de Minéralogie et Pétrographie
	BONNIER Etienne	Chaire d'Electrochimie et d'Electro-
		métallurgie
	DESSAUX Georges	Chaire de Physiologie Animale
	PILLET E.	Chaire de Physique Industrielle et
		Electrotechnique
	YOCCOZ Jean	Chaire de Physique Nucléaire Théorique
	DEBELMAS Jacques	Chaire de Géologie Générale
	GERBER R.	Mathématiques
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	VAUQUOIS B.	Chaire de Calcul Electronique

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

MM.	BARJON R.	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Chaire de Physique
	SILBER R.	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Chaire d'Electronique
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	KLEIN J.	Mathématiques
	VAILLANT F.	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chaire de Chimie
	SENGEL P.	Chaire de Zoologie
	BARNOUD F.	Chaire de Biosynthèse de la Cellulose
	BRISSONNEAU P.	Physique
	GAGNAIRE	Chaire de Chimie Physique
Mme	KOFLER L.	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROULA J.C.	Physique
	RASSAT A.	Chaire de Chimie Systématique
	DUCROS P.	Chaire de Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Chaire de Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC P.	Mécanique des Fluides
	LACAZE A.	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	GIDON P.	Géologie et Minéralogie
	GIRAUD P.	Géologie
	PERRET R.	Servomécanisme
Mme	BARBIER M.J.	Electrochimie
Mme	SOUTIF J.	Physique
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
	GASTINEL A.	Mathématiques Appliquées
	GLENAT R.	Chimie
	BARRA J.	Mathématiques Appliquées
	COUMES A.	Electronique
	PERRIAUX J.	Géologie et Minéralogie
	ROBERT A.	Chimie Papetière
	BIAREZ J.P.	Mécanique Physique
	BONNET G.	Electronique
	CAUQUIS G.	Chimie Générale
	BONNETAIN L.	Chimie Minérale
	DEPOMMIER P.	Etude Nucléaire et Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul Numérique
	POLOUJADOFF M.	Electrotechnique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	NAPP-ZINN	Botanique
	RODRIGUES Alexandre	Mathématiques Pures
	STANDING Kenneth	Physique Nucléaire

MAÎTRES DE CONFERENCES

MM.	LANCIA Rolland	Physique Atomique
Mme	KAHANE J.	Physique
	DEPORTES C.	Chimie
Mme	BOUCHE L.	Mathématiques
	SARROT-REYNAUD	Géologie Propédeutique
Mme	BONNIER M.J.	Chimie
	KAHANE A.	Physique Générale
	DOLIQUE J.M.	Electronique
	BRIERE G.	Physique M.P.C.
	DESRE G.	Chimie S.P.C.N.
	LAJZEROWICZ J.	Physique M.P.C.
	VALENTIN P.	Physique M.P.C.
	BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	LAURENT P.	Mathématiques Appliquées T.M.P.
	CAUBERT J.P.	Mathématiques Pures
	PAYAN J.J.	Mathématiques
Mme	BERTRANDIAS F.	Mathématiques Pures M.P.C.
	LONGEQUEUE J.P.	Physique
	NIVAT M.	Mathématiques Appliquées
	SOHM J.C.	Electrochimie
	ZADWORNY F.	Electronique
	DURAND F.	Chimie Physique
	CARLER G.	Biologie Végétale
	AUBERT Guy	Physique M.P.C.
	DELPUECH J.J.	Chimie Organique
	PFISTER J.C.	Physique C.P.E.M.
	CHIBON P.	Biologie Animale
	IDELMAN S.	Physiologie Animale
	BOUVARD Maurice	Hydrologie
	RICHARD Lucien	Botanique
	PELMONT Jean	Physiologie Animale
	BLOCH Daniel	Electrotechnique I.P.
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées I.P.
	MOREAU René	Hydraulique I.P.
	BRUGEL L.	Energétique I.U.T.
	SIBILLE R.	Construction Mécanique I.U.T.
	ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
	BOLLIET Louis	Informatique I.U.T.
	KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
	GERMAIN Jean-Pierre	Construction Mécanique I.U.T.
	CONTE René	Thermodynamique
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
Mlle	PIERY Yvette	Biologie Animale

MAÎTRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. SAWCZUK A.	Mécanique des Fluides
CHEEKE J.	Thermodynamique
YAMADA O.	Physique du Solide
NATR Lubomir	B.M.P.V.
NAYLOR Arch	Physique Industrielle
SILBER Léo	Radioélectricité
NAZAKI Akihiro	Mathématiques Appliquées
RUTLEDGE Joseph	Mathématiques Appliquées
DONOHU Paul	Physique Générale
EGGER Kurt	B.M.P.V.

Le présent travail a été effectué à Grenoble, au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, dirigé par Monsieur le Professeur Néel. Monsieur Néel a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, où j'ai bénéficié de très bonnes conditions de travail. Qu'il veuille bien être assuré de ma profonde et respectueuse reconnaissance.

Je remercie très vivement Monsieur Bloch, Maître de Conférences, qui a suivi avec un très grand intérêt le développement de mes recherches, pour l'aide amicale et les conseils qu'il m'a apportés.

Je remercie également Monsieur le Professeur Pauthenet; il m'a proposé d'étudier l'anisotropie paramagnétique des terres rares et j'ai apprécié la qualité de son enseignement.

Je remercie Monsieur le Professeur Friedel, qui a suivi mon travail avec intérêt, et qui a bien voulu faire partie du Jury de cette thèse.

J'ai bénéficié de nombreux résultats expérimentaux obtenus par Monsieur Aléonard. Il a spécialement construit une balance de translation dont la grande précision m'a été très utile.

Je remercie également ma soeur, Françoise
Hartmann-Boutron, Maître de Recherches au C.N.R.S., dont
l'aide a grandement facilité mes débuts dans le magnétisme.

Je remercie enfin tous les chercheurs et techni-
ciens du Laboratoire pour leur aide amicale et efficace.

I N T R O D U C T I O N

Ce travail se compose de deux parties principales. Dans la première nous exposons comment les équations de la magnétostatique peuvent être obtenues à partir de la mécanique quantique [1]. Dans la seconde, nous étudions l'anisotropie de la susceptibilité au-dessus du point d'ordre [2,3]; nous appliquons les résultats obtenus au cas particulier des monocristaux de terres rares [4]. Ces deux parties principales sont complétées par l'étude de l'anisotropie paramagnétique de la magnétoplombite [5] et de l'anisotropie des terres rares à basse température.

Une des raisons qui nous ont conduits à étudier la magnétostatique quantique est que nous voulions, pour l'étude de l'anisotropie, connaître et comprendre de façon non équivoque certaines propriétés du vecteur aimantation.

La magnétostatique et la thermodynamique macroscopique des substances magnétiques sont habituellement établies en considérant celles-ci comme un ensemble de pôles magnétiques, ou de petits circuits électriques parcourus par des courants, appelés parfois courants d'Ampère [6,7,8], ou encore en partant des équations de Maxwell dans un milieu matériel, ce qui revient au même [9]. Pourtant, cette méthode empirique n'est absolument pas nécessaire. Il est d'ailleurs difficile de considérer comme analogues un ensemble de circuits électriques et une substance magnétique anisotrope ou possédant de l'hystérésis. Nous exposons dans la première partie comment les propriétés macroscopiques d'une substance magnétique peuvent être obtenues à partir de l'expression classique du champ électromagnétique créé par un système quantique et de l'équation de Schrödinger d'une particule dans un champ magné-

tique. On établit aisément par cette méthode rigoureuse qu'une substance magnétique se comporte comme un ensemble de dipôles tant au point de vue du champ qu'elle crée que de l'action qu'elle subit de la part d'un champ extérieur. De plus, on retrouve les équations de Maxwell dans un milieu matériel. Les définitions et les propriétés de l'énergie libre et leurs relations avec l'évolution du système, ainsi que les définitions de l'énergie d'anisotropie magnétique d'un cristal apparaissent de façon simple.

Dans la deuxième partie, nous avons établi, dans l'hypothèse du champ moléculaire, une expression donnant explicitement en fonction des paramètres de l'environnement cristallin l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique d'un monocristal de symétrie quelconque, quelle que soit la nature de l'ordre au-dessous du point d'ordre, lorsque J ou S est bon nombre quantique. Nous avons établi que, lorsque le monocristal ne possède qu'un seul sous-réseau magnétique, l'anisotropie de la susceptibilité ne dépend que de deux paramètres de champ cristallin, qui se réduisent à un seul lorsque le monocristal possède un axe qui peut être assimilé à un axe de révolution, et que la susceptibilité varie comme le carré des cosinus directeurs du champ magnétique appliqué par rapport aux axes de symétrie d'un tenseur défini par le monocristal, avec une grande précision. Lorsque le champ est parallèle à un de ces axes, l'inverse de la susceptibilité est représenté en fonction de la température par une droite dont la pente est approximativement $\frac{1}{C}$, C étant la constante de Curie. Nous donnons l'expression de l'énergie libre et des constantes d'anisotropie en fonction de l'anisotropie de la susceptibilité.

Nous avons constaté sur le cas des terres rares que les variations théoriques de la susceptibilité avec la température et la direction du champ était en accord avec les va-

riations expérimentales, et nous avons pu déterminer en utilisant l'expression théorique de l'anisotropie de la susceptibilité la variation thermique du paramètre u_2^0 , en accord avec la variation calculée dans le modèle des charges ponctuelles écrantées à partir de la dilatation thermique des monocristaux.

Nous avons aussi appliqué nos calculs à une substance contenant plusieurs sous-réseaux, la magnétoplombite. L'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique de la magnétoplombite est en accord avec la valeur calculée à partir de la constante d'anisotropie au zéro absolu.

Dans le cas des terres rares, par contre, la première constante d'anisotropie au zéro absolu est plus grande que la valeur calculée à partir de l'anisotropie paramagnétique ou du modèle des charges ponctuelles écrantées de Kasuya, qui ne peut pourtant pas être mis en cause, puisqu'il donne la bonne valeur de l'anisotropie de la température de Curie. Cependant, un calcul exact donne la même valeur de la constante d'anisotropie qu'un calcul de perturbation, et celle-ci ne dépend pas de la magnétostriction forcée, que nous avons calculée, et dont la valeur théorique est comparable à la valeur expérimentale.

C H A P I T R E I

MAGNETOSTATIQUE QUANTIQUE

A - INTERACTION ELECTROMAGNETIQUE ENTRE DEUX ENSEMBLES DE PARTICULES

1 - Champ électromagnétique et hamiltonien

Considérons deux ensembles de particules absolument quelconques $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$. Nous appelons $e_a, m_a, \vec{s}_a$ et $e_b, m_b, \vec{s}_b$ les masses, les charges électriques et les spins respectifs des particules a de $\mathcal{A}$ et b de $\mathcal{B}$. Lorsque les fonctions d'onde représentant les états dynamiques de $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ se recouvrent, l'expression de l'hamiltonien complet représentant l'interaction électromagnétique entre $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ est complexe. Lorsque le recouvrement des fonctions d'onde de $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ est faible, cette interaction peut être obtenue par l'intermédiaire des champs électrique et magnétique $\vec{E}$ et $\vec{H}$ créés par l'un des deux ensembles. Le potentiel V du champ électrique $\vec{E}$ et le potentiel vecteur $\vec{A}$ du champ magnétique $\vec{H}$ créés par l'ensemble $\mathcal{B}$ dont l'état dynamique est représenté par la fonction d'onde $\Psi_{\mathcal{B}}(\vec{r}_b, \vec{s}_b, t)$ au point $\vec{r}_b$ à l'instant t , σ_b désignant un des vecteurs de base de l'espace de spin de b , sont donnés en un point $\vec{r}_a$ en mécanique quantique, dans le système de Gauss par les expressions :

$$V(\vec{r}_a, t) = \sum_b \iiint \frac{\rho_b(\vec{r}_b, \sigma_b, t - \frac{r_{ab}}{c})}{r_{ab}} d^3\vec{r}_b \quad (1-1)$$

$$\vec{A}(\vec{r}_a, t) = \sum_b \iiint \frac{\vec{j}_b(\vec{r}_b, \sigma_b, t - \frac{r_{ab}}{c})}{r_{ab}} d^3\vec{r}_b \quad (1-2)$$

formellement identiques à celles de la mécanique classique ([10] p. 669) avec $\vec{r}_{ab} = \vec{r}_a - \vec{r}_b$

La densité de charge ρ_b est donnée par l'expression $e_b \Psi_b^* \Psi_b$

$$\text{où } \Psi_b(\vec{r}_b, \sigma_b, t) = \int \dots \int \Psi_B(\vec{r}_{b'}, \sigma_{b'}, t) \prod_{b' \neq b} d^3 \tau_{b'}$$

$$\text{avec } \tau_b = (\vec{r}_b, \sigma_b). \quad (1-3)$$

La densité de courant $\vec{i}_b$ de la particule b est définie par

$$\begin{aligned} \vec{i}_b = & \frac{\hbar}{i} \frac{e_b}{2m_b} (\Psi_b^* \vec{\nabla} \Psi_b - \Psi_b \vec{\nabla} \Psi_b^*) \\ & - \frac{e_b^2}{m_b c} \vec{A}_e \Psi_b^* \Psi_b + g_{sb} \frac{e_b \hbar}{2m_b} \vec{\text{rot}}(\Psi_b^* \vec{S}_b \Psi_b) \end{aligned} \quad (1-4)$$

([11] p. 510).

La partie orbitale $\vec{i}_{ob}$ constituée par les deux premiers termes de $\vec{i}_b$ s'écrit aussi $\vec{i}_{ob} = \text{Ré} \left[\Psi_b^* \frac{1}{m} (\vec{p} - \frac{e \vec{A}_e}{c}) \Psi_b \right]$ Ré désignant la partie réelle : $\vec{i}_{ob}$ est l'analogue quantique de la densité de courant classique. On remarque que le terme $\vec{i}_s$ dépendant du spin est la fonction la plus simple du spin dont la divergence soit nulle. $\vec{A}_e$ est le potentiel vecteur du champ magnétique créé en $\vec{r}_b$ par toutes les particules autres que b , appartenant ou non à $\mathcal{B}$, $\hbar = 2\pi \hbar$ la constante de Plank, et g_{sb} le facteur de Landé du spin de b .

Le Lagrangien et l'hamiltonien classiques d'une particule dans un champ électromagnétique ont été construits de sorte que le principe de moindre action entraîne qu'elle soit soumise à la force de Lorentz [12]. Dans l'approximation non relativiste, l'hamiltonien quantique de l'ensemble $\mathcal{A}$ dans le potentiel $(V, \vec{A})$ créé par un ensemble $\mathcal{B}$ tel que le recouvrement des fonctions d'onde de $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ soit négligeable est toujours de la forme

$$\mathcal{H} = U + \sum_a \left[e_a V(\vec{r}_a) + \frac{1}{2m_a} \left(\vec{p}_a - \frac{e_a}{c} \vec{A}(\vec{r}_a) \right)^2 - g_a e_a \frac{\hbar}{2m_a c} \vec{s}_a \cdot \vec{H}(\vec{r}_a) \right] \quad (1-5)$$

U représente toutes les interactions des particules entre elles ou avec un autre champ de forces extérieures. Par exemple, dans l'hamiltonien d'un cristal magnétique, U contient en particulier l'interaction électrique entre électrons d ou f d'atomes différents et électrons de conduction qui peut être explicitée approximativement en un potentiel cristallin et un terme d'échange. Les deux termes suivants sont formellement les mêmes qu'en mécanique classique. On démontre ([13] p. 134) que l'intensité $\vec{\mathcal{I}}$ vérifie l'équation de continuité

$$\text{div } \vec{\mathcal{I}} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0.$$

Il est important de remarquer que la démonstration n'utilise pas les propriétés de U et de $\vec{A}$: U représente des interactions de toute nature, et on a besoin de l'équation de continuité pour établir les propriétés de $\vec{A}$. En effet, en utilisant cette équation, on montre comme en mécanique classique ([10] p. 669) que $\vec{A}$ et V vérifient la condition de Lorentz $\text{div } \vec{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial V}{\partial t} = 0$. De leur définition il découle que $\vec{A}$ et V satisfont aussi aux équations de propagation

$$\Delta V - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} + 4\pi \rho = 0 \quad (1-6a)$$

$$\Delta \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} + \frac{4\pi}{c} \vec{\mathcal{I}} = 0 \quad (1-6b)$$

$\vec{H} = \text{rot } \vec{A}$ et $\vec{E} = -\text{grad } V - \frac{\partial \vec{A}}{c \partial t}$ vérifient donc les équations de Maxwell microscopiques

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (1-7a)$$

$$\text{div } \vec{E} = 4\pi \rho \quad (1-7b)$$

$$\text{div } \vec{H} = 0 \quad (1-7c)$$

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{\mathcal{I}} \quad (1-7d)$$

$\vec{H}$ et $\vec{E}$ ayant ainsi été définis à l'échelon particulaire, la perméabilité et la permittivité du milieu sont toujours ceux du vide; $\vec{j}$ est la densité de courant des particules créant le champ électromagnétique ($\vec{E}$, $\vec{H}$).

En mécanique classique, on trouve généralement les expressions des potentiels retardés en admettant que les champs électrique et magnétique sont solutions des équations de Maxwell, ces potentiels ne constituant une formulation équivalente que pour un milieu isotrope parfait ([10] p. 665). Cet inconvénient ne subsiste pas en mécanique quantique et il est équivalent de se donner les potentiels retardés a priori et de démontrer les équations de Maxwell, ou de retrouver ces potentiels comme constituant la solution physique de ces équations.

D'autre part, en mécanique classique, les grandeurs physiques ne dépendent que de $\vec{E}$ et $\vec{H}$. Elles restent inchangées si l'on remplace $\vec{A}$ par $\vec{A}_1 = \vec{A} + \vec{\nabla} f(\vec{r}, t)$

et V par $V_1 = V - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t}(\vec{r}, t)$. C'est ce qu'on appelle l'invariance de jauge ([12] p. 65). Il en est de même en mécanique quantique. En effet, si $\Psi_A(\vec{r}_a, \sigma_a, t)$ est solution de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_A}{\partial t} = \mathcal{H} \Psi_A$$

où $\mathcal{H}$, dans le potentiel $\vec{A}$, V , est donné par l'expression (1-5), $\Psi_A(\vec{r}_a, \sigma_a, t) \exp\left[\frac{i}{\hbar c} \sum_a e_a f(\vec{r}_a, t)\right]$ est solution de l'équation de Schrödinger dans le potentiel $\vec{A}_1$, V_1 ([11] p. 494). Or nous savons que l'état dynamique, solution de l'équation de Schrödinger, est défini à un facteur de phase près ([13] p. 102 et 250). Donc la solution de l'équation de Schrödinger est indépendante de la jauge choisie pour $\vec{A}$ et V , ainsi que les grandeurs physiques, qui sont représentées par les valeurs moyennes d'opérateurs hermitiques.

2 - Champ d'une particule en un point éloigné

Le potentiel créé en un point $\vec{R}$ éloigné par une particule située en $\vec{r}$ au voisinage de l'origine peut être développé en série de $\frac{r}{R}$, comme en mécanique classique ([12] p. 133). A l'ordre 1 en $\frac{r}{R}$ on obtient

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{cR} \iiint \vec{i} d^3\vec{r} - \frac{1}{cR^3} \iiint \vec{i}(\vec{r} \cdot \vec{R}) d^3\vec{r}. \quad (1-8)$$

Soient $\vec{i}_0$ la partie orbitale de la densité de courant, représentée par les deux premiers termes de l'expression (1-4), et $\vec{i}_s$ la partie dépendant du spin; lorsqu'un vecteur $\vec{u}$ est à divergence nulle, il vérifie, lorsqu'il est identiquement nul au-delà d'une certaine distance de l'origine, la relation

$$\iiint (\alpha x^{\alpha-1} y^\beta z^\gamma u_x + \beta x^\alpha y^{\beta-1} z^\gamma u_y + \gamma x^\alpha y^\beta z^{\gamma-1} u_z) d^3\vec{r} = \iiint \left[\frac{\partial}{\partial x} (x^\alpha y^\beta z^\gamma u_x) + \frac{\partial}{\partial y} (x^\alpha y^\beta z^\gamma u_y) + \frac{\partial}{\partial z} (x^\alpha y^\beta z^\gamma u_z) \right] d^3\vec{r} = 0 \quad (1-9)$$

en particulier lorsque α, β, γ sont des entiers positifs; $\vec{i}_s$ étant un rotationnel est lui-même à divergence nulle, et la relation (1-9) avec un des exposants α, β ou γ égal à un, les autres nuls, s'écrit $\iiint \vec{i}_s d^3\vec{r} = 0$. Donc au premier ordre

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{cR} \iiint \vec{i}_0 d^3\vec{r} = \frac{e \langle \vec{v} \rangle}{cR} \quad (1-10)$$

où $\vec{v} = \frac{1}{m}(\vec{p} - e\vec{A})$ est l'opérateur vitesse. Lorsque la particule est dans un état stationnaire, $\text{div } \vec{i}_0 = 0$, le premier terme de (1-8) est nul, et les relations $\iiint x i_x d^3\vec{r} = \nu = 0$ et $\iiint (x i_y + y i_x) d^3\vec{r} = \nu = 0$, où ν désigne les expressions obtenues par permutation circulaire de x, y et z , sont vérifiées, étant des cas particuliers de (1-9). Il en résulte

que $\vec{A}(\vec{r})$ s'exprime également sous la forme

$$\begin{aligned}\vec{A}(\vec{r}) &= \frac{1}{2} \frac{1}{c R^3} \iiint [\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{R}) - \vec{R}(\vec{r} \cdot \vec{R})] d^3\vec{r} \\ &= \vec{m} \wedge \frac{\vec{R}}{R^3};\end{aligned}\quad (1-11)$$

$\vec{m} = \frac{1}{2c} \iiint (\vec{r} \wedge \vec{i}) d^3\vec{r}$ est le moment magnétique de la particule. Le champ magnétique $\vec{H} = \text{rot } \vec{A} = \frac{3\vec{R}(\vec{R} \cdot \vec{m})}{R^5} - \frac{\vec{m}}{R^3}$ (1-12) est celui d'un dipôle de moment $\vec{m}$. Le moment magnétique de la particule s'écrit

$$\vec{m} = \frac{e\hbar}{2mc} \langle \vec{l} \rangle + \frac{1}{2c} \iiint (\vec{r} \wedge \vec{i}_s) d^3\vec{r} \quad (1-13)$$

$\hbar \vec{l} = \vec{r} \wedge m\vec{v}$ étant l'opérateur moment cinétique orbital. La composante suivant Oz de $\iiint (\vec{r} \wedge \vec{i}_s) d^3\vec{r}$ s'écrit

$$\begin{aligned}\iiint (x i_{sy} - y i_{sx}) d^3\vec{r} &= 2 \iiint x i_{sy} d^3\vec{r} = \\ g_s \frac{e\hbar}{m} \iiint x \left[\frac{\partial(\Psi^* s_z \Psi)}{\partial y} - \frac{\partial(\Psi^* s_y \Psi)}{\partial x} \right] d^3\vec{r} &= g_s \frac{e\hbar}{m} \langle s_z \rangle\end{aligned}$$

on a donc

$$\vec{m} = \frac{e\hbar}{2mc} \langle \vec{l} + g_s \vec{s} \rangle \quad (1-14)$$

Le moment magnétique de la particule est la valeur moyenne de l'opérateur moment magnétique $\vec{\mu} = \frac{e\hbar}{2mc} (\vec{l} + g_s \vec{s})$.

Pour un état stationnaire, sa définition est indépendante de l'origine choisie.

Le champ magnétique créé par un ensemble de particules dans un état stationnaire sera celui d'un moment $\vec{M} = \sum \vec{m}$. Il en est de même pour un ensemble parcouru par un courant électrique macroscopique continu $\vec{I}$ qui vérifie aussi l'équation de continuité $\text{div } \vec{I} = \text{div}(\sum \vec{i}) = -\frac{\partial}{\partial t}(\sum \rho) = 0$. La définition de $\vec{M}$ est alors toujours indépendante de l'origine, bien que celle des moments individuels des électrons en dépende. Si cette origine est choisie loin de tous les

électrons, chaque moment peut alors s'écrire $\vec{m} \simeq \frac{e\hbar}{2mc} \langle \vec{r} \rangle \wedge m \vec{v}$ et, $\langle \vec{v} \rangle$ étant considérée comme la vitesse classique, l'expression quantique du moment magnétique s'identifie à son expression classique; l'expression (1-12) de $\vec{H}$ en fonction de $\vec{M}$ est à la fois quantique et classique. On retrouve que le champ d'une substance quelconque, parcourue ou non de courants électriques continus, est celui d'un dipôle.

3 - Hamiltonien dans un champ magnétique uniforme et interaction dipolaire magnétique

Lorsque le champ magnétique $\vec{H}_B$ de l'ensemble $\mathcal{B}$ peut être considéré comme uniforme sur l'étendue de $\mathcal{A}$, le potentiel vecteur $\vec{A}_B(\vec{r})$ peut être choisi égal à $\frac{1}{2} \vec{H}_B \wedge \vec{r}$. On remarque que cette détermination du potentiel vecteur vérifie la condition de Lorentz $\text{div } \vec{A} = 0$ qui correspondrait à un potentiel électrique invariant dans le temps; $\vec{A}$ et $\vec{p}$ commutent. L'hamiltonien de l'ensemble s'écrit alors :

$$\mathcal{H}_A = \mathcal{H}_{oA} + \sum_a \left[-\frac{e_a}{2m_a c} (\vec{r}_a \wedge \vec{p}_a) \cdot \vec{H}_B + \frac{e_a^2}{8m_a^2 c^2} (\vec{H}_B \wedge \vec{r}_a)^2 - \frac{g_{sa} e_a \hbar}{2 m_a c} \vec{s}_a \cdot \vec{H}_B \right] \quad (1-15)$$

en posant $\mathcal{H}_{oA} = U_A + \sum_a e_a V(\vec{r}_a) + \sum_a \frac{p_a^2}{2m_a}$.

Si l'on considère que l'ordre de grandeur représenté par le

terme diamagnétique $\sum_a \frac{e_a^2}{8m_a^2 c^2} (\vec{H}_B \wedge \vec{r}_a)^2$ est négligeable, on peut écrire :

$$\mathcal{H}_A = \mathcal{H}_{oA} - \sum_a \frac{e_a \hbar}{2 m_a c} (\vec{l}_a + g_{sa} \vec{s}_a) \cdot \vec{H}_B \quad (1-16)$$

ou encore $\mathcal{H}_A = \mathcal{H}_{oA} - \vec{\mathcal{M}}_A \cdot \vec{H}_B$, avec $\vec{\mathcal{M}}_A = \sum_a \vec{\mu}_a$

$\vec{M}_A \cdot \vec{H}_B$ est le terme d'interaction avec le champ magnétique, donc avec l'ensemble B créant le champ $\vec{H}_B$. Si B est éloigné de A , et si l'on ne s'intéresse qu'au terme magnétique de l'interaction, l'hamiltonien de A et B sera l'hamiltonien d'interaction dipolaire.

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{AB} &= \mathcal{H}_{oA} + \mathcal{H}_{oB} + \frac{\vec{M}_A \cdot \vec{M}_B}{(R_{AB})^3} - \frac{3(\vec{M}_A \cdot \vec{R}_{AB})(\vec{M}_B \cdot \vec{R}_{AB})}{(R_{AB})^5} \\ &= \mathcal{H}_{oA} + \mathcal{H}_{oB} - \vec{M}_A \cdot \vec{H}_{opB} = \mathcal{H}_{oA} + \mathcal{H}_{oB} - \vec{M}_B \cdot \vec{H}_{opA} \end{aligned} \quad (1-17)$$

R_{AB} étant la distance moyenne entre A et B , $\vec{H}_{opA}$ et $\vec{H}_{opB}$ les opérateurs dont $\vec{H}_A$ et $\vec{H}_B$ sont les moyennes sur Ψ_A et Ψ_B .

$$\vec{H}_{opB} = \frac{3 \vec{R}_{AB} (\vec{M}_B \cdot \vec{R}_{AB})}{(R_{AB})^5} - \frac{\vec{M}_B}{(R_{AB})^3} \quad (1-18)$$

La valeur de l'énergie moyenne de l'ensemble (A, B) diffère de ce qu'elle serait pour le même état dynamique en l'absence d'interactions magnétiques par le terme $E_{AB,H} = -\vec{M}_A \cdot \vec{H}_B = -\vec{M}_B \cdot \vec{H}_A$, qui est l'énergie d'interaction magnétique entre les deux ensembles. La valeur moyenne de $\mathcal{H}_{AB}$ sur Ψ_B est

$$\langle \Psi_B | \mathcal{H}_{AB} | \Psi_B \rangle = \mathcal{H}_A + E_{oB} \quad E_{oB} = \langle \Psi_B | \mathcal{H}_{oB} | \Psi_B \rangle$$

est l'énergie de B dans l'état Ψ_B en l'absence de $\vec{H}_A$, ou énergie interne de B . Lorsque Ψ_B ne dépend pas du temps, l'hamiltonien $\mathcal{H}_{AB}$ donne à un facteur de phase près la même évolution dans le temps de Ψ_A que $\mathcal{H}_A$;

car $i\hbar \frac{\partial \Psi_A}{\partial t} = \langle \Psi_B | \mathcal{H}_{AB} | \Psi_B \rangle \Psi_A = (\mathcal{H}_A + E_{oB}) \Psi_A$
donc si $\Psi_{1A}(t)$ est une solution de $\mathcal{H}_A$, $\Psi_A = \Psi_{1A} e^{-\frac{E_{oB}t}{\hbar}}$ est solution de $\mathcal{H}_{AB}$. $\mathcal{H}_A$ et $\mathcal{H}_{AB}$ ont les mêmes vecteurs propres. Les variations de $E_{AB} = \langle \Psi_{AB} | \mathcal{H}_{AB} | \Psi_{AB} \rangle$ et $\langle \mathcal{H}_A \rangle = \langle \Psi_A | \mathcal{H}_A | \Psi_A \rangle$ sont les mêmes quand l'état de B ne dépend pas du temps.

$E_A = \langle \mathcal{H}_A \rangle$ est l'énergie moyenne de l'ensemble $\mathcal{A}$ dans le champ $\vec{H}_B$, ou énergie spectroscopique de $\mathcal{A}$ ([8] p. 83), puisque les niveaux d'énergie de $\mathcal{A}$ dans un champ extérieur constant sont donnés par E_A . La fonction de partition d'un ensemble doit donc toujours être exprimée en fonction de l'énergie spectroscopique E_A , qui est la seule à être utilisée par la thermodynamique statistique. Les propriétés de E_A sont donc bien plus intéressantes que celles de l'énergie interne. L'énergie de $(\mathcal{A}, \mathcal{B})$ est

$$E_{\mathcal{A}\mathcal{B}} = E_{0\mathcal{A}} + E_{0\mathcal{B}} - \vec{M}_{\mathcal{A}} \cdot \vec{H}_B = E_{\mathcal{A}} + E_{\mathcal{B}} + \vec{M}_{\mathcal{A}} \cdot \vec{H}_B = E_{\mathcal{A}} + E_{0\mathcal{B}}.$$

Les variations de $E_{\mathcal{A}\mathcal{B}, H}$ représentent les variations d'énergie de l'ensemble lorsque $\Psi_{\mathcal{A}}$ et $\Psi_{\mathcal{B}}$ subissent de simples déplacements. $|\vec{M}_{\mathcal{A}}|$ et $|\vec{M}_{\mathcal{B}}|$ sont alors constants. Il en est ainsi lorsque $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ sont deux aimants permanents. Il en est de même lorsque $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ sont dans des états stationnaires et que $-\vec{M}_{\mathcal{A}} \cdot \vec{H}_{0\mathcal{B}}$ peut être considéré comme une perturbation.

B - HAMILTONIEN D'UNE SUBSTANCE MAGNETIQUE

1 - Hamiltonien atomique

Les fonctions d'ondes des particules d'une substance magnétique se recouvrent; et l'approximation de l'interaction par l'intermédiaire du champ électromagnétique n'est pas correcte à l'intérieur d'un atome. Mais l'interaction électrique est beaucoup plus forte que l'interaction magnétique, et l'interaction électrique seule entre deux particules a et a' est représentée exactement par l'opérateur $-\frac{e_a e_{a'}}{r_{a'a'}}$ avec $\vec{r}_{a'a'} = \vec{r}_{a'} - \vec{r}_a$. Une meilleure approximation est obtenue en tenant compte de l'interaction spin-orbite, qui apparaît dans l'hamiltonien relativiste d'une particule ([13] p. 816) et qui ne peut être négligée dans l'atome ([13] p. 471). Nous savons que l'interaction électrique entre

atomes voisins ou entre les électrons de conduction et ceux d'un atome fait apparaître un terme d'échange de la forme $J_{ab} \vec{s}_a \cdot \vec{s}_b$, et un potentiel cristallin. L'interaction magnétique entre les différents électrons d'un même atome ne lève pas la dégénérescence de ses niveaux et est difficilement observable. Elle est généralement négligée devant l'interaction électrique. L'interaction magnétique entre électrons d'atomes différents peut être représentée par une interaction dipolaire, bien que les fonctions d'onde des atomes proches voisins se recoupent. En effet, cette interaction est à longue portée, et la contribution des couples d'atomes proches voisins est faible devant celle due aux couples d'atomes éloignés. Leurs fonctions d'onde ne se recoupent pas et le champ créé sur un atome par un atome éloigné est pratiquement uniforme sur celui-ci. Pour des atomes proches voisins, l'interaction magnétique est beaucoup plus faible que l'interaction d'échange; elle est la plus forte dans le cas d'atomes éloignés.

L'hamiltonien d'un atome libre dans un champ extérieur $\vec{H}$ s'écrit $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{00} - \vec{M} \cdot \vec{H} = \mathcal{H}_{00} - \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H}$, $\mathcal{H}_{00}$ étant l'hamiltonien de l'atome isolé, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$ le magnéton de Bohr. Dans l'hypothèse du champ moléculaire, l'hamiltonien d'un atome d'une substance magnétique est de la forme

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{00} + V - \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot (\vec{H} + \vec{H}_d) - 2\mu_B \vec{S} \cdot \vec{H}'_m, \quad (1-19)$$

$\vec{H}$ étant le champ extérieur à la substance, $\vec{H}_d$ le champ dipolaire, V la contribution de l'environnement cristallin à l'hamiltonien, $\vec{H}'_m$ le champ moléculaire, un champ magnétique fictif représentant l'échange avec les atomes voisins. Lorsque l'interaction spin-orbite, contenue dans $\mathcal{H}_{00}$, est grande devant $\mathcal{H} - \mathcal{H}_{00}$ (cas des terres rares), l'hamiltonien s'écrit aussi

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{00} + V - g_J \mu_B \vec{J} \cdot (\vec{H} + \vec{H}_d + \vec{H}_m) \quad (1-20)$$

$\hbar \vec{J} = \hbar (\vec{L} + \vec{S})$ étant le moment cinétique total de l'atome, g_J le facteur de Landé de la multiplicité J du fondamental de $\mathcal{H}_{00}$, $\vec{H}_m$ étant égal à $\frac{g_J - 1}{g_J} \vec{H}'_m$. L'opérateur moment magnétique de l'atome est ici $\vec{M} = g_J \mu_B \vec{J}$.

2 - Ensemble canonique

$\langle \mathcal{H}_{0A} \rangle$ pouvant dépendre de $\vec{M}_A$, la valeur moyenne $\langle \mathcal{H}_A \rangle$ de l'hamiltonien $\mathcal{H}_A$ de l'ensemble A , égal à $\mathcal{H}_{0A} - \vec{M}_A \cdot \vec{H}$ en négligeant le terme diamagnétique, n'est pas en général une fonction simple de $\vec{M}_A$ et de $\vec{H}$. Mais le moment magnétique d'un état propre de $\mathcal{H}_A$ est toujours égal au gradient par rapport au champ magnétique de l'énergie de cet état. On vérifie que

$$\vec{\nabla}_{\vec{H}} [(\vec{H} \wedge \vec{r}_a)^2] = 4 \vec{r}_a \wedge \vec{A}. \quad (1-21)$$

Soit $|i(\vec{H}, w_i)\rangle$ un état propre de $\mathcal{H}_A$, w_i étant les paramètres extérieurs autres que $\vec{H}$. L'énergie correspondante est $E_i = \langle i | \mathcal{H}_A | i \rangle$. $\mathcal{H}_A$ est donné par l'expression (1-15). On en déduit :

$$\vec{\nabla}_{\vec{H}} [E_i(\vec{H}, w_i)] = \langle i | \sum_a \left[-\frac{e_a}{2m_a c} \vec{r}_a \wedge (\vec{p}_a - \frac{e_a}{c} \vec{A}) - \frac{g_{sa} e_a \hbar}{2 m_a c} \vec{s}_a \right] | i \rangle = -\vec{M}_i. \quad (1-22)$$

Nous remarquons que cette relation est vraie pour une substance diamagnétique. Lorsque $\vec{M}_A \cdot \vec{H}$ peut être considéré comme une perturbation par rapport à $\mathcal{H}_{0A}$, ou dans le cas où $\mathcal{H}_A$ et $\vec{M}_A$ ont les mêmes vecteurs propres, E_i a la forme simple $E_i = cte - \vec{M}_i \cdot \vec{H}$. L'hamiltonien atomique d'un cristal anisotrope dépend de paramètres de rotation du champ cristallin; par exemple si le cristal est uniaxe et si $V = DJ_u^2$, $\vec{u}$ étant

la direction de l'axe du cristal, de cosinus directeurs α, β, γ , V dépend des deux paramètres indépendants α et β . Aussi lorsque les w_i représentent seulement les paramètres extérieurs au cristal, la relation $\vec{M}_i = -\vec{\nabla}_{\vec{H}} [E_i(\vec{H}, w_i)]$ ne peut être appliquée aux atomes du cristal que par rapport à des axes qui lui sont liés.

L'aimantation moyenne d'un ensemble canonique à la température T est

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{M}_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad (1-23)$$

Son énergie libre spectroscopique est $\mathcal{F} = -kT \log Z$,

k étant la constante de Boltzmann et $Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$ la fonction de partition. Il résulte de la définition de $\mathcal{F}$ que

$$\vec{\nabla}_{\vec{H}} [\mathcal{F}(\vec{H}, w_i, T)] = \frac{\sum_i \vec{\nabla}_{\vec{H}} [E_i(\vec{H}, w_i, T)] e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Z} = -\vec{M}.$$

On sait d'autre part que $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial k}(\vec{H}, w_i, T) = -S$, où S désigne l'entropie de $\mathcal{A}$. On en déduit

$$d\mathcal{F} = -\vec{M} d\vec{H} - S dT \quad (1-24)$$

Lorsque les paramètres w_i sont constants, pour une transformation réversible. Pour un cristal anisotrope, la relation précédente sera vraie, à paramètres extérieurs constants, par rapport à des axes liés au cristal. Elle permet de relier les constantes d'anisotropie à l'anisotropie de la susceptibilité (chapitre II).

Le travail et la chaleur fournis par l'extérieur à un ensemble $(\mathcal{A}, \mathcal{B})$ pour évoluer d'un état dynamique donné à un autre état dynamique donné différent de leurs valeurs $d\mathcal{E}_e$ et dQ_e en l'absence d'interaction magnétique entre $\mathcal{A}$ et

$\mathcal{B}$ de la quantité

$$d\mathcal{E}_{\mathcal{LH}} + dQ_{\mathcal{RH}} = d(E_{\mathcal{AB},H}) = -d(\vec{M}_{\mathcal{A}} \cdot \vec{H}_{\mathcal{B}}) ; \quad (1-25)$$

$-\vec{M}_{\mathcal{A}} \cdot \vec{H}_{\mathcal{B}}$ est aussi l'énergie d'interaction qu'auraient les masses magnétiques de $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ s'attirant suivant la loi de Coulomb, et $d(\vec{M}_{\mathcal{A}} \cdot \vec{H}_{\mathcal{B}})$ le travail fourni par les forces fictives qui s'exerceraient entre elles. $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ sont immobiles s'ils sont soumis à des forces et couples extérieurs supplémentaires opposés aux forces et couples magnétiques. Dans un déplacement de $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ entre deux positions fixes, $d\mathcal{E}_{\mathcal{LH}}$ sera donc opposé au travail des forces magnétiques. L'énergie spectroscopique $E_{\mathcal{A}}$ contenant l'énergie d'interaction $-\vec{M}_{\mathcal{A}} \cdot \vec{H}_{\mathcal{B}}$ s'écrit :

$$dE_{\mathcal{A}} = d\mathcal{E}_{\mathcal{LA}} + dQ_{\mathcal{A}} + d\mathcal{E}_{\mathcal{LH}} ; \quad (1-26)$$

$d\mathcal{E}_{\mathcal{LA}}$ et $dQ_{\mathcal{A}}$ représentent le travail effectué contre les forces d'origine non magnétique s'exerçant sur $\mathcal{A}$ et la chaleur fournie à $\mathcal{A}$. Si, par rapport aux axes choisis, les $w_{\mathcal{L}}$ sont constants, $d\mathcal{E}_{\mathcal{LA}} = 0$. Ceci sera vrai par exemple pour un cristal magnétique indéformable rigidement lié à un support, par rapport à des axes liés au cristal. Si en outre l'ensemble $\mathcal{A}$ est à température uniforme, et s'il subit une transformation réversible, $dQ_{\mathcal{A}} = T dS_{\mathcal{A}}$.

La relation (1-26) s'écrit alors, en enlevant l'indice $\mathcal{A}$, $dE = d\mathcal{E}_{\mathcal{LH}} + T dS$. L'énergie libre spectroscopique $\mathcal{F}$ vérifie donc à $w_{\mathcal{L}}$ constants la relation

$$d\mathcal{F} = d\mathcal{E}_{\mathcal{LH}} - S dT . \quad (1-24 \text{ bis})$$

Des relations (1-24) et (1-24 bis) il résulte que le travail fourni contre les forces magnétiques est $d\mathcal{E}_{\text{MH}} = - \vec{M} d\vec{H}$. La mécanique rationnelle nous apprend d'autre part que dans un déplacement de l'ensemble $\mathcal{A}$ représenté par une translation $d\vec{r}$ et une rotation $d\vec{\theta}$, $d\mathcal{E}_{\text{MH}} = - \vec{F} \cdot d\vec{r} - \vec{C} \cdot d\vec{\theta}$, $\vec{F}$ et $\vec{C}$ étant la force et le couple magnétiques s'exerçant sur $\mathcal{A}$, lorsque le champ est fixe par rapport aux axes choisis, les forces s'exerçant sur $\mathcal{B}$ ne travaillant pas. Si $\mathcal{A}$ subit une translation, $d\vec{H}$ a une définition indépendante du système d'axes choisis, et l'on a $\vec{M} \cdot d\vec{H} = \vec{F} \cdot d\vec{r}$. On en déduit

$$\vec{F} = - \vec{\nabla}_{\vec{r}} [\mathcal{F}] = - \vec{M} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}}' [\vec{H}(\vec{r})],$$

$\vec{\nabla}_{\vec{r}}' [\vec{H}(\vec{r})]$ étant le tenseur transposé du gradient de $\vec{H}$, le gradient $\vec{\nabla}_{\vec{r}} [\vec{H}(\vec{r})]$ étant défini par $\vec{H}(\vec{r} + d\vec{r}) = \vec{H}(\vec{r}) + \vec{\nabla}_{\vec{r}} [\vec{H}(\vec{r})] \cdot d\vec{r}$.

Pour une rotation $d\vec{\theta}$ par rapport au champ magnétique, la rotation de $\vec{H}$ par rapport à $\mathcal{A}$ s'exprime en fonction de $d\vec{\theta}$ par $d\vec{H} = \vec{H} \wedge d\vec{\theta}$, et $\vec{C} \cdot d\vec{\theta} = \vec{M} \cdot (\vec{H} \wedge d\vec{\theta}) = (\vec{M} \wedge \vec{H}) \cdot d\vec{\theta}$, d'où $\vec{C} = \vec{M} \wedge \vec{H}$. Lorsque $\vec{\text{rot}} \vec{H} = 0$, le gradient de $\vec{H}$ est un tenseur symétrique, et on retrouve la force $\vec{F} = - \vec{M} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} [\vec{H}(\vec{r})]$ et le couple s'exerçant sur un dipôle de moment $\vec{M}$.

On utilise parfois l'énergie libre interne

$\mathcal{F}_0 = E_0 - TS = \mathcal{F} + \vec{M} \cdot \vec{H}$, E_0 étant l'énergie interne. Dans une transformation réversible, la variation de $\mathcal{F}_0$ est donnée par

$$d\mathcal{F}_0 = \vec{H} \cdot d\vec{M} - SdT. \quad (1-27)$$

Une substance magnétique qui possède de l'hystérésis n'est pas en équilibre thermodynamique. On ne peut pas calculer par la thermodynamique statistique le travail et la chaleur reçus par la substance, et la force et le couple magnétiques doivent être calculés directement.

C - FORCE ET COUPLE DUS AU CHAMP MAGNETIQUE

1 - Calcul de la force

On sait que la force s'exerçant sur une particule a est définie en mécanique quantique par l'expression

$\vec{f}_a = m_a \frac{d^2}{dt^2} \langle \vec{r}_a \rangle$, qui est l'équivalente de l'expression classique $\vec{f}_a = m_a \frac{d^2 \vec{r}_a}{dt^2}$; l'évolution dans le temps de $\langle \vec{r}_a \rangle$ étant donnée par l'hamiltonien, $\vec{f}_a$ dépend, comme l'hamiltonien, du champ électromagnétique.

La vitesse moyenne d'une particule a

$$\vec{v}_a = \frac{d}{dt} \langle \vec{r}_a \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\vec{r}_a, \mathcal{H}] \rangle = \frac{1}{m_a} \langle \vec{p}_a \rangle - \frac{e_a}{m_a c} \langle \vec{A}(\vec{r}_a) \rangle \quad (1-28)$$

où $[\vec{r}_a, \mathcal{H}]$ est le commutateur de $\vec{r}_a$ et de $\mathcal{H}$, est la valeur moyenne de l'opérateur vitesse

$$\vec{v}_a = \frac{1}{m_a} \left(\vec{p}_a - \frac{e_a}{c} \vec{A}(\vec{r}_a) \right). \quad (1-29)$$

La force s'exerçant sur la particule est

$$\vec{f}_a = m_a \vec{\gamma}_a = m_a \frac{d\vec{v}_a}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [m_a \vec{v}_a, \mathcal{H}] \rangle - \frac{e_a}{c} \langle \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \rangle. \quad (1-30)$$

Remarquant que $[\vec{A}, U] = 0$ et que $\vec{E} = - \text{grad } V - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$

on en déduit

$$\vec{f}_a = \frac{1}{i\hbar} \langle [\vec{p}_a, U] \rangle + e_a \langle \vec{E} \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [m_a \vec{v}_a, \mathcal{H} - U - \sum_a V(\vec{r}_a)] \rangle; \quad (1-31)$$

$\frac{1}{i\hbar} \langle [\vec{p}_a, U] \rangle = \vec{f}_{0a}$ est la force à laquelle serait soumise a en l'absence du champ électromagnétique; $e_a \langle \vec{E} \rangle$ est la force due au champ électrique; $\vec{f}_{aH} = \frac{1}{i\hbar} \langle [m_a \vec{v}_a, \mathcal{H} - U - \sum_a V(\vec{r}_a)] \rangle$ est la force due au champ magnétique. $\vec{f}_{aH}$ s'écrit :

$$\vec{f}_{aH} = \frac{m_a^2}{2i\hbar} \langle [\vec{v}_a, v_a^2] \rangle - \frac{g_{sa} e_a \hbar}{2m_a c} \times \frac{m_a}{i\hbar} \langle [\vec{v}_a, \vec{S}_a \cdot \vec{H}(\vec{r}_a)] \rangle. \quad (1-32)$$

Le commutateur de v_{ax} et v_{ay} vérifie la relation

$$[v_{ax}, v_{ay}] = -\frac{e_a}{c} [p_{ax}, A_y] - \frac{e_a}{c} [A_x, p_{ay}] = \frac{e_a}{m_a^2 c^2} i\hbar H_z \text{ et } \approx ([11] \text{ p. 494}) \quad (1-33)$$

$$\begin{aligned} \text{D'autre part, } [v_{ax}, v_{ay}^2] &= [v_{ax}, v_{ay}] v_{ay} + v_{ay} [v_{ax}, v_{ay}] \\ &= \frac{e_a}{m_a^2 c} i\hbar [H_z v_{ay} + v_{ay} H_z] \text{ et } \approx \end{aligned}$$

d'où

$$[v_{ax}, v_a^2] = \frac{e_a}{m_a^2 c} i\hbar [(H_z v_{ay} + v_{ay} H_z) - (H_y v_{az} + v_{az} H_y)].$$

$$\begin{aligned} \text{D'autre part, } [v_{ax}, \vec{S}_a \cdot \vec{H}(\vec{r}_a)] &= \frac{1}{m_a} \left\{ \delta_{ax} [p_{ax}, H_x] + \delta_{ay} [p_{ax}, H_y] + \delta_{az} [p_{ax}, H_z] \right\} \\ &= \frac{\hbar}{im_a} \left[\delta_x \frac{\partial H_x}{\partial x} + \delta_y \frac{\partial H_y}{\partial x} + \delta_z \frac{\partial H_z}{\partial x} \right]. \end{aligned}$$

La force $\vec{f}_a$ est donc donnée par l'expression générale

$$\vec{f}_a = \vec{f}_{0a} + e_a \langle \vec{E} \rangle + \frac{1}{2} \frac{e_a}{c} \langle \vec{v}_a \wedge \vec{H}(\vec{r}_a) - \vec{H}(\vec{r}_a) \wedge \vec{v}_a \rangle + \langle \vec{p}_{sa} \cdot \vec{\nabla}_r [\vec{H}(\vec{r}_a)] \rangle \quad (1-34)$$

$$\vec{p}_{sa} = \frac{e_a \hbar}{2m_a c} g_{sa} \vec{S}_a \quad \text{étant le moment magnétique de spin de } a.$$

L'ensemble $\mathcal{A}$ est soumis à la force $\vec{F}_\mathcal{A} = \sum_a \vec{f}_a$. La troisième partie de $\vec{f}_a$ est l'équivalent quantique de la force de Lorentz ([14] p. 137). Dans un champ extérieur statique, compte tenu de $\vec{\text{rot}} \vec{H} = 0$, $\langle \vec{v} \wedge \vec{H} \rangle = -\langle \vec{H} \wedge \vec{v} \rangle$,

et

$$\vec{f}_a = \vec{f}_{0a} + e_a \langle \vec{E} \rangle + \frac{e_a}{c} \langle \vec{v}_a \wedge \vec{H}(\vec{r}_a) \rangle + \langle \vec{p}_{sa} \cdot \vec{\nabla}_r [\vec{H}(\vec{r}_a)] \rangle \quad (1-35)$$

$\overline{\nabla}_{\vec{r}}(\vec{H})$ étant ici un tenseur symétrique, $\vec{f}_a$ s'écrit aussi

$$\vec{f}_a = \vec{f}_{0a} + e_a \langle \vec{E} \rangle + \frac{1}{c} \iiint \vec{r}_{0a}(\vec{r}_a) \wedge \vec{H}(\vec{r}_a) d^3 \vec{r}_a + \langle \vec{p}_{sa} \cdot \overline{\nabla}_{\vec{r}} [\vec{H}(\vec{r}_a)] \rangle. \quad (1-36)$$

Le troisième terme de $\vec{f}_a$ a la forme d'une force de Laplace. Lorsque $\vec{H}$ est uniforme,

$$\vec{F}_A = \sum_a \vec{f}_{0a} + (\sum_a e_a) \langle \vec{E} \rangle + \frac{1}{c} \sum_a e_a \langle \vec{v}_a \rangle \wedge \vec{H}. \quad (1-37)$$

Si l'ensemble A est dans un état stationnaire, $\langle \vec{v}_a \rangle = 0$;

s'il est parcouru par un courant électrique continu,

$\sum_a e_a \langle \vec{v}_a \rangle = 0$, la force due au champ magnétique est nulle.

Considérons maintenant le cas où $\vec{H}$ varie lentement sur l'ensemble A . Nous pouvons le développer en série au voisinage du point $\vec{r}_0$ de l'ensemble A :

$$\vec{H}(\vec{r}) = \vec{H}(\vec{r}_0) + \overline{\nabla}_{\vec{r}} [\vec{H}(\vec{r}_0)] (\vec{r} - \vec{r}_0) + \dots \quad (1-38)$$

Calculons $\vec{f}_a$ au premier ordre en $\vec{r} - \vec{r}_0$, en enlevant l'indice a , dans un champ extérieur statique. $\vec{A}$ pouvant être choisi du second ordre en $\vec{r} - \vec{r}_0$, la dépendance en $\vec{r}$ de $\vec{v}(\vec{r})$ peut être négligée. Le calcul est analogue au calcul classique ([7] p. 24). Compte tenu de $\overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} = 0$ et $\text{div} \vec{H} = 0$, on trouve que, au premier ordre en $\vec{r} - \vec{r}_0$, la composante suivant $O\vec{r}_0$

de l'expression $\frac{1}{2} \frac{e}{m} \overline{\nabla}_{\vec{r}} [\vec{H}(\vec{r}_0)] \cdot \vec{r} + [\vec{H}(\vec{r}) - \vec{H}(\vec{r}_0)] \wedge \vec{v}$ a pour valeur, en prenant $\vec{r}_0 = 0$,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \frac{\partial H_z(0)}{\partial x} (y v_y + z v_z) - \frac{1}{2} \frac{\partial H_z(0)}{\partial y} (z v_x + x v_z) \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial H_y(0)}{\partial z} (x v_y + y v_x) + \frac{\partial H_y(0)}{\partial x} (y v_z - x v_z) + \frac{\partial H_x(0)}{\partial x} (x v_y + y v_x). \end{aligned} \quad (1-39)$$

Nous avons montré plus haut que si la particule est dans un état stationnaire $\text{Re}\langle x v_x \rangle = \alpha = 0$ et $\text{Re}\langle x v_y + y v_x \rangle = \alpha = 0$, Re désignant la partie réelle. D'autre part, $\text{Im}\langle x v_x \rangle =$

$$-\frac{\hbar}{2im} + \frac{\hbar}{2im} \iiint \frac{\partial}{\partial x} (\psi^* x \psi) d^3\vec{r} = -\frac{\hbar}{2im}$$
, et $\text{Im}\langle x v_y + y v_x \rangle = \alpha = 0$,
 puisque $x v_y$, etc... sont des opérateurs hermitiques. Donc, lorsque la particule a est dans un état stationnaire,

$$\begin{aligned} \frac{e_a}{c} \langle \vec{v}_a \wedge [\vec{H}(\vec{r}_a) - \vec{H}(\vec{r}_0)] \rangle &= \frac{e_a}{c} \langle \vec{v}_a \wedge \vec{H}(\vec{r}_a) \rangle \\ &= \frac{e_a \hbar}{2m_a c} \langle \vec{l}_a \rangle \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} [\vec{H}(\vec{r}_0)] = \langle \vec{\mu}_{oa} \rangle \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} [\vec{H}(\vec{r}_0)] \end{aligned} \quad (1-40)$$

au premier ordre en $\vec{r} - \vec{r}_0$, la définition du moment magnétique orbital μ_{oa} étant indépendante de l'origine choisie. Nous retrouvons que la force s'exerçant sur $\mathcal{A}$ est la force s'exerçant sur un dipôle de moment $\vec{M}_A$:

$$\vec{F}_A = \sum_a \vec{f}_{oa} + \left(\sum_a e_a \right) \langle \vec{E} \rangle + M_A \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} [\vec{H}] \quad (1-41)$$

lorsque $\mathcal{A}$ est dans un état stationnaire (substance magnétique) ou parcouru par un courant électrique continu.

2 - Calcul du couple

Lorsqu'une substance magnétique ou un courant continu est dans un champ uniforme, la force magnétique est nulle. Nous pouvons calculer le couple exercé par le champ magnétique.

L'opérateur moment cinétique total d'une particule a étant $\hbar \vec{j}_a = \hbar (\vec{l}_a + \vec{s}_a)$, le moment des forces exercées sur a est

$$\vec{C}_a = \frac{d}{dt} \langle \hbar \vec{j}_a \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hbar \vec{j}_a, \mathcal{H}] \rangle. \quad (1-42)$$

L'hamiltonien de l'ensemble étant $\mathcal{H}_A = \mathcal{H}_{oa} - \vec{M}_A \cdot \vec{H}$,

$$\vec{C}_a = \vec{C}_{oa} - \frac{e_a \hbar}{2im_a c} [\vec{l}_a + \vec{s}_a, (\vec{l}_a + g_{sa} \vec{s}_a) \cdot \vec{H}], \quad (1-43)$$

$\vec{\mathcal{E}}_{oa} = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hbar \vec{j}_a, \mathcal{H}_0] \rangle$ étant le moment d'origine non magnétique. Compte tenu des relations de commutation des composantes de $\vec{\mathcal{L}}$ et $\vec{\mathcal{S}}$, on trouve

$$\vec{\mathcal{E}}_A = \sum_a \vec{\mathcal{E}}_{oa} + \vec{M}_A \wedge \vec{H}. \quad (1-44)$$

On reconnaît dans le deuxième terme le couple s'exerçant sur un dipôle $\vec{M}_A$. Le vecteur $\vec{M}_A = \sum_a \frac{e_a \hbar}{2m_a c} \langle \vec{\mathcal{L}}_a + g_{sa} \vec{\mathcal{S}}_a \rangle$ a donc bien toutes les propriétés du dipôle $\vec{M}_A = m_A \vec{d}$ formé par des masses magnétiques m_A et $-m_A$ à une distance d infiniment petite l'une de l'autre, au double point de vue du champ magnétique créé par A et de l'action exercée sur A par un champ magnétique extérieur.

3 - Travail de la force et du couple

Connaissant l'expression de la force et du couple magnétiques, nous pouvons calculer les expressions des fonctions thermodynamiques de substances magnétiques possédant ou non de l'hystérésis. Supposons que l'ensemble A soit placé dans un champ magnétique statique. Si l'ensemble A est un solide indéformable, il ne peut effectuer macroscopiquement que des déplacements d'ensemble. En supprimant les indices, dans une translation $d\vec{R}$, la force magnétique $\vec{F} = \vec{M} \cdot \vec{\nabla}_R [\vec{H}(\vec{r})]$ fournit le travail $d\mathcal{E} = \vec{F} \cdot d\vec{r} = \vec{M} \cdot d\vec{H}$. Dans une rotation $d\vec{\Theta}$,

$$d\mathcal{E} = (\vec{M} \wedge \vec{H}) \cdot d\vec{\Theta} = \vec{M} \cdot (\vec{H} \wedge d\vec{\Theta}) = \vec{M} \cdot d\vec{H} \quad (1-45)$$

par rapport à des axes liés à la substance. Par conséquent, on a $d\mathcal{E} = \vec{M} \cdot d\vec{H}$ pour un déplacement quelconque de A par rapport à des axes qui lui sont liés.

Nous avons montré que le travail et la chaleur fournis par l'extérieur à un ensemble (A, B) diffèrent de leurs valeurs en l'absence d'interactions magnétiques par

$$d\mathcal{E}_{eH} + dQ_{eH} = - d(\vec{M}_A \cdot \vec{H}_B), \quad (1-46)$$

et que $d\mathcal{E}_{eH}$ est opposé au travail des forces magnétiques.

Ce travail ne dépend que du déplacement relatif de A et B ; $d\mathcal{E}_{eH}$ est donc toujours égal à $-\vec{M}_A \cdot d\vec{H}_B$ ou $-\vec{M}_B \cdot d\vec{H}_A$ par rapport à des axes respectivement liés à A ou à B si A ou B sont des solides rigides, et dQ_{eH} à $-\vec{H}_B \cdot d\vec{M}_A$ ou $-\vec{H}_A \cdot d\vec{M}_B$ par rapport aux mêmes axes respectifs. dQ_{eH} correspond au travail fictif nécessaire pour déplacer les masses magnétiques par rapport au cristal ([6] p. 66). Donc lorsque A est un solide rigide, par rapport à des axes liés à A ,

$$dE_{AB} = d\mathcal{E}_e + dQ_{et} - \vec{M}_A \cdot d\vec{H}_B, \quad (1-47)$$

$d\mathcal{E}_e$ étant le travail fourni contre les forces d'origine non magnétique s'exerçant sur (A, B) , $dQ_{et} = dQ_e - \vec{H}_B \cdot d\vec{M}_A$ étant la chaleur totale fournie à (A, B) ; et, l'énergie spectroscopique E_A contenant l'énergie d'interaction $-\vec{M}_A \cdot \vec{H}_B$,

$$dE_A = d\mathcal{E}_{eA} + dQ_A - \vec{M}_A \cdot d\vec{H}_B \quad ([6] \text{ p. 67, } [8] \text{ p. 82}), \quad (1-48)$$

$d\mathcal{E}_{eA}$ et dQ_A étant le travail effectué contre les forces d'origine non magnétique s'exerçant sur A et la chaleur fournie à A . On a aussi

$$dE_{oA} = d\mathcal{E}_{eA} + dQ_A + \vec{H}_B \cdot d\vec{M}_A \quad ([6] \text{ p. 66, } [8] \text{ p. 82}). \quad (1-49)$$

Si A est en équilibre thermodynamique et n'est soumis qu'à

des forces d'origine magnétique, en supprimant l'indice $\mathcal{A}$,
 $dE = TdS - \vec{M} \cdot d\vec{H}$. Si $\mathcal{F} = E - TS$ est l'énergie libre, nous
 retrouvons $d\mathcal{F} = - \vec{M} \cdot d\vec{H} - SdT$ par rapport à des axes liés à $\mathcal{A}$.

D - QUELQUES PROPRIETES DES SUBSTANCES MAGNETIQUES

Le champ dipolaire $\vec{H}_2$ créé en un point d'un volume limité par une surface S_1 intérieure à une substance magnétique de surface S_2 par les atomes de cette substance extérieurs à S_1 peut être calculé à partir de la distribution fictive équivalente, lorsque la distance de ce point à S_1 est grande devant les distances interatomiques, et devant les dimensions d'un domaine lorsque la substance est divisée en domaines de Weiss : $\vec{M}_v$ désignant la densité volumique d'aimantation

$$\vec{H}_2 = \vec{H}_v + \vec{H}_{S_1} + \vec{H}_{S_2}, \quad \vec{H}_v \text{ étant le champ créé par les masses}$$

magnétiques fictives $\rho_m = - \operatorname{div} \vec{M}_v$ entre S_1 et S_2 , $\vec{H}_{S_1}$ et

$\vec{H}_{S_2}$ par les masses magnétiques $\sigma = \vec{M}_v \cdot \vec{n}$ sur S_1 et S_2 , $\vec{n}$

étant la normale extérieure à S_1 et S_2 . Lorsque le volume limité par S_1 est négligeable devant celui de la substance, la somme $\vec{H}_{S_2} + \vec{H}_v$ est appelée champ démagnétisant $\vec{H}_D$ et, si $\vec{H}_e$

est le champ magnétique extérieur, $\vec{H}_i = \vec{H}_e + \vec{H}_D$ est par définition le champ macroscopique intérieur. Etant calculé à partir de la distribution fictive équivalente, il vérifie dans le

système cgs les relations $\operatorname{div} \vec{H}_i = - 4\pi \vec{M}_v$, $\operatorname{rot} \vec{H}_i = 0$.

$\vec{B} = \vec{H}_i + 4\pi \vec{M}_v$ est l'induction magnétique; $\operatorname{div} \vec{B} = 0$. Les

équations de Maxwell macroscopiques vérifiées par les champs créés par les courants électriques et les courants de polarisation se déduisent des équations de Maxwell microscopiques.

On retrouve donc bien dans tous les cas les équations de Maxwell macroscopiques à partir des équations de Maxwell microscopiques quantiques, comme c'est le cas à partir des équations de Maxwell microscopiques classiques [15]. Lorsque la substance est monodomaine, le champ dipolaire $\vec{H}_d$ créé sur un

atome a par les autres atomes de la substance peut être obtenu de la manière suivante : on calcule par sommation directe le champ dipolaire $\vec{H}_1$ des atomes intérieurs à une sphère S_1 centrée sur a grande devant les distances interatomiques, auquel on ajoute le champ dipolaire $\vec{H}_2$ des atomes extérieurs à S_1 calculé par la distribution fictive équivalente ([16] p. 9). Lorsque l'aimantation est uniforme, $\vec{H}_{S_1} = \frac{4\pi}{3} \vec{M}_v$, et un

atome est soumis au champ $\vec{H}_{at} = \vec{H}_e + \vec{H}_d = \vec{H}_e + \frac{4\pi}{3} \vec{M}_v + \vec{H}_1$.

Lorsque la substance est sphérique, $\vec{H}_{S_2} = \vec{H}_D = -\frac{4\pi}{3} \vec{M}_v$ et $\vec{H}_{at} = \vec{H}_e + \vec{H}_1$. Lorsqu'en outre les dipôles sont égaux et répartis sur un réseau hexagonal ou cubique $\vec{H}_1 = 0$, $\vec{H}_d = 0$ et $\vec{H}_{at} = \vec{H}_e$.

Lorsque l'anisotropie magnétique est faible, le terme d'interaction d'un atome avec le champ magnétique auquel il est soumis peut être considéré comme une perturbation par rapport à l'hamiltonien de l'ion libre. Dans l'hypothèse du champ moléculaire, l'énergie spectroscopique d'un atome est

$$E_{at} = E_{oat} - \vec{m}_{at} \cdot (\vec{H}_e + \vec{H}_d + \vec{H}_m). \quad (1-50)$$

L'énergie spectroscopique d'un élément de substance monodomaine est donc

$$E = cte - \vec{M} \cdot \vec{H}_{ee} - \frac{1}{2} \vec{M} \cdot (\vec{H}_{de} + \vec{H}_m), \quad (1-51)$$

$\vec{H}_{ee}$ étant le champ extérieur à l'élément et $\vec{H}_{de}$ le champ dipolaire des atomes de l'élément. Dans le modèle du champ moléculaire de Weiss $\vec{H}_m = \frac{\theta}{C} \vec{M}$ [17], θ étant la température de Curie paramagnétique et C la constante de Curie de la substance, donc, lorsque $\vec{H}_{de}$ peut être négligé,

$$E = cte - M H_{ee} + \frac{1}{2} \left(\frac{\theta}{C} \right) M^2. \quad (1-52)$$

Le travail fourni par l'extérieur est $d\mathcal{E} = - M dH_{ee}$, la

chaleur fournie en plus du fait de la nature magnétique de la substance est $dQ = -H_e dM + \frac{\theta}{C} M dM$. Pour un paramagnétique pur, $dQ = -H_e dM$. Lorsque la substance est divisée en domaines de Weiss, ceux-ci sont en première approximation soumis au champ $\vec{H}_i = \vec{H}_e + \vec{H}_D$, $\vec{H}_D$ étant proportionnel à $\vec{M}$ lorsque $\vec{M} // \vec{H}_e$: $\vec{H}_D = n\vec{M}$, et l'énergie d'interaction dipolaire magnétique entre domaines $E = -M H_e + \frac{1}{2} n M^2$ peut être considérée comme une perturbation. Un domaine étant de dimensions macroscopiques, l'entropie de retournement est négligeable et l'équilibre est obtenu en minimisant l'énergie. Lorsque $\vec{M}$ varie, l'extérieur fournit le travail $d\mathcal{E} = -M dH_e$ et la chaleur $dQ = -H_e dM + n M dM = H_i dM$. Pour se retourner, un domaine reçoit de l'énergie sous forme de chaleur, $d\mathcal{E} = -M dH_e = 0$.

E - ENERGIE D'ANISOTROPIE MAGNETOCRISTALLINE

A toute température, l'aimantation et l'énergie d'un monocristal magnétique dépendent de l'orientation du champ magnétique appliqué par rapport aux axes du cristal. L'anisotropie a été étudiée d'une façon assez systématique dans le domaine ordonné magnétiquement [18, 19]; elle a aussi été étudiée dans le domaine paramagnétique, mais les études dans ce domaine concernent surtout les substances purement paramagnétiques. Cependant, la définition même de l'énergie et des constantes d'anisotropie et ses relations avec l'hamiltonien du système n'apparaissent pas toujours de façon claire. Dans ce paragraphe, nous nous proposons de présenter d'une façon simple et ne prêtant à aucune ambiguïté les différentes définitions mathématiques générales de l'énergie d'anisotropie, dans le domaine ordonné et le domaine paramagnétique.

L'hamiltonien d'un monocristal divisé en domaines de Weiss est de la forme

$$\mathcal{H} = \sum_D \mathcal{H}_D + \sum_{DD'} \mathcal{H}_{DD'} + \mathcal{H}_{He}, \quad (1-53)$$

$\mathcal{H}_{DD'}$ représentant les interactions dipolaires entre atomes de domaines différents, et $\mathcal{H}_D$, hamiltonien des interactions entre atomes d'un même domaine, étant de la forme

$$\mathcal{H}_D = \sum_{a \in D} (\mathcal{H}_{oo} + V + \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{dD}). \quad (1-54)$$

$\mathcal{H}_{ex}$ est le terme d'échange, $\mathcal{H}_{dD}$ l'interaction dipolaire entre atomes du même domaine. Souvent, on peut considérer les autres termes de $\mathcal{H}$ comme des perturbations par rapport à $\sum_{a \in D} \mathcal{H}_1$, avec $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_{oo} + \mathcal{H}_{exi}$, $\mathcal{H}_{exi}$ étant la partie

isotrope d'un terme d'échange. La dégénérescence angulaire des niveaux de $\sum_{a \in D} \mathcal{H}_1$ est levée par les autres termes de

l'hamiltonien, qui imposent la direction de l'aimantation dans chaque domaine. A l'ordre zéro au calcul des perturbations, l'aimantation $\vec{M}_D$ d'un domaine est de longueur fixe et parallèle au champ moléculaire; $\langle \mathcal{H}_D \rangle$ varie avec la direction θ, φ de $\vec{M}_D$ comme $E_{anD} = \sum_{a \in D} \langle V + \mathcal{H}_{dD} + \mathcal{H}_{exa} \rangle$, $\mathcal{H}_{exa}$

étant la partie anisotrope du terme d'échange et la valeur moyenne E_{anD} étant prise sur l'état propre correspondant de $\mathcal{H}_1$. Il est donc naturel d'appeler $E_{an} = \sum_D E_{anD}$ énergie d'anisotropie interne du monocristal. L'énergie du monocristal s'écrit :

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = cHe + E_{an} - \vec{M} \cdot \vec{H}_e + \frac{1}{2} n M^2 \quad (1-55)$$

lorsque l'aimantation est macroscopiquement uniforme. $\sum_D V$ est l'anisotropie à un ion, $\sum_D \langle \mathcal{H}_{dD} \rangle$ l'anisotropie dipolaire et $\sum_D \langle \mathcal{H}_{exa} \rangle$ l'anisotropie de l'échange ou anisotropie pseudo-dipolaire.

Lorsque la température n'est pas nulle, on utilise souvent l'énergie libre d'anisotropie interne $\mathcal{F}_{0\text{ an}}$, somme sur le cristal des contributions apportées par les termes anisotropes à l'énergie libre interne $\mathcal{F}_{0D}$ des domaines.

$\mathcal{F}_{0D} = \mathcal{F}_D - \vec{M}_D \cdot \vec{H}_\lambda$, $\mathcal{F}_D$ étant l'énergie spectroscopique du domaine, et $\mathcal{F}_D = -kT \log Z_D$, Z_D étant la fonction de partition du domaine. Supposons que nous remplacions sur chaque atome la contribution V de l'environnement cristallin à l'hamiltonien par la contribution λV , λ étant un paramètre scalaire. Si $|i\lambda D\rangle$ est un état propre du domaine, et $E_{i\lambda D}$ le niveau d'énergie correspondant, on a la relation

$$\frac{\partial E_{i\lambda D}(\lambda)}{\partial \lambda} = \langle i\lambda D | \sum_{at \in D} V | i\lambda D \rangle = \sum_{at \in D} \langle i\lambda at | V | i\lambda at \rangle, \quad (1-56)$$

$|i\lambda at\rangle$ étant les états propres atomiques. En dérivant l'énergie libre on obtient donc

$$\frac{\partial \mathcal{F}_D(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\sum_i \langle i\lambda D | \sum_{at \in D} V | i\lambda D \rangle e^{-\frac{E_{i\lambda D}}{kT}}}{Z_D} \quad (1-57)$$

Ceci est l'expression de la valeur moyenne statistique de $\sum_{at \in D} V$, qui s'écrit aussi dans l'hypothèse du champ moléculaire

$$n_D \frac{\sum_i \langle i\lambda at | V | i\lambda at \rangle e^{-\frac{E_{i\lambda at}}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_{i\lambda at}}{kT}}} \quad (1-58)$$

où n_D est le nombre d'atomes du domaine, et où les $E_{i\lambda at}$ sont les niveaux d'énergie spectroscopiques atomiques. Lorsque l'anisotropie peut être considérée comme une perturbation, on peut remplacer $E_{i\lambda at}$ par l'énergie non perturbée $E_{i0\lambda at}$ et les $|i\lambda at\rangle$ par les niveaux non perturbés $|i0 at\rangle$; $|\vec{M}_D|$ étant de longueur fixe et parallèle au champ moléculaire, en première approximation les contributions à $\mathcal{F}_{0D}$ de l'échange et de l'interaction dipolaire entre atomes du domaine sont constantes, et $\mathcal{F}_{0\text{ an}} - \mathcal{F}_{0D}$ est une constante, indépendante

de M_D et de H_e , que l'on peut choisir nulle. Lorsque l'anisotropie à un ion est prédominante, on aura donc, en faisant $\lambda = 1$,

$$\mathcal{F}_{oan} = \mathcal{F}_{oD} = \frac{\partial \mathcal{F}_D}{\partial \lambda} = \langle \bar{V} \rangle = n_D \frac{\sum_i \langle i_{oat} | V | i_{oat} \rangle e^{-\frac{E_{ioat}}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_{ioat}}{kT}}} \quad (1-59)$$

Lorsque J est bon nombre quantique, ou pour un état S ,

$$\mathcal{F}_{oan} = \mathcal{F}_D = n_D \frac{\sum_{M_J} \langle M_J | V | M_J \rangle e^{-\frac{g_J \mu_B M_J |\vec{H}_m + \vec{H}_{at}|}{kT}}}{\sum_{M_J} e^{-\frac{g_J \mu_B M_J |\vec{H}_m + \vec{H}_{at}|}{kT}}} \quad (1-60)$$

$|M_J\rangle$ étant les états propres de la projection de $\vec{J}$ sur $\vec{H}_m + \vec{H}_{at}$. L'entropie de retournement des domaines étant négligeable, l'énergie libre du cristal est, lorsque l'anisotropie est faible,

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_{oan} - \vec{M} \cdot \vec{H}_e + \frac{1}{2} n M^2 \quad [20] \quad (1-61)$$

En l'absence d'hystérésis, à température fixe, comme $d\mathcal{F} = -\vec{M} \cdot d\vec{H}_e$, on a $d\mathcal{F}_{oan} = \vec{H}_e \cdot d\vec{M}$ en accord avec la définition de $\mathcal{F}_{oan}$. Le travail qui doit être fourni contre la force et le couple magnétiques pour faire tourner le cristal dans un champ fixe étant égal à la variation de $\mathcal{F}$ à température fixe, on appelle énergie d'anisotropie magnétocristalline $\mathcal{F}_{an}$ la variation de $\mathcal{F}$ avec l'orientation d'un cristal par rapport à un champ fixe [21, 18].

Lorsque le monocristal ne possède pas de domaines, l'hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum (\mathcal{H}_{oo} + V + \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_d) + \mathcal{H}_{He} \quad (1-62)$$

$\mathcal{H}_d$ représentant les interactions dipolaires. L'anisotropie dipolaire provient de la symétrie du cristal, mais aussi de

sa forme. Limitons-nous à un cristal sphérique, pour lequel $\vec{H}_d$ se réduit au champ $\vec{H}_1$ des atomes voisins. La contribution $\mathcal{F}_{o\ an}$ à l'énergie spectroscopique $\mathcal{F}$ du monocristal due à $\sum (V + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_{exa})$ sera encore égale à la moyenne statistique $\langle \bar{V} \rangle$ de V , étendue ici à tout le cristal, sur les niveaux non perturbés de $\mathcal{H}_{ex}$, lorsque $\mathcal{H}_{exa}$ et l'anisotropie de $\mathcal{H}_d$ sont négligeables. $\langle \mathcal{H}_{He} \rangle = - \vec{M} \cdot \vec{H}_e$. L'aimantation $\vec{M}$ est obtenue en minimisant

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_{o\ an} - \vec{M} \cdot \vec{H}_e + cte. \quad (1-63)$$

A l'équilibre, à partir de $d\mathcal{F} = - \vec{M} \cdot d\vec{H}_e$ on déduit $d\mathcal{F}_{o\ an} = \vec{H}_e \cdot d\vec{M}$. On remarque que $\mathcal{F}_{o\ an}$ est égal à l'énergie libre interne $\mathcal{F}_o$ du cristal. En champ fort, $\vec{M} // \vec{H}_e$ et $\mathcal{F}_{o\ an} = \mathcal{F}_{an}$.

Lorsque $\mathcal{H}_{He}$ et V (cas des terres rares) ne peuvent pas être considérés comme des perturbations, l'aimantation est anisotrope. Il peut être alors plus commode de calculer l'anisotropie de l'aimantation, et de calculer ensuite $\mathcal{F}$ par $d\mathcal{F} = \vec{M} \cdot d\vec{H}_e$. Par exemple, si J ou S est bon nombre quantique, $\vec{M}$ est calculé à partir des niveaux de l'hamiltonien, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{oo} + V - g_J \mu_B J \cdot (\vec{H}_e + \vec{H}_d + \vec{H}_m)$. Le calcul est relativement aisé au-dessus du point d'ordre ([2] et chapitre II), beaucoup plus difficile à basse température.

Conclusion du Chapitre I

Nous constatons que toutes les relations qui sont à la base de la magnétostatique et de l'électromagnétisme classique se déduisent de l'expression du champ électromagnétique d'un ensemble quantique et de l'hamiltonien quantique dans un champ extérieur, et sont des justifications a posteriori de ces expressions.

L'expression du champ électromagnétique d'un courant électrique macroscopique se déduit immédiatement de celle du champ d'un ensemble quantique de particules, à laquelle elle ressemble formellement, et le calcul quantique de la force magnétique fait apparaître une expression s'écrivant comme la force de Lorentz, à laquelle elle s'identifie à une distance grande devant les dimensions des particules. Le calcul du champ créé par un système stationnaire en un point éloigné et de la force exercée par un champ extérieur dont la valeur varie peu sur l'étendue du système ressemble au calcul classique. Ce calcul, ainsi que celui du couple, fait apparaître qu'un ensemble de particules dans un état stationnaire, par exemple un solide magnétique ou diamagnétique parcouru ou non par des courants électriques continus, se comporte comme un ensemble de dipôles magnétiques, comme le postule la mécanique classique, que le système soit macroscopique ou quantique.

Les principaux intérêts de cette méthode de construction de la magnétostatique sont les suivants : elle est moins empirique et surtout conduit à des définitions mathématiques précises des différentes énergies et énergies libres; leurs relations avec les mesures expérimentales de force, de flux magnétique, c'est-à-dire de champ créé, de chaleur fournie, d'anisotropie magnétocristalline, et avec l'évolution d'un système apparaissent simplement. Ceci peut être utile pour relier correctement certaines grandeurs expérimentales avec les grandeurs atomiques. On déduit de l'hamiltonien en présence d'un champ magnétique les définitions de l'énergie interne E_0 et de l'énergie spectroscopique E , liée à l'évolution du système dans un champ statique. La thermodynamique statistique permet d'obtenir le travail et la chaleur reçus par un système en équilibre thermodynamique. Elle permet également de retrouver de façon indirecte la force et le couple magnétique, alors que dans le cas général le travail et la

chaleur fournis sont calculés à partir de la force et du couple. Enfin, l'anisotropie magnétique d'une substance mono- ou polydomaine, définie mathématiquement en fonction des états dynamiques, est reliée par l'intermédiaire de l'énergie libre à la force et au couple dus à l'anisotropie.

C H A P I T R E I I

ANISOTROPIE MAGNETIQUE AU-DESSUS DU POINT D'ORDRE ET

PARAMETRES D'ENVIRONNEMENT CRISTALLIN

Dans cette partie, nous étudions théoriquement l'anisotropie des monocristaux magnétiques au-dessus du point d'ordre. Nous considérons le cas où les seuls ions magnétiques sont des ions terres rares ou des ions Mn^{++} ou Fe^{+++} . Ces ions sont caractérisés par les propriétés suivantes. Le couplage spin-orbite est grand devant l'écart entre niveaux d'énergie de l'environnement cristallin (ions du groupe des terres rares) ou bien le moment orbital atomique est nul (Mn^{++} , Fe^{+++}) [22]. L'ion Gd^{+++} possède simultanément ces deux caractéristiques. L'écart entre le niveau J ou S du fondamental des terres rares et les niveaux excités étant très grand devant kT , sauf dans le cas de Sm^{+++} et Eu^{+++} , les seuls niveaux occupés aux températures usuelles sont les niveaux issus du multiplet fondamental J ou S de l'ion libre.

Les études antérieures de l'anisotropie dans le domaine paramagnétique se rapportent surtout à des substances purement paramagnétiques [23, 24, 25] ou bien au cas de substances dans lesquelles les interactions entre porteurs sont faibles [26, 27]. L'anisotropie paramagnétique au-dessus du point d'ordre se limite à des cas particuliers [28, 29], ou à l'étude de l'anisotropie de la température de Curie [30, 31, 32, 33]. Les calculs théoriques sont le plus souvent des applications de la théorie du paramagnétisme de Van Vleck [15], ou d'une expression établie par Schlapp et Penney [23].

Van Vleck a calculé la susceptibilité d'une substance paramagnétique en considérant le terme Zeeman comme une perturbation par rapport à l'hamiltonien y compris éventuellement le terme de champ cristallin. Dans la théorie de Van Vleck la susceptibilité paramagnétique d'un monocristal ne contenant qu'un seul type d'ion dans un seul site cristallin a pour expression, à la température T , lorsque le champ magnétique est appliqué selon un des axes de symétrie Ox du cristal

$$\chi_z = \frac{M_x}{H} = \frac{N}{Z^0} \left[\frac{\sum_n \langle n | \mu_x | n \rangle e^{-\frac{E_n^0}{kT}}}{kT} + 2 \sum_n \sum_{m \neq n}' \frac{|\langle n | \mu_x | m \rangle|^2}{E_m^0 - E_n^0} e^{-\frac{E_n^0}{kT}} \right]$$

$\vec{\mu}$ étant le moment magnétique de l'atome, E_n^0 et $|n\rangle$ la valeur propre et les vecteurs propres du même doublet de Kramer, Z^0 la fonction de partition de l'hamiltonien non perturbé [26]. Cette expression peut être généralisée au cas où les interactions d'échange entre les ions magnétiques sont faibles. Dans ce cas le terme d'échange peut être considéré lui aussi comme une perturbation par rapport au reste de l'hamiltonien; l'expression ci-dessus sera celle de $\frac{M_x}{H_m}$ dans l'approximation du champ moléculaire. L'expression de la susceptibilité est alors obtenue en remplaçant le champ moléculaire par sa valeur en fonction de l'aimantation et du champ magnétique appliqué. L'expression ci-dessus peut être utilisée à basse température, lorsque $e^{-\frac{E_0}{kT}}$ ne peut pas être développé en série. Mais elle ne peut pas être utilisée lorsque le terme d'échange est important (cas des terres rares métalliques par exemple). Elle est par ailleurs assez complexe, et les paramètres de champ cristallin ne peuvent être déduits de cette expression qu'à l'aide de calculs faits à l'ordinateur.

Lorsque l'anisotropie est négligeable, l'expression de Van Vleck se réduit à

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3kT} + N\bar{\alpha} \quad ([15] \text{ p. 226});$$

$\overline{\mu^2}$ désigne la moyenne statistique de μ^2 sur les niveaux dont la distance au fondamental est petite devant kT , $\bar{\alpha}$ la moyenne statistique de α , cette dernière quantité étant définie par

$$\alpha = 2 \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n | \mu_v | n' \rangle|^2}{E_{n'}^0 - E_n^0} - \frac{N e^2}{6m c^2} \sum \langle r^2 \rangle.$$

L'opérateur μ_v est la composante de $\vec{\mu}$ dans une direction quelconque, r la distance d'un électron au centre de l'atome. Le deuxième terme de α est le terme diamagnétique. Il est généralement petit devant le premier terme. L'indice n désigne l'ensemble des niveaux d'énergie petite devant kT , n' les niveaux excités d'énergie grande devant kT , $\mu_v(n, n')$ ne dépend pas de l'état n ou n' choisi et de la direction de μ_v . Dans le cas des terres rares, les niveaux n' sont les niveaux excités J' ; α est négligeable sauf pour Sm^{+++} et Eu^{+++} ([15] p. 243 et 249).

Schlapp et Penney ont établi une expression donnant les deux premiers termes du développement en puissances croissantes de $\frac{1}{T}$ de l'anisotropie de la susceptibilité des substances purement paramagnétiques, lorsque J ou S est un bon nombre quantique. Cette expression peut être facilement étendue au cas où les interactions entre moments magnétiques ne sont pas nulles.

Dans nos calculs, nous nous sommes inspirés de l'expression de Schlapp et Penney, que nous avons généralisée, et, surtout, que nous avons explicitée davantage, en utilisant la théorie des groupes. Kasuya et Elliott ont donné une expression de l'anisotropie de la température de Curie paramagnétique en accord avec nos calculs et avec ceux de Schlapp et Penney. Lines et Callen se sont intéressés à l'effet de l'anisotropie sur la température de transition ordre-désordre; ils ont étudié l'aimantation juste au-dessous du point d'ordre. Callen s'est limité au cas du spin $S = 1$.

A - EXPRESSION GENERALE DE L'AIMANTATION ET CONVERGENCE
AU-DESSUS DU POINT D'ORDRE DU DEVELOPPEMENT EN $\frac{1}{T}$ DE
L'AIMANTATION

A l'intérieur de la multiplicité J du fondamental de l'ion libre, dans l'hypothèse du champ moléculaire, l'hamiltonien d'un ion magnétique s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{00} + V - g_J \mu_B \vec{H}_{\text{eff}} \cdot \vec{J}. \quad (11-1)$$

$\mathcal{H}_{00}$ est l'hamiltonien de l'ion libre compte tenu de l'interaction spin-orbite, V la contribution de l'environnement cristallin, g_J le facteur de Landé, μ_B le magnéton de Bohr, $\vec{J}$ le moment cinétique total de l'ion; le champ effectif $\vec{H}_{\text{eff}}$ est la somme du champ magnétique $\vec{H}$ appliqué à l'atome et du champ moléculaire $\vec{H}_m$. Le moment magnétique de l'ion dans l'état $|i\rangle$ est $\vec{\mu}_i = g_J \mu_B \langle i | \vec{J} | i \rangle$.

Nous avons établi dans le chapitre I que lorsque l'état $|i\rangle$ est un état propre de l'hamiltonien correspondant à l'énergie W_i , le moment magnétique a aussi pour expression $\vec{\mu}_i = - \vec{\nabla}_{\vec{H}} [W_i(\vec{H}, \vec{H}_m)]$ par rapport à des axes liés au cristal. On montrerait de la même façon que par rapport à ces axes $\vec{\mu}_i = - \vec{\nabla}_{\vec{H}_{\text{eff}}} [W_i(\vec{H}_{\text{eff}})]$. A la température T, le moment magnétique $\vec{M}$ d'un sous-réseau de N ions magnétiques identiques soumis au même champ effectif $\vec{H}_{\text{eff}}$ est donc

$$\vec{M} = \frac{-N \sum_i \vec{\nabla}_{\vec{H}_{\text{eff}}} [W_i(\vec{H}_{\text{eff}})] \exp(-W_i/kT)}{\sum_i \exp(-W_i/kT)}. \quad (11-2)$$

$\vec{M}$ peut être développé en puissances croissantes de $\frac{1}{T}$. Dans le développement en série de $\exp(-\frac{W_i}{kT})$, le rapport du terme en $\frac{1}{T^p}$ au terme en $\frac{1}{T^{p-1}}$ est égal à $-\frac{1}{p} \frac{W_i}{kT}$. Nous adopterons

comme zéro d'énergie, l'énergie du niveau fondamental de l'ion libre. L'énergie moyenne dans l'état $|i\rangle$ s'écrit alors $W_i = \langle i|V|i\rangle - g_J \mu_B \vec{H}_{\text{eff}} \cdot \langle i|\vec{J}|i\rangle$. Le deuxième terme W_{i2} apparaît aussi en l'absence d'anisotropie; il est de l'ordre de grandeur de $g_J \mu_B H_{\text{eff}} J$. Dans le cas particulier d'un cristal isotrope à un seul sous-réseau, au-dessus du point d'ordre, le champ effectif est donné approximativement par

$H_{\text{eff}} = \frac{TH}{T-\theta}$, θ désignant la température de Curie paramagnétique. On en déduit

$$\frac{W_{i2}}{pkT} \approx \frac{g_J \mu_B J}{pk} \frac{H}{T-\theta} \approx 0,7 \cdot 10^{-4} \frac{g_J J}{p} \frac{H}{T-\theta} \quad (11-3)$$

dans le système cgs. L'ordre de grandeur donné par cette expression reste valable pour une substance anisotrope lorsque la température est suffisante pour que l'anisotropie de la susceptibilité soit au plus du même ordre que la susceptibilité elle-même. Pour les champs magnétiques usuels, $\frac{W_{i2}}{kT}$ devient donc inférieur à 1 à des températures peu supérieures à la température d'ordre, ce qui est en accord avec la faible variation expérimentale de la susceptibilité en fonction du champ magnétique au-dessus du point d'ordre. Le terme $W_{i1} = \langle i|V|i\rangle$ est du même ordre de grandeur que la première constante d'anisotropie V_2^0 au zéro absolu. Dans le cas du dysprosium, dont l'anisotropie est particulièrement forte, $V_2^0 = 17 \cdot 10^{-15}$ erg/atome [34], et $\frac{W_{i1}}{pkT} = \frac{100}{pT}$. La série $\exp(-\frac{W_i}{kT})$, ainsi que le développement en séries de $\vec{M}$, convergent donc rapidement, dans le domaine paramagnétique, pour les champs magnétiques usuels, dès que la température atteint une valeur suffisante pour que l'anisotropie relative de la susceptibilité soit inférieure à un.

B - EXPRESSION DE L'AIMANTATION D'UN SOUS-RESEAU MAGNETIQUE
D'UN CRISTAL A UN OU PLUSIEURS SOUS-RESEAUX

Nous allons tout d'abord déterminer l'expression de l'aimantation d'un sous-réseau magnétique du cristal en fonction du champ effectif auquel sont soumis les atomes du sous-réseau. Soit Oxyz un système d'axes orthonormés. Le développement de la composante M_x de $\vec{M}$ suivant Ox en puissances croissantes de $\frac{1}{T}$ s'écrit :

$$M_x = -N \left[\sum_i \frac{\partial W_i}{\partial H_{eff,x}} - \frac{1}{2kT} \sum_i \frac{\partial (W_i^2)}{\partial H_{eff,x}} + \frac{1}{6k^2T^2} \sum_i \frac{\partial (W_i^3)}{\partial H_{eff,x}} + O\left(\frac{1}{T^3}\right) \right] \\ \times \frac{1}{2J+1} \left[1 + \frac{1}{2J+1} \sum_i \frac{W_i}{kT} - \frac{1}{2J+1} \frac{\sum_i (W_i^2)}{2k^2T^2} + \frac{1}{(2J+1)^2} \frac{(\sum_i W_i)^2}{k^2T^2} + O\left(\frac{1}{T^3}\right) \right]. \quad (11-4)$$

La trace de $\mathcal{H}$ étant $\sum_i W_i = \text{Tr}(V)$, $\sum_i \frac{\partial W_i}{\partial H_{eff,x}} = 0$, et le développement de M_x s'écrit aussi

$$M_x = \frac{1}{T} \frac{N \sum_i \frac{\partial (W_i^2)}{\partial H_{eff,x}}}{2k(2J+1)} - \frac{1}{T^2} \frac{N \sum_i \frac{\partial (W_i^3)}{\partial H_{eff,x}}}{6k^2(2J+1)} \\ + \frac{1}{T^2} \frac{N(\sum_i W_i)(\sum_i \frac{\partial (W_i^2)}{\partial H_{eff,x}})}{2k^2(2J+1)^2} + O\left(\frac{1}{T^3}\right). \quad (11-5)$$

J_f étant la composante de J dans la direction de $\vec{H}_{eff}$, $\sum_i (W_i^2)$ a pour valeur $\sum_i (W_i^2) = \text{Tr}(\mathcal{H}^2)$

$$= \text{Tr}(V^2) - 2g_J \mu_B H_{eff} \text{Tr}(V J_f) + g_J^2 \mu_B^2 H_{eff}^2 \text{Tr}(J_f^2).$$

On remarque que $\text{Tr}(V J_f) = 0$, et

$$\sum_i \frac{\partial (W_i^2)}{\partial H_{\text{eff},x}} = \frac{2}{3} J(J+1)(2J+1) g_J^2 \mu_B^2 H_{\text{eff},x}.$$

Compte tenu de $\text{Tr}(V^2 J_f) = \text{Tr}(J_f^3) = 0$,

$$\sum_i (W_i^3) = \text{Tr}(V^3) + 3 g_J^2 \mu_B^2 H_{\text{eff}}^2 \text{Tr}(V J_f^2).$$

Soient J_v et $J_{v'}$ les composantes de $\vec{J}$ dans deux directions $\vec{v}$ et $\vec{v'}$ quelconques. Lorsque $\vec{v}$ et $\vec{v'}$ sont fixes par rapport au cristal, $\text{Tr}(V J_v J_{v'})$ est un scalaire indépendant des axes de coordonnées. On l'obtient en saturant les deux indices l et l' des neuf quantités $\text{Tr}[V(J_l J_{l'} + J_{l'} J_l)]$, (où l et l' désignent x, y ou z), par les cosinus directeurs de $\vec{v}$ et $\vec{v'}$. Ces neuf quantités sont donc les coordonnées d'un tenseur $\mathcal{E}_{VJ^2}$ à deux indices. $\mathcal{E}_{VJ^2}$ possède trois axes de symétrie perpendiculaires. Lorsque l'environnement cristallin des atomes du sous-réseau possède lui-même trois axes de symétrie perpendiculaires, ceux-ci se confondent avec les axes de symétrie de $\mathcal{E}_{VJ^2}$. Prenons pour système d'axes $Oxyz$ les axes de symétrie de $\mathcal{E}_{VJ^2}$. Dans ce système d'axes,

$$H_{\text{eff}}^2 \text{Tr}(V J_f^2) = H_{\text{eff},x}^2 \text{Tr}(V J_x^2) + H_{\text{eff},y}^2 \text{Tr}(V J_y^2) + H_{\text{eff},z}^2 \text{Tr}(V J_z^2)$$

$$\text{et } \sum_i \frac{\partial (W_i^3)}{\partial H_{\text{eff},x}} = 6 g_J^2 \mu_B^2 H_{\text{eff},x} \text{Tr}(V J_x^2).$$

On en déduit l'expression

$$M_x = \frac{CH_{\text{eff},x}}{T} \left\{ 1 - \frac{1}{kT} \left[\frac{3 \text{Tr}(V J_x^2)}{J(J+1)(2J+1)} - \frac{\text{Tr}(V)}{2J+1} \right] \right\} + O\left(\frac{1}{T^3}\right) \quad (11-6)$$

et les expressions correspondantes pour M_y et M_z ,

$$C = \frac{N g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k} \quad \text{étant la constante de Curie spectroscopique.}$$

M_x peut aussi s'écrire :

$$M_x = \frac{CH_{\text{eff},x}}{T} \left\{ 1 - \frac{1}{kT} \frac{\text{Tr}[VO_{2x}^0(\vec{J})]}{J(J+1)(2J+1)} \right\} + O\left(\frac{1}{T^3}\right) \quad (11-7)$$

avec $O_{2x}^0(\vec{J}) = 3 J_x^2 - J(J+1)$, les $O_{1v}^{m\alpha}(\vec{J})$ étant les équivalents opératoriels de Stevens [35] proportionnels, selon que α désigne c ou s, aux parties réelles ou imaginaires des équivalents opératoriels $y_{1v}^m(J)$ des harmoniques sphériques vecteurs propres de la composante l_v de l'opérateur moment cinétique $\vec{T}$ dans une direction $\vec{v}$ quelconque. Montrons que l'expression de M_x peut se simplifier. Soit $|NJM\rangle$ un vecteur propre de J_z correspondant à la valeur propre M issue de la multiplicité J . Lorsqu'on fait tourner $y_1^m(\vec{J})$ en laissant fixes les états dynamiques, les éléments de matrice

$\langle NJM' | y_1^m(\vec{J}) | NJM \rangle$ correspondant à une valeur donnée de l se transforment comme la représentation irréductible $\mathcal{D}_l$ du groupe des rotations. Les $y_1^m(\vec{J})$ n'ayant pas d'éléments de matrice entre états issus de multiplicités J différentes, la

trace de $y_{1_1}^{m_1}(\vec{J}) y_{1_2}^{m_2}(\vec{J})$ à l'intérieur de l'une de ces mul-

tiplicités se transforme comme le produit $\mathcal{D}_{1_1} \mathcal{D}_{1_2}$. Une trace étant un invariant, $\text{Tr}(y_{1_1}^{m_1}(\vec{J}) y_{1_2}^{m_2}(\vec{J}))$ sera nulle si $l_1 \neq l_2$, $\mathcal{D}_{1_1} \mathcal{D}_{1_2}$ ne contenant pas alors la représentation $\mathcal{D}_0$.

Dans une rotation de ω autour de Oz , $\text{Tr}(y_{1_1}^{m_1}(\vec{J}) y_{1_2}^{m_2}(\vec{J}))$ est multipliée par $e^{-i(m_1+m_2)\omega}$, elle sera donc nulle sauf

si $m_1 + m_2 = 0$. On en déduit que

$$\text{Tr} \left[O_{l_1}^{m_1 \alpha_1}(\vec{J}) O_{l_2}^{m_2 \alpha_2}(\vec{J}) \right] \propto \delta_{l_1 - l_2} \delta_{m_1 - m_2} \delta_{\alpha_1 - \alpha_2}. \quad (11-8)$$

Le développement de V en séries des $O_{lx}^{m\alpha}$ s'écrit :

$$V = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \sum_{\alpha} u_{lx}^{m\alpha} O_{lx}^{m\alpha}(\vec{J}). \quad (11-9)$$

Compte tenu de la relation (11-8) et de

$$\begin{aligned} \text{Tr} (J_x^4) &= \frac{1}{5} J(J+1)(2J+1) \left[J(J+1) - \frac{1}{3} \right], \\ \text{Tr} (V O_{2x}^0) &= u_{2x}^0 \text{Tr} [(O_2^0)^2] = \frac{1}{5} J(J+1)(2J+1)(2J-1)(2J+3) u_{2x}^0. \end{aligned} \quad (11-10)$$

Donc quelle que soit la symétrie du cristal, pour une direction quelconque du champ effectif, la composante de l'aimantation d'un sous-réseau dans la direction d'un axe de symétrie du sous-réseau ou au moins du tenseur ϵ_{VJ^2} est donnée en fonction de $\vec{H}_{\text{eff}}$ par l'expression

$$M_x = \frac{CH_{\text{eff},x}}{T} \left[1 - \frac{(2J-1)(2J+3)}{5kT} u_{2x}^0 \right] + O\left(\frac{1}{T^3}\right). \quad (11-11)$$

D'après le paragraphe 11, au-dessus du point d'ordre, dès que $\frac{(2J-1)(2J+3)}{5kT} u_{2x}^0 \approx 1$, $O\left(\frac{1}{T^3}\right)$ est négligeable, et M_x ne dépend de l'environnement cristallin que par u_{2x}^0 . A l'ordre suivant, lorsque le sous-réseau possède trois axes de symétrie perpendiculaires, on calcule d'une manière semblable la composante de l'aimantation suivant l'un d'entre eux; elle s'écrit

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{CH_{\text{eff},x}}{T} \left\{ 1 - \frac{(2J-1)(2J+3)}{5kT} u_{2x}^0 + \frac{1}{k^2 T^2} \left[\frac{2 \text{Tr} (V^2 J_x^2) + \text{Tr} (V J_x V J_x)}{2J(J+1)(2J+1)} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1+2J+2J^2}{30} g_J^2 \mu_B^2 H_{\text{eff}}^2 - \frac{1}{2} \frac{\text{Tr} (V^2)}{2J+1} \right] \right\} + O\left(\frac{1}{T^4}\right). \end{aligned}$$

On remarque que $\text{Tr} [V(0_{2x}^0 + 0_{2y}^0 + 0_{2z}^0)] = 0$.

Il en résulte la relation

$$u_{2x}^0 + u_{2y}^0 + u_{2z}^0 = 0 \quad (11-12)$$

entre les trois paramètres d'environnement cristallin dont dépend l'anisotropie au-dessus du point d'ordre. Lorsque le sous-réseau possède un axe de révolution, si nous le prenons comme axe Oz, la relation (11-12) devient

$$u_{2x}^0 = u_{2y}^0 = -\frac{u_{2z}^0}{2}. \quad (11-13)$$

Lorsque le cristal possède plusieurs types d'ions dans plusieurs sites cristallins, on obtiendra les expressions des aimantations de chacun des q sous-réseaux en fonction du champ magnétique en résolvant les q équations à q inconnues obtenues en remplaçant les champs effectifs par leurs valeurs. Nous calculons ainsi dans la 5e partie l'anisotropie de la susceptibilité de la magnétoplombite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ au-dessus du point d'ordre.

C - SUSCEPTIBILITE D'UN CRISTAL MAGNETIQUE NE POSSEDANT QU'UN SEUL TYPE D'ION DANS UN SEUL SITE CRISTALLIN

1 - Expression générale de la susceptibilité d'un monocristal

L'aimantation d'un monocristal est donnée implicitement en fonction du champ par l'expression (11-11). Si l'on néglige l'anisotropie de l'échange, la relation $\vec{H}_{\text{eff}} = n\vec{M} + \vec{H}$, n étant un coefficient de champ moléculaire, est ici vérifiée au-dessus du point d'ordre, quel que soit l'ordre magnétique dans le domaine ordonné. On en déduit que

L'inverse de la susceptibilité dans la direction Ox s'écrit :

$$\frac{1}{\chi_x} = \frac{T - \theta \left[1 - \frac{(2J-1)(2J+3)}{5kT} + O\left(\frac{1}{T}\right) \right]}{C \left[1 - \frac{(2J-1)(2J+3)}{5kT} + O\left(\frac{1}{T}\right) \right]}$$

En développant cette expression on obtient :

$$\frac{1}{\chi_x} = \frac{1}{C} \left[T - \theta + \frac{(2J-1)(2J+3)}{5k} \mu_{2x}^0 \right] + O\left(\frac{1}{T}\right) \quad (11-14a)$$

à l'ordre 0 en $\frac{1}{T}$, $\theta = nC$ étant la température de Curie paramagnétique du cristal en l'absence d'anisotropie. Lorsque l'anisotropie de l'échange n'est pas négligeable, le champ moléculaire peut être parfois écrit en première approximation $\vec{H}_m = \bar{n}\vec{M}$. Le cristal ne possédant qu'un seul type d'ion dans un seul site cristallin, le terme de Dzialochinsky est nul. Lorsque les axes de symétrie des deux tenseurs $\bar{n}$ et $\mathcal{C}_{VJ}^2$ coïncident,

$$\frac{1}{\chi_x} = \frac{1}{C} \left[T - n_x C + \frac{(2J-1)(2J+3)}{5k} \mu_{2x}^0 \right] + O\left(\frac{1}{T}\right) \quad (11-14b)$$

n_x étant la valeur propre de $\bar{n}$ correspondant à l'axe Ox. Le terme complémentaire est négligeable dès que l'anisotropie de la susceptibilité est du même ordre de grandeur que la susceptibilité elle-même, et les expressions (11-14) représentent avec une bonne approximation l'inverse de la susceptibilité dans la direction Ox. Lorsque le cristal possède trois axes de symétrie perpendiculaires, à l'ordre 1 en $\frac{1}{T}$, la composante de l'inverse de la susceptibilité suivant l'un d'entre eux s'écrit :

$$\frac{1}{\chi_x} = \frac{1}{C} \left\{ T - n_x C + \frac{(2J-1)(2J+3)}{5k} \mu_{2x}^0 + \frac{1}{k^2 T} \left[\frac{(2J-1)^2 (2J+3)^2}{25} (\mu_{2x}^0)^2 - \frac{2 \text{Tr}(V^2 J_x^2) + \text{Tr}(V J_x V J_x)}{2J(J+1)(2J+1)} + \frac{1+2J+2J^2}{30} g_J^2 \mu_B^2 H_{\text{eff}}^2 + \frac{\text{Tr}(V^2)}{2(2J+1)} \right] \right\} + O\left(\frac{1}{T}\right) \quad (11-15)$$

Nous avons calculé numériquement cette expression dans le cas du dysprosium en utilisant les u_{lz}^m déduits des données de Kasuya [33] : $u_{2z}^0 = 1,012 \cdot 10^{-16}$, $u_{4z}^0 = 5,82 \cdot 10^{-20}$, $u_{6z}^0 = 5,15 \cdot 10^{-22}$ et $u_{6z}^6 = 90,2 \cdot 10^{-22}$ en erg par atome, Oz étant l'axe parallèle à l'axe c . On obtient ainsi, en négligeant l'anisotropie de l'échange

$$\frac{1}{\chi_y} = \frac{1}{C} \left\{ T - 0,36,96 + \frac{1}{T} \left[750 + 3,4 \cdot 10^{-8} H_{eff}^2 \right] \right\} + O\left(\frac{1}{T^2}\right) \quad (11-16a)$$

$$\frac{1}{\chi_x} = \frac{1}{\chi_y} = \frac{1}{C} \left\{ T - 0,18,48 + \frac{1}{T} \left[670 + 3,4 \cdot 10^{-8} H_{eff}^2 \right] \right\} + O\left(\frac{1}{T^2}\right) \quad (11-16b)$$

dans le système cgs. On constate sur cet exemple que la contribution du terme en $\frac{1}{T}$ à l'anisotropie de la susceptibilité est négligeable; nous avons constaté sur le cas des terres rares (3e partie) que ce terme ne peut pas être observé expérimentalement; sa signification physique est d'ailleurs très restreinte, puisque notre calcul a été fait dans l'approximation du champ moléculaire.

Quelle que soit la symétrie du monocristal et la nature de l'ordre au-dessous du point d'ordre (ferro, antiferro ou héli magnétique par exemple), les inverses des susceptibilités dans les directions des axes de symétrie Oxyz du monocristal ou au moins du tenseur ϵ_{VJ^2} sont indépendants de l'intensité et de l'orientation du champ et ne dépendent de l'environnement cristallin que par deux des trois paramètres u_{2x}^0 , u_{2y}^0 , u_{2z}^0 puisque la somme de ces trois paramètres est nulle. Les inverses des susceptibilités dans ces trois directions sont représentées en fonction de la température avec une bonne approximation par trois droites parallèles de pente $\frac{1}{C}$ se

déduisant les unes des autres par des translations fonctions linéaires de ces paramètres et ne dépendant de l'échange que par sa partie anisotrope. Lorsque l'anisotropie de l'échange est négligeable, la mesure expérimentale de l'anisotropie de la susceptibilité au-dessus du point d'ordre permet donc de déterminer les valeurs de u_{2x}^0 , u_{2y}^0 , u_{2z}^0 , qui peuvent être comparées avec celles déduites de l'anisotropie à basse température ou de mesures spectroscopiques. La variation thermique de ces paramètres est donnée par la détermination expérimentale de l'angle faible que font entre elles les droites $\frac{1}{\chi}(T)$, ainsi que nous le verrons dans la troisième partie.

On peut définir trois températures de Curie paramagnétiques θ_{px} , θ_{py} , θ_{pz} .

$$\theta_{px} = n_x C - \frac{(2J - 1)(2J + 3)}{5k} u_{2x}^0 \quad (11-17)$$

lorsque l'anisotropie de l'échange est nulle ou lorsque les axes de symétrie des deux tenseurs $\bar{n}$ et $\mathcal{E}_{VJ^2}$ coïncident.

La susceptibilité dans la direction du champ est

$$\chi_H = \frac{\vec{M} \cdot \vec{H}}{H^2} = \alpha_H^2 \chi_x + \beta_H^2 \chi_y + \gamma_H^2 \chi_z \quad (11-18)$$

α_H , β_H et γ_H étant les cosinus directeurs du champ, χ_x , χ_y , et χ_z étant indépendants de la direction du champ au-dessus du point d'ordre, la susceptibilité du monocristal dans la direction du champ varie comme les carrés des cosinus directeurs du champ avec les axes de symétrie du cristal ou au moins du tenseur $\mathcal{E}_{VJ^2}$ quelle que soit la symétrie du cristal. Il en est de même de l'aimantation, qui diffère peu de sa projection selon la direction du champ magnétique. Nous pouvons remarquer (expression 11-15) que le terme dépendant du

champ effectif est très petit pour les champs magnétiques usuels; la variation angulaire de la susceptibilité dans la direction du champ comme les carrés des cosinus directeurs du champ est probablement une très bonne approximation.

La composante de la susceptibilité dans un plan perpendiculaire à $\vec{H}$ est

$$\chi_{\perp H} = \frac{|\vec{M} \wedge \vec{H}|}{H^2}; \text{ elle a pour valeur}$$

$$\chi_{\perp H} = \sqrt{\alpha_H^2 \beta_H^2 (\chi_x - \chi_y)^2 + \beta_H^2 \gamma_H^2 (\chi_y - \chi_z)^2 + \gamma_H^2 \alpha_H^2 (\chi_z - \chi_x)^2} \quad (11-19)$$

et la valeur absolue du couple $\vec{C}$ s'exerçant sur le monocristal est donnée par $|\vec{C}| = \chi_{\perp H} H^2$. Ici encore, on remarque que

χ_x , χ_y et χ_z étant indépendants de la direction du champ, la variation angulaire de $\chi_{\perp H}$ est donnée par sa variation explicite en α_H , β_H et γ_H .

La relation (11-18) peut s'écrire

$$\chi_H - \chi_{is} = \alpha_H^2 (\chi_x - \chi_{is}) + \beta_H^2 (\chi_y - \chi_{is}) + \gamma_H^2 (\chi_z - \chi_{is})$$

$\chi_{is} = \frac{C}{T-\theta}$ désignant la susceptibilité qu'aurait le monocristal en l'absence d'anisotropie. En présence d'anisotropie de l'échange θ peut s'écrire : $\theta = \frac{1}{3} (n_x + n_y + n_z) C$. Lorsque l'anisotropie de la susceptibilité est faible,

$$\frac{1}{\chi_{is}} - \frac{1}{\chi_x} \approx \frac{\chi_x - \chi_{is}}{\chi_{is}^2} \quad (11-20)$$

et l'inverse de la susceptibilité dans la direction du champ s'écrit

$$\frac{1}{\chi_H} = \frac{1}{C} \left[T - (n_x \alpha_H^2 + n_y \beta_H^2 + n_z \gamma_H^2) C + \frac{(2J-1)(2J+3)}{5k} (\mu_{2x}^0 \alpha_H^2 + \mu_{2y}^0 \beta_H^2 + \mu_{2z}^0 \gamma_H^2) \right] \quad (11-21)$$

L'inverse de la susceptibilité varie aussi comme les carrés des cosinus directeurs du champ. On obtient de la même façon la relation :

$$\frac{\chi_{\perp H}}{\chi_{is}} = \left\{ \alpha_H^2 \beta_H^2 \left[\frac{(2J-1)(2J+3)}{5kC} (u_{2x}^0 - u_{2y}^0) + (n_y - n_x) \right]^2 + \beta_H^2 \chi_H^2 \left[\frac{(2J-1)(2J+3)}{5kC} (u_{2y}^0 - u_{2x}^0) + (n_x - n_y) \right]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (11-22)$$

2 - Symétries particulières

Lorsque l'environnement cristallin des atomes magnétiques est de révolution autour d'un axe Oz, compte tenu de la relation (11-13), les inverses des susceptibilités dans la direction Oz est une direction Ox perpendiculaire à Oz sont données par les expressions

$$\frac{1}{\chi_{zy}} = \frac{1}{C} \left\{ T - n_z C + \frac{(2J-1)(2J+3)}{5k} u_{2z}^0 \right\} \quad (11-23a)$$

$$\frac{1}{\chi_x} = \frac{1}{C} \left\{ T - n_x C - \frac{(2J-1)(2J+3)}{10k} u_{2z}^0 \right\} \quad (11-23b)$$

On remarque que l'anisotropie de la susceptibilité ne dépend de l'environnement cristallin que par le paramètre u_{2z}^0 . Les susceptibilités parallèle et perpendiculaire au champ ont pour expressions :

$$\chi_H = (\chi_z - \chi_x) \cos^2 \theta_H + \chi_x \quad (11-24)$$

et

$$\chi_{\perp H} = |\sin \theta_H \cos \theta_H (\chi_z - \chi_x)| \quad (11-25)$$

θ_H étant l'angle du champ magnétique avec Oz. Lorsqu'en outre l'anisotropie relative de la susceptibilité est faible

$$\frac{1}{\chi_H} = \frac{1}{C} \left[\tau - \theta + \frac{3 \cos^2 \theta_H - 1}{10k} (2J-1)(2J+3) u_{20}^0 \right] \quad (11-26)$$

et

$$\frac{\chi_{\perp H}}{\chi_{is}^2} = \frac{3(2J-1)(2J+3)}{10kC} |u_{22}^0| |\sin \theta_H \cos \theta_H|. \quad (11-27)$$

Lorsque l'environnement des atomes du cristal est de symétrie cubique, $u_{2x}^0 = u_{2y}^0 = u_{2z}^0$. L'anisotropie de la susceptibilité est nulle à l'ordre 0, ainsi qu'à l'ordre 1. Elle doit donc être extrêmement faible.

3 - Susceptibilité d'un polycristal

Un polycristal étant un ensemble de monocristaux de directions quelconques, le champ magnétique peut avoir toutes les directions possibles par rapport à l'un d'entre eux, avec une égale probabilité. La susceptibilité du polycristal s'écrit donc :

$$\chi_{pol} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_H \int_0^{\frac{\pi}{2}} \chi_H(\theta_H, \varphi_H) \sin \theta_H d\theta_H \quad (11-28)$$

θ_H et φ_H désignant les angles polaires du champ magnétique. Compte tenu de (11-18), qui s'écrit aussi

$$\chi_H = \sin^2 \theta_H \cos^2 \varphi_H \chi_x + \sin^2 \theta_H \sin^2 \varphi_H \chi_y + \cos^2 \theta_H \chi_z,$$

on obtient la relation

$$\chi_{pol} = \frac{1}{3} (\chi_x + \chi_y + \chi_z). \quad (11-29)$$

Lorsque l'anisotropie relative de la susceptibilité est faible, compte tenu de (11-20),

$$\chi_{\text{pol}} \approx \chi_{\text{is}} = \frac{C}{T-\theta} \quad ; \quad (11-30)$$

l'anisotropie de l'environnement cristallin des atomes ne modifie pas la susceptibilité du polycristal, et la température de Curie paramagnétique est $\theta_{\text{pol}} = \theta = \frac{1}{3} (\theta_{\text{px}} + \theta_{\text{py}} + \theta_{\text{pz}})$. Cette relation est assez bien vérifiée par le dysprosium, malgré la valeur élevée de l'anisotropie [36].

D - ENERGIE LIBRE ET CONSTANTES D'ANISOTROPIE

Nous avons calculé l'aimantation au-dessus du point d'ordre par une méthode approchée, aussi est-il intéressant de vérifier que la valeur approchée ainsi obtenue possède bien les propriétés prévues par la thermodynamique. Nous avons vu dans la première partie que l'énergie libre vérifie la relation $d\mathcal{F} = - \vec{M} \cdot d\vec{H}$ par rapport à des axes liés au cristal. $\vec{M} \cdot d\vec{H}$ doit donc être une différentielle totale exacte, et on doit avoir $\text{rot}_{\vec{H}}(\vec{M}) = 0$; cette relation est bien vérifiée par la valeur approchée que nous avons obtenue. L'énergie libre a pour expression

$$\mathcal{F} = -\frac{1}{2} \chi_H H^2 = -\frac{1}{2} H^2 (\chi_x \alpha_H^2 + \chi_y \beta_H^2 + \chi_z \gamma_H^2) \quad (11-31)$$

quelle que soit la symétrie du cristal. Lorsque le champ magnétique $\vec{H}$ tourne de $d\vec{w}$ par rapport à des axes liés au cristal, l'énergie libre varie de $d\mathcal{F} = \vec{M} \wedge \vec{H} \cdot d\vec{w}$. Lorsque $\vec{H}$ tourne de $d\varphi_H$ dans le plan xOy , on a donc $|d\mathcal{F}| = \chi_{\perp H} H^2 d|\varphi_H|$.

Lorsque $\vec{H}$ est dans un des plans de symétrie du cristal ou au moins de $\mathcal{C}_{2v}$, les composantes de la susceptibilité parallèle et perpendiculaire au champ sont donc liées par la

relation :

$$\chi_{\perp H} = \frac{1}{2} \left| \frac{d\chi_H}{d\varphi_H} \right|. \quad (11-32)$$

Lorsque le cristal possède un axe de révolution,

$$\chi_{\perp H} = \frac{1}{2} \left| \frac{d\chi_H}{d\theta_H} \right|. \quad (11-33)$$

Ces relations sont bien vérifiées par les valeurs de χ_H et $\chi_{\perp H}$ que nous avons calculées.

La connaissance de $\mathcal{F}$ permet de calculer les constantes d'anisotropie. L'énergie libre peut s'écrire aussi

$$\begin{aligned} \mathcal{F} = -\frac{1}{2} H^2 & \left[\frac{1}{3} (\chi_x + \chi_y + \chi_z) + \left(\chi_z - \frac{\chi_x + \chi_y}{2} \right) \left(\cos^2 \theta_H - \frac{1}{3} \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} (\chi_x - \chi_y) \sin^2 \theta_H \cos 2\varphi_H \right]. \end{aligned} \quad (11-34)$$

Les quantités $\cos^2 \theta_H - \frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2} \sin^2 \theta_H \cos 2\varphi_H$ sont proportionnelles à Y_2^0 et $Y_2^2 + Y_2^{-2}$, les Y_l^m étant les harmoniques sphériques. Donc seules les constantes d'anisotropie d'ordre deux ne sont pas négligeables, et elles s'expriment en fonction de l'anisotropie de la susceptibilité par les relations :

$$K_2^0 = -\frac{1}{2} \left(\chi_z - \frac{\chi_x + \chi_y}{2} \right) H^2 \quad (11-35a)$$

$$K_2^2 = -\frac{1}{2} (\chi_x - \chi_y) H^2. \quad (11-35b)$$

Lorsque le cristal possède un axe de révolution,

$$K_2^0 = -\frac{1}{2} (\chi_z - \chi_x) H^2 = \mathcal{F}_z - \mathcal{F}_x \quad (11-36a)$$

et

$$K_2^2 = 0 \quad (11-36b)$$

$\mathcal{F}_z$ et $\mathcal{F}_x$ désignant les valeurs de $\mathcal{F}$ lorsque $\vec{H}$ est parallèle respectivement à Oz et à Ox. La relation thermodynamique (11-36a) peut être facilement vérifiée sur le gadolinium, dont on a mesuré la constante d'anisotropie [37] et l'anisotropie de la susceptibilité (chapitre III). Lorsque l'anisotropie relative de la susceptibilité est faible,

$$K_2^0 = \left[\frac{(2J - 1)(2J + 3)}{10kC} (u_{2z}^0 - \frac{u_{2x}^0 + u_{2y}^0}{2}) + \frac{1}{2} \left(\frac{n_x + n_y}{2} - n_z \right) \right] M_{is}^2 \quad (11-37a)$$

$$\text{et} \quad K_2^2 = \left[\frac{(2J - 1)(2J + 3)}{10kC} (u_{2x}^0 - u_{2y}^0) + \frac{1}{2} (n_y - n_x) \right] M_{is}^2 \quad (11-37b)$$

M_{is} étant l'aimantation qu'aurait le monocristal en l'absence d'anisotropie. Les constantes d'anisotropie d'ordre deux sont proportionnelles à M^2 , conformément à ce que prévoit la théorie générale des constantes d'anisotropie [19].

C H A P I T R E I I I

ANISOTROPIE DE LA SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE DES MONOCRISTAUX DE TERRES RARES : Gd, Tb, Dy, Ho et Er

Les terres rares métalliques : Gd, Tb, Dy, Ho et Er possèdent la même structure cristalline, du type hexagonal compact. Les couches externes atomiques 5s et 5p sont pleines et restent localisées; les électrons 5d et 6s forment un nuage électronique au milieu duquel sont régulièrement disposés les ions terres rares positifs trivalents. Comme la couche interne 4f est incomplète, le moment magnétique du métal résulte essentiellement de la combinaison des moments orbitaux et de spin des électrons 4f. Le couplage entre les moments magnétiques atomiques peut être attribué à des interactions d'échange à longue distance, via les électrons de conduction. La distribution des charges électriques donne lieu à un champ électrique cristallin qui contribue de manière importante aux propriétés magnétiques de ces matériaux. On leur attribue généralement l'origine de l'anisotropie magnétocristalline. La possibilité récente d'obtenir d'une part les monocristaux avec des dimensions et une pureté suffisante et d'autre part les champs magnétiques intenses nécessaires pour leur saturation a conduit à des progrès notables dans la description de leur comportement dans le domaine des températures où elles sont magnétiquement ordonnées.

L'anisotropie des terres rares à basse température a été étudiée notamment par J.J. Rhyne et A.E. Clark [38] et J.L. Féron [34,39]. L'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique des terres rares n'avait été l'objet jusqu'à présent que d'études expérimentales insuffisamment précises et incomplètes. Elles se limitaient à l'étude de la susceptibilité pour un champ appliqué ou bien selon l'axe c ou bien suivant une direction quelconque dans le plan de base [36,40,41,42]; et elles n'avaient pas été interprétées théoriquement. D'ailleurs la précision de ces mesures n'était pas suffisante pour que leur interprétation apporte davantage d'information sur les paramètres de champ cristallin que la connaissance de l'anisotropie de la température de Curie paramagnétique; cette dernière avait été interprétée par Kasuya.

Aussi, R. Aléonard a effectué des mesures de susceptibilité paramagnétique sur les monocristaux de terres rares avec une nouvelle balance de translation du type Foëx et Forrer permettant de mesurer la susceptibilité dans une direction quelconque par rapport aux axes du cristal et connue à 1° d'angle près. Les mesures ont été faites entre 6°C et 95°C . Les susceptibilités sont mesurées à mieux d'un pour cent près, et la température de l'échantillon est réglée à mieux de $1/10^{\text{e}}$ de degré. Nous comparons dans ce cas particulier des terres rares les variations théoriques de la susceptibilité avec la température et la direction du champ avec les résultats des mesures effectuées par R. Aléonard, et nous étudions la variation thermique du paramètre de champ cristallin u_2^0 .

A - VARIATION DE LA SUSCEPTIBILITE AVEC LA TEMPERATURE ET LA DIRECTION DU CHAMP

L'axe c des monocristaux de terres rares est d'ordre 6. Il en résulte que la susceptibilité dans le plan de base ne peut pas varier proportionnellement au carré des cosinus

directeurs du champ magnétique. A l'ordre le plus bas on ne doit donc pas observer d'anisotropie de la susceptibilité dans ce plan; l'axe c peut être assimilé à un axe de révolution. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement. Lorsque le champ magnétique est appliqué suivant l'axe c ou dans le plan de base les susceptibilités sont données théoriquement par les expressions (II-23a) et (II-23b). On a choisi comme axe Oz une direction parallèle à l'axe c , Ox est un axe perpendiculaire à Oz. La variation angulaire de la susceptibilité est donnée théoriquement par l'expression (II-24). La variation angulaire expérimentale de la susceptibilité dans le plan contenant l'axe c a été analysée en série de Fourier; nous avons utilisé un programme établi par G. Aubert pour l'ordinateur I.B.M. Nous avons constaté que les termes autres que le terme constant et le terme harmonique de périodicité 180° sont parfaitement négligeables et varient de façon purement aléatoire. La valeur expérimentale de la susceptibilité varie donc bien comme le carré du cosinus du champ magnétique avec l'axe c .

1 - Terbium, dysprosium, holmium et erbium

Nous avons reporté, figures 1 à 4, les résultats expérimentaux obtenus par R. Aléonard pour un champ magnétique appliqué parallèlement ou perpendiculairement à l'axe c . La susceptibilité est donnée en unités cgs par atome gramme. L'axe c est de difficile aimantation pour Tb, Dy, Ho, mais axe de facile aimantation pour Er. Conformément à la théorie, on note une variation thermique linéaire de $\frac{1}{\chi_{//}}$ (T) et $\frac{1}{\chi_{\perp}}$ (T) dans l'intervalle de températures étudié, de 280°K à 360°K . Les droites tracées en trait plein, figures 1 à 4, ont été obtenues par la méthode des moindres carrés à partir de la somme du terme constant et du terme en $\cos^2 \theta_H$ du développement de la susceptibilité en série de Fourier. Elles ont été analysées sous forme d'une "température de Curie" et d'une

"constante de Curie" paramagnétiques dont les valeurs sont données tableau I. Cette façon de procéder est commode afin de décrire les résultats expérimentaux, bien que ces grandeurs aient une signification physique restreinte. Les deux droites $\frac{1}{\chi_{//}}(T)$ et $\frac{1}{\chi_{\perp}}(T)$ ont une pente voisine de l'inverse de la constante de Curie spectroscopique; elles font entre elles un angle très faible, que nous interprèterons dans le prochain paragraphe. La différence $\left| \frac{1}{\chi_{//}} - \frac{1}{\chi_{\perp}} \right|$ décroît lentement lorsque la température croît; $\frac{1}{\chi_{//}} - \frac{1}{\chi_{\perp}}$ est de la forme $\frac{1}{\chi_{//}} - \frac{1}{\chi_{\perp}} = A + BT$. Les valeurs de A et B sont données tableau II. On constate que les variations expérimentales de la susceptibilité avec la direction du champ et la température sont en tout point conformes à la théorie.

2 - Gadolinium

L'anisotropie paramagnétique du gadolinium, qui est dans un état S, est beaucoup plus petite que celle des autres terres rares. L'axe c est axe de facile aimantation. L'intervalle de température où les mesures ont été faites étant trop proche du point de Curie, la variation thermique des inverses des susceptibilités lorsque le champ est parallèle ou perpendiculaire à l'axe c présente une courbure bien visible (figure 5). L'écart entre les deux courbes décroît de 0,7°K vers 300°K au voisinage de la température de Curie paramagnétique de 0,4°K à 360°K. La variation angulaire de la susceptibilité est connue avec une moins bonne précision que celle des autres terres rares, mais semble bien varier comme le carré du cosinus du champ avec l'axe c . L'accord entre les variations théoriques et expérimentales de la susceptibilité est moins bon que pour les autres terres rares, mais ceci provient probablement de l'approximation du champ moléculaire, insuffisante dans l'intervalle de températures étudié.

T A B L E A U I

Elément	$\theta_{P,\perp}$ °K	$\theta_{P,\parallel}$ °K	$\theta_{P,\parallel}$ - $\theta_{P,\perp}$ °K	$C_{\parallel}$ at.g.	$C_{\perp}$ at.g.	$C_{\text{spect.}}$ at.g.
Tb	236 (239 ^a)	181 (195 ^a)	- 55	12,6	12,3	11,8
Dy	167 (169 ^b)	109 (121 ^b)	- 58	14,85	14,4	14,2
Ho	91,5 (88 ^c)	75 (73 ^c)	- 16,5	15,2	15,1	14,1
Er	33 (32,5 ^d)	63 (61,7 ^d)	+ 30	12,4	12,6	11,5

a - voir ref. [40]

b - voir ref. [36]

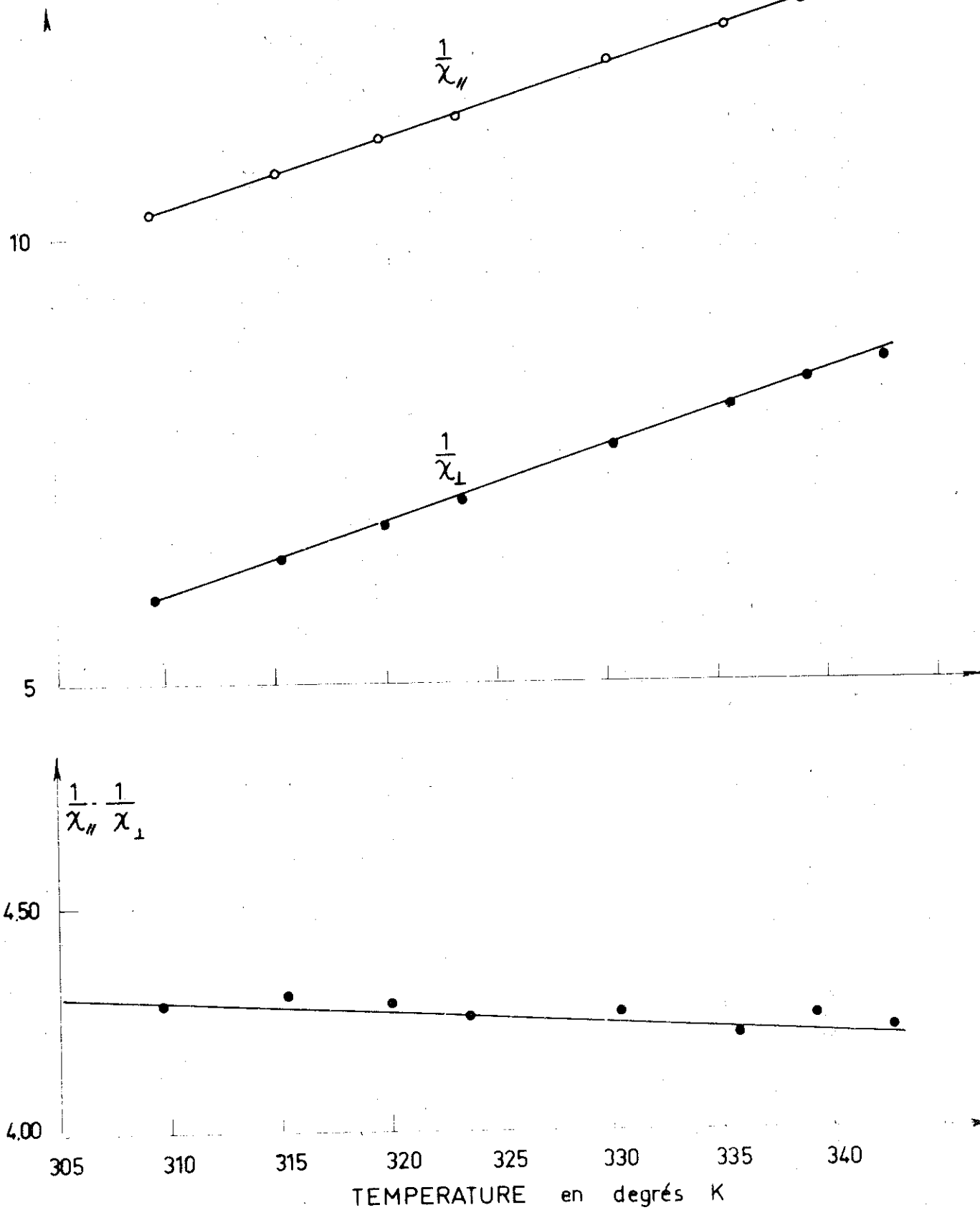
c - voir ref. [41]

d - voir ref. [42]

T A B L E A U II

Elément	A(exper.)	$B \times 10^3$ (exper.)	$B \times 10^3$ (théor.)
Gd	0,120	- 0,21	
Tb	4,88	- 1,9	- 0,42
Dy	4,31	- 2,6	- 1,3
Ho	1,12	- 0,25	- 0,24
Er	- 2,45	1,2	1,2

TERBIUM



Eig 1

DYSPROSIUM

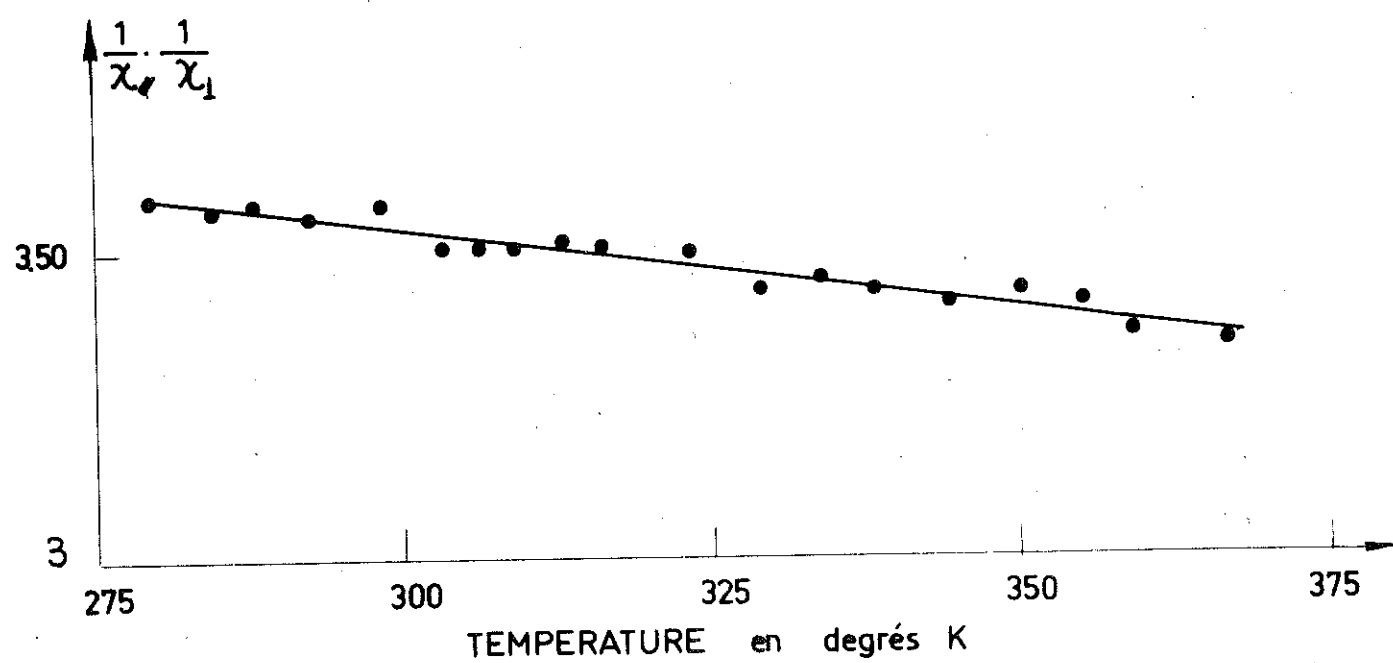
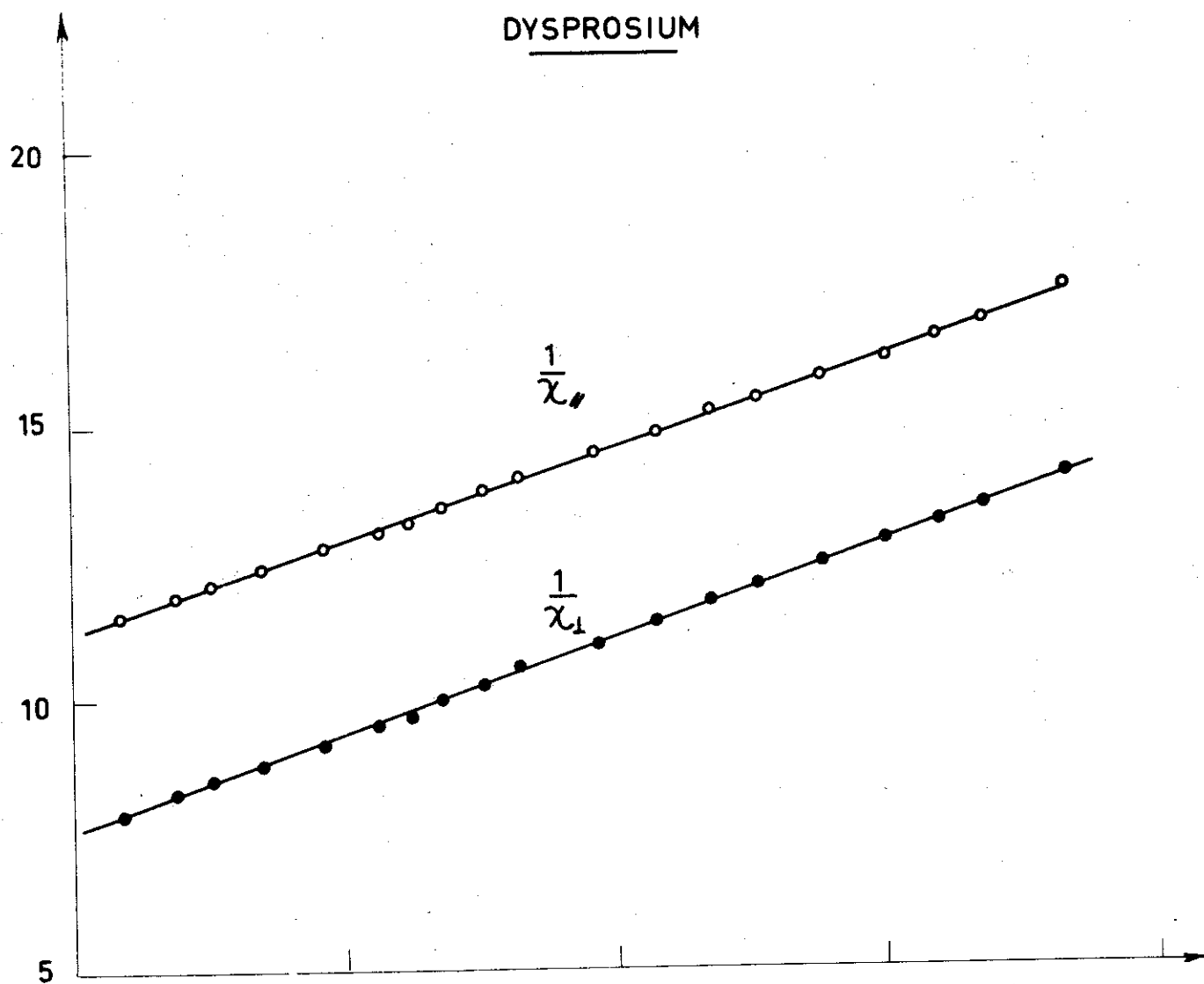
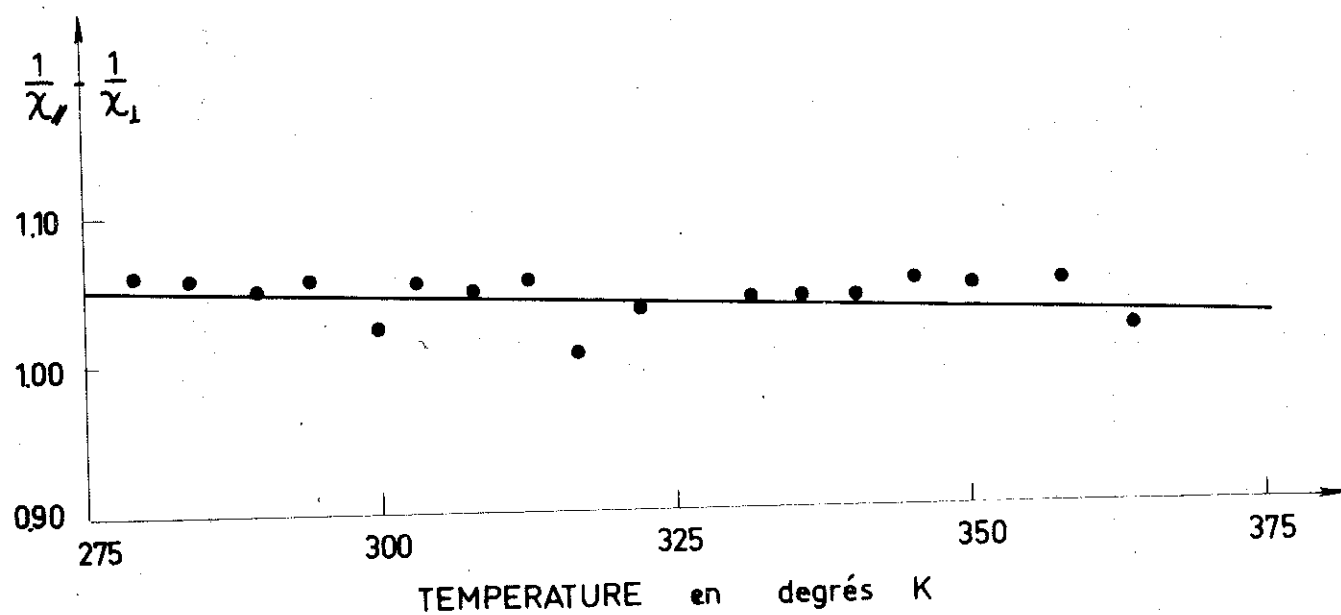
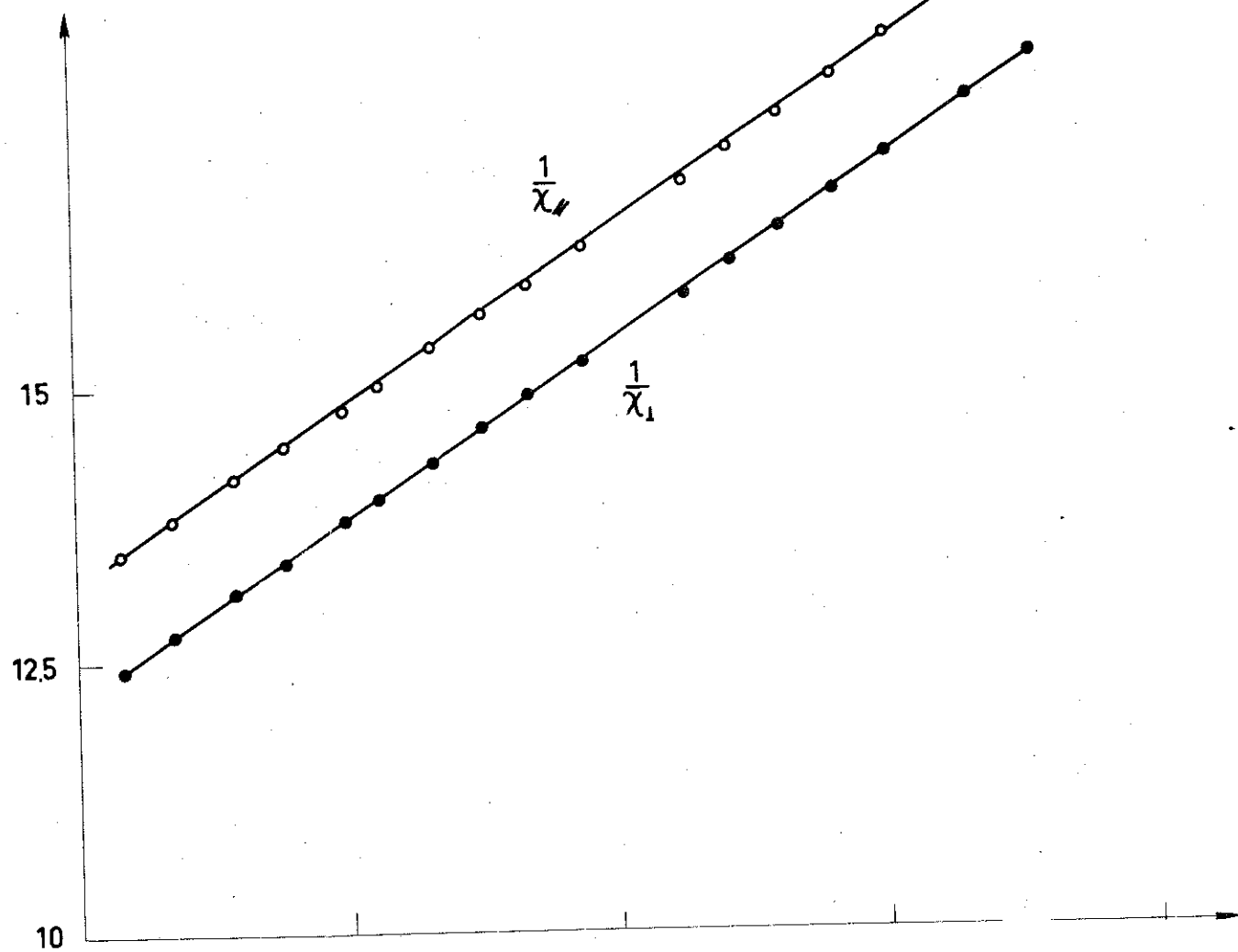
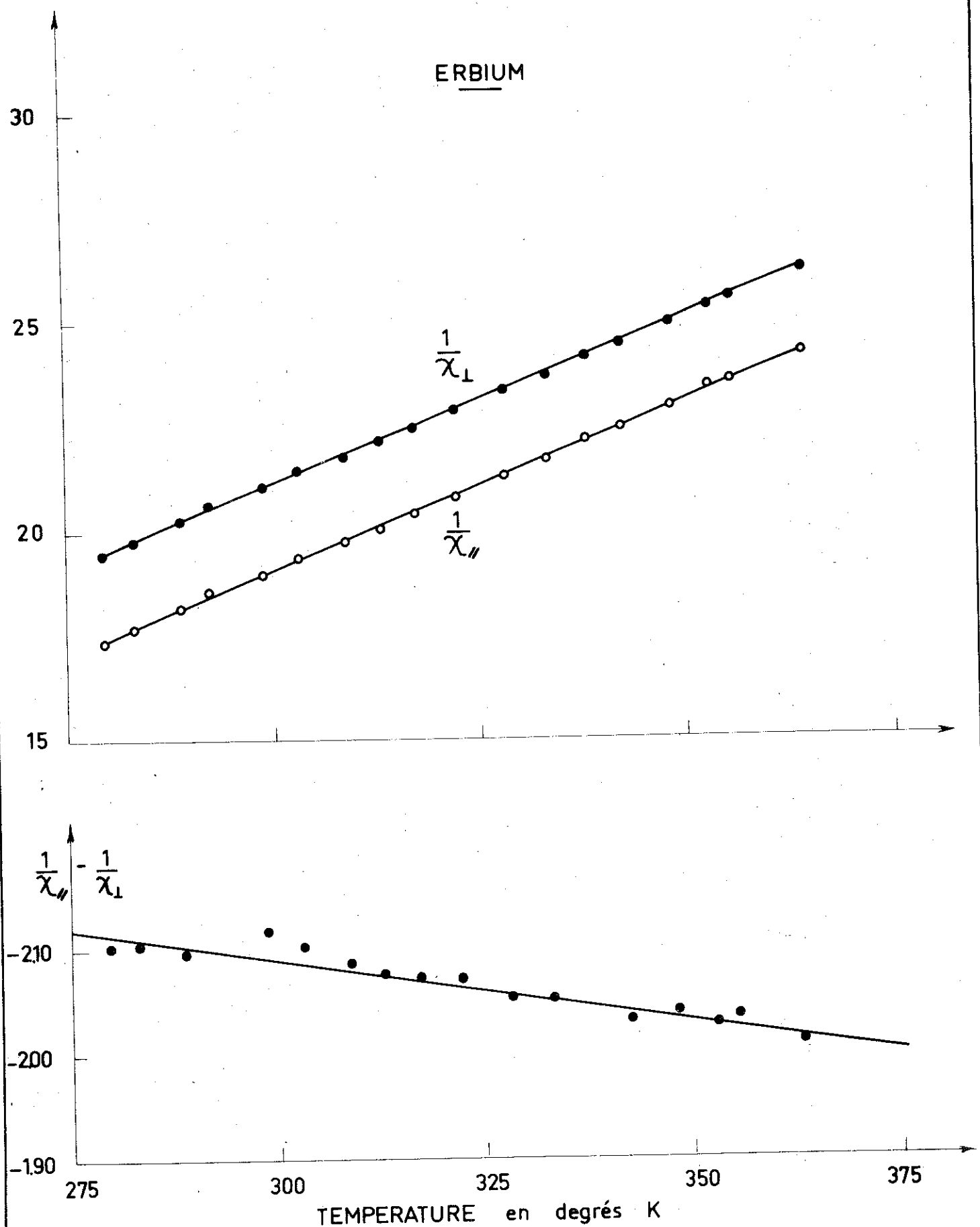


Fig 2

HOLMIUM





Eig 4

GADOLINIUM

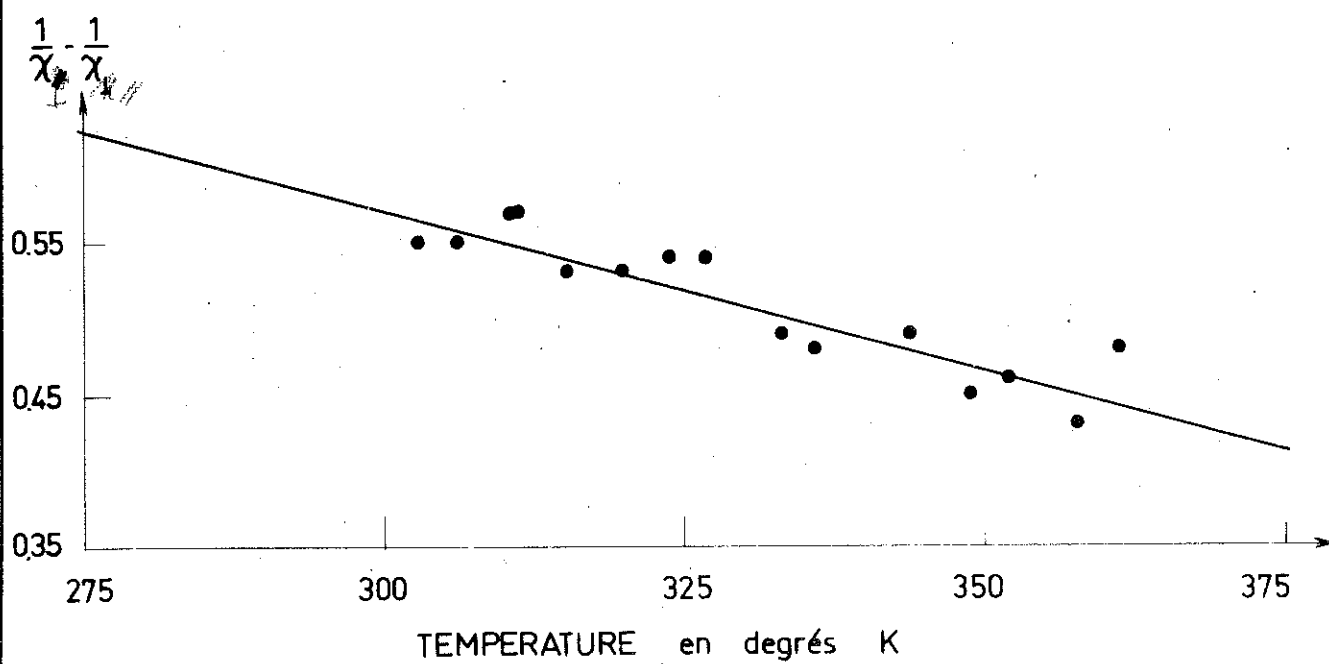
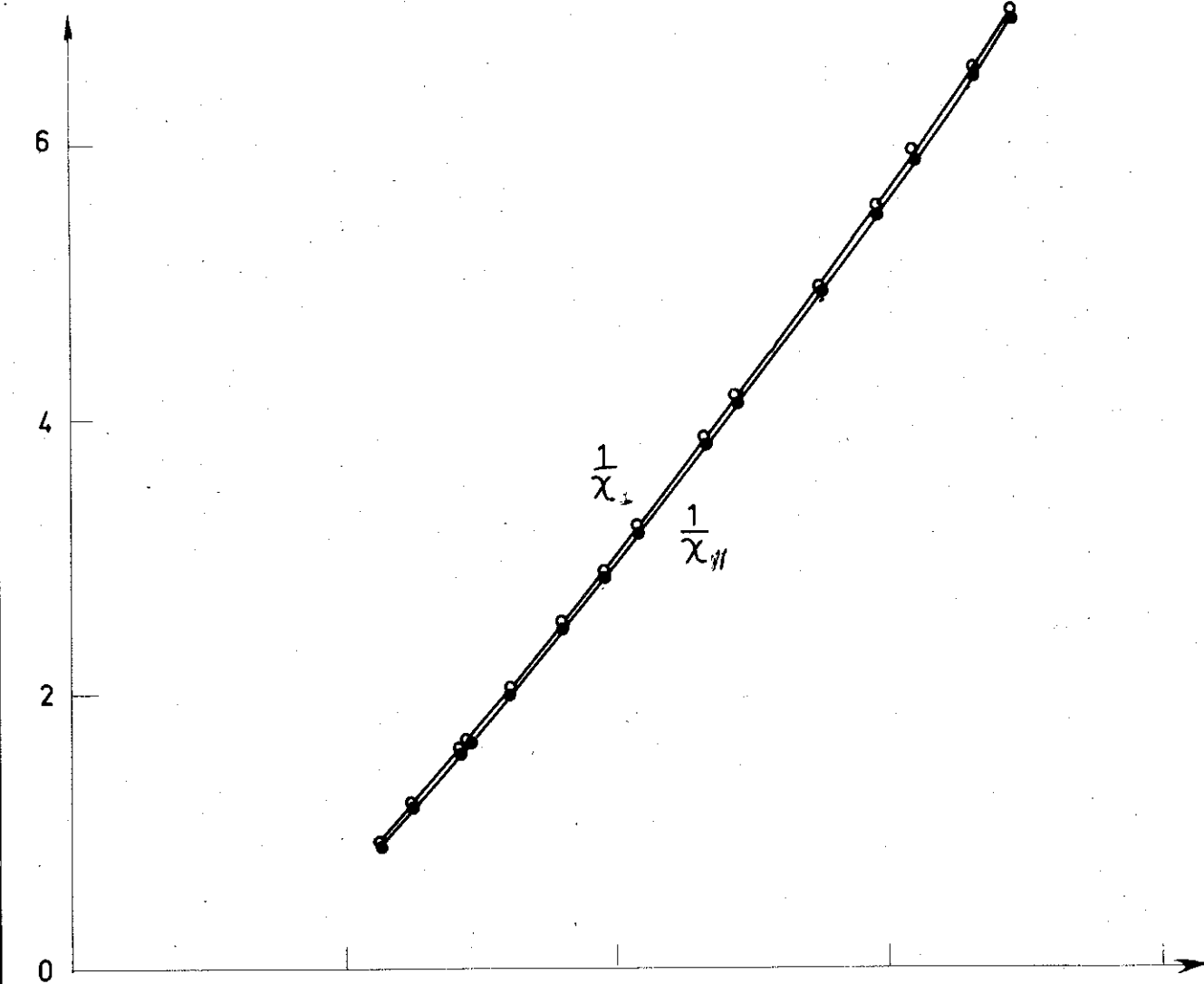


Fig 5

B - VARIATION THERMIQUE DE u_{2z}^0

Le moment orbital de Tb, Dy, Ho et Er n'étant pas nul, les paramètres de champ cristallin peuvent être calculés à l'aide de la théorie des groupes dans le modèle des charges ponctuelles. Dans ce modèle, u_{2z}^0 a pour expression :

$$u_{2z}^0 = \alpha \frac{e^2 Z}{a} \frac{\langle r^2 \rangle}{a^2} \mathcal{V}_{2z}^0 \quad (III-1) \quad [33]$$

avec

$$\mathcal{V}_{2z}^0 = \frac{a^3}{4} \sum_j \frac{3z_j^2 - r_j^2}{r_j^5}; \quad (III-2) \quad [35]$$

α est le coefficient qui transforme z^2 et J_z^2 , e est la charge de l'électron, a est la distance entre atomes proches voisins dans un plan perpendiculaire à l'axe c , $\langle r^2 \rangle$ la valeur moyenne du carré de la distance d'un électron f au centre de l'atome, r_j est la distance du $j^{\text{ème}}$ atome à l'atome origine et z_j la coordonnée suivant l'axe c du $j^{\text{ème}}$ atome. Z est un coefficient égal à la valence 3 du métal dans le modèle des charges ponctuelles non écrantées. On donne à Z une valeur différente de 3 dans le modèle des charges ponctuelles écrantées. Par contre la multiplicité S du fondamental du gadolinium est de symétrie sphérique et le coefficient u_{2z}^0 de cette terre rare ne peut provenir que d'un mélange de configurations avec les états excités; sa signification physique est très complexe et nous ne l'étudierons pas.

Si l'on ne tient pas compte de la variation thermique de u_{2z}^0 , la différence $\theta_{p//} - \theta_{p\perp}$ entre les températures de Curie paramagnétiques mesurées parallèlement à l'axe c et perpendiculairement à cet axe est donnée par

$$\theta_{p\perp} - \theta_{p//} = (n_{\perp} - n_{//}) C + \frac{3(2J-1)(2J+3)}{10k} u_2^0 \quad (III-3)$$

en enlevant l'indice z de u_{2z}^0 .

Kasuya [33] a calculé les paramètres de champ cristallin dans le modèle des charges ponctuelles écrantées, en négligeant l'anisotropie de l'échange. Il a ajusté Z' et les rapports des quantités $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$, $\langle r^6 \rangle$ intervenant dans les expressions de u_2^0 , u_4^0 , u_6^0 et u_6^6 aux valeurs de ces quantités calculées par Freeman et Watson de façon à ce que les valeurs théoriques de $\theta_{p\perp} - \theta_{p\parallel}$ et de l'anisotropie à basse température dans le plan de base soient les plus proches possibles de leurs valeurs expérimentales et ceci simultanément pour les différentes terres rares. L'accord avec les valeurs expérimentales est assez satisfaisant pour le terbium et le dysprosium, il est moins bon pour l'erbium et l'holmium. Irkhin, Druzhinin et Kazakov ont fait un calcul tenant compte de l'anisotropie de l'échange [43]; leurs résultats sont peu différents de ceux de Kasuya. L'anisotropie de l'échange est donc petite par rapport à l'anisotropie à un ion et peut être négligée. Aussi n'en tiendrons nous pas compte dans la suite. Nous donnons tableau III les valeurs $u_{2A}^0(I)$ déduites au moyen de l'expression (III-3) des valeurs de $\theta_{p\perp} - \theta_{p\parallel}$ mesurées par R. Aléonard et les valeurs u_{2K}^0 calculées par Kasuya dans le modèle des charges ponctuelles écrantées.

En l'absence d'anisotropie de l'échange, les expressions (II-23a) et (II-23b) se réduisent à

$$\frac{1}{\chi_{\parallel}} = \frac{1}{C} \left\{ T - \theta + \frac{(2J-1)(2J+3)}{5k} u_2^0 \right\} \quad (III-4a)$$

$$\frac{1}{\chi_{\perp}} = \frac{1}{C} \left\{ T - \theta - \frac{(2J-1)(2J+3)}{10k} u_2^0 \right\}. \quad (III-4b)$$

L'expérience nous a montré que les droites $\frac{1}{\chi_{\parallel}}(T)$ et $\frac{1}{\chi_{\perp}}(T)$ font entre elles un angle faible. Cet angle ne peut être attribué au terme suivant dans les développements en série de $\frac{1}{\chi_{\parallel}}$ et $\frac{1}{\chi_{\perp}}$. En effet nous avons donné ce terme dans les expres-

sions (II-16) : il apporte à $\frac{d(\frac{1}{\chi_{//}} - \frac{1}{\chi_{\perp}})}{dT}$ une contribution 40 fois inférieure à la valeur expérimentale de B. Mais nous n'avons pas évalué la contribution de la dilatation thermique. Le paramètre u_2^0 varie avec les paramètres du cristal comme $\frac{V_2^0}{a^3}$. En effet on peut supposer raisonnablement que Z' comme $\langle r^2 \rangle$ sont indépendants de la température. La quantité sans dimensions V_2^0 a été calculée par Kasuya; $V_2^0 = -1,035(1,636 - \frac{c}{a})$, $\frac{c}{2}$ désignant la distance qui sépare deux plans atomiques proches voisins perpendiculaires à l'axe z . Il en résulte que l'on a :

$$\beta = \frac{\partial \log u_2^0}{\partial T} = \frac{\frac{c}{a} (\alpha_{//} - \alpha_{\perp})}{\frac{c}{a} - 1,636} - 3\alpha_{\perp} \quad (III-5)$$

On appelle $\alpha_{//}$ et $\alpha_{\perp}$ les variations relatives de $\frac{1}{c} \frac{dc}{dT}$ et $\frac{1}{a} \frac{da}{dT}$. On pourra considérer $\alpha_{//}$ et $\alpha_{\perp}$ comme constants dans l'intervalle de températures où les mesures ont été effectuées. Le terme $3\alpha_{\perp}$ au second membre de l'équation (III-5) est petit devant le premier terme au second membre. Les valeurs de β , déduites des mesures de c et a aux rayons X [44,45,46] sont données, tableau III. L'effet de la variation thermique de u_2^0 doit être pris en considération, étant donné les valeurs particulièrement importantes prises par β . Tout d'abord, des expressions (III-4), on déduit que β est égal à

$\frac{\partial \log (\frac{1}{\chi_{//}} - \frac{1}{\chi_{\perp}})}{\partial T}$. On a obtenu expérimentalement une variation de $\frac{1}{\chi_{//}} - \frac{1}{\chi_{\perp}}$ que l'on a analysée [tableau II] sous forme d'une variation linéaire $A + BT$. La valeur de B est donnée par $\beta (\frac{1}{\chi_{//}} - \frac{1}{\chi_{\perp}})$. A 273°K, $\frac{1}{\chi_{//}} - \frac{1}{\chi_{\perp}}$ est égal à 4,36 (Tb), 3,60 (Dy), 1,05 (Ho) et - 2,12 (Er). Les valeurs de B "théoriques" ainsi obtenues sont comparées, tableau II, aux valeurs expérimentales.

Elles sont du même ordre de grandeur que celles déduites de l'expérience. On notera que l'accord est d'autant meilleur (H_0 , E_r) que les mesures ont été effectuées à des températures plus élevées au-dessus du point d'ordre. Il faut sans doute attribuer cette différence à l'approximation de champ moléculaire.

Compte tenu de la dilatation thermique, l'écart obtenu expérimentalement entre les "températures de Curie" paramagnétiques $\theta_{p//}$ et $\theta_{p\perp}$ est donné par :

$$\theta_{p\perp} - \theta_{p//} = \frac{3(2J - 1)(2J + 3)}{10k} u_2^0 (1 - 273\beta) \quad (III-6)$$

la valeur de u_2^0 considérée étant celle à 273°K; on appellera u_{2A}^0 (II) les valeurs ainsi obtenues. On note [tableau III] que la dilatation thermique modifie assez largement les valeurs des paramètres cristallins déduites des résultats expérimentaux de mesure des susceptibilités.

Nous comparons dans le chapitre suivant les valeurs de u_2^0 calculées à partir de la susceptibilité paramagnétique avec les valeurs déduites de l'anisotropie au zéro absolu.

T A B L E A U I I I

Elément	Tb	Dy	Ho	Er
J	6	15/2	8	15/2
$u_{2A}^{\circ} \text{ (I)} \times 10^{-16} \text{ erg}$ (exper. sans correction de dilatation)	+ 1,53	+ 1,06	+ 0,27	- 0,55
$u_{2K}^{\circ} \times 10^{-16} \text{ erg}$ (théor. Kasuya) (273°K)	+ 1,48	+ 1,01	+ 0,35	- 0,40
$u_{2A}^{\circ} \text{ (II)} \times 10^{-16} \text{ erg}$ (exper. avec correction de dilatation) (273°K)	+ 1,49	+ 0,96	+ 0,25	- 0,48
$\beta \times 10^4$	- 1	- 3,6	- 2,3	- 5,6
$u_{2F}^{\circ} \times 10^{-16} \text{ erg}$ (exper. aimantation) (0°K)	+ 2,73	+ 1,65	+ 1,08	
$u_{4F}^{\circ} \times 10^{-19} \text{ erg}$ (exper. aimantation)	- 2,44	1,04	2,32	
$u_{4K}^{\circ} \times 10^{-19} \text{ erg}$ (théor. Kasuya)	- 1,38	0,58	0,30	- 0,38

C H A P I T R E I V

ANISOTROPIE DES TERRES RARES AU ZERO ABSOLU

Dans ce chapitre, nous comparons l'anisotropie des terres rares au zéro absolu avec la valeur calculée à partir de l'anisotropie paramagnétique. Le calcul est fait dans divers modèles, mais quel que soit le modèle choisi, un désaccord assez important persiste. Les valeurs théoriques étant en accord avec les valeurs expérimentales de l'anisotropie de la température de Curie paramagnétique et la variation thermique de u_2^0 étant correctement interprétée, il y a lieu de penser que l'anisotropie au zéro absolu doit recevoir une autre interprétation. En effectuant cette étude, nous avons montré que, contrairement à toute attente, la première constante d'anisotropie ne dépend pas de la magnétostriction.

La plupart des calculs sont effectués dans le cas du dysprosium, qui a l'avantage d'être hexagonal jusqu'à 86°K, et ferromagnétique à plus basse température. Les conclusions de ces calculs sont valables pour les autres terres rares. Nous avons évalué la magnétostriction du dysprosium; elle est comparable à la valeur obtenue par Du Plessis pour le terbium, par une extrapolation de la magnétostriction mesurée dans le domaine paramagnétique.

A - CALCUL DE PERTURBATION CLASSIQUE

Les cristaux de terres rares possèdent une structure hexagonale compacte, et la contribution V de l'environnement

cristallin à l'hamiltonien ne dépend que de quatre paramètres [33]; elle a pour expression

$$V = u_2^0 O_2^0(\vec{J}) + u_4^0 O_4^0(\vec{J}) + u_6^0 O_6^0(\vec{J}) + u_6^6 O_6^6(\vec{J}). \quad (\text{IV-1})$$

Le dernier terme est à l'origine de l'anisotropie de la susceptibilité dans le plan de base. J.L. Féron a mesuré la susceptibilité des terres rares à basse température, lorsque le champ est appliqué suivant l'axe c , qui est axe de difficile aimantation pour Tb, Dy, Ho et de facile aimantation pour Er. Il a ensuite calculé à partir de la susceptibilité au zéro absolu les deux paramètres u_2^0 et u_4^0 en négligeant la contribution des termes en u_6^0 et u_6^6 . Nous avons reporté, tableau III, les valeurs u_{2F}^0 et u_{4F}^0 obtenues par Féron pour Tb, Dy, Ho; u_2^0 et u_4^0 n'ont pas été calculés dans le cas de l'erbium, dont la structure magnétique est complexe. Pour u_2^0 , le désaccord augmente du dysprosium à l'holmium.

Nous avons repris de manière inverse le calcul de la susceptibilité au zéro absolu du dysprosium lorsque le champ est appliqué suivant l'axe c à partir des trois paramètres u_2^0 , u_4^0 et u_6^0 . Nous avons négligé u_6^6 , l'anisotropie dans le plan de base étant beaucoup plus faible que l'anisotropie uniaxiale. Connaissant la valeur de u_2^0 à 273°K déduite des mesures de R. Aléonard, nous avons déterminé la valeur de u_2^0 à 86°K, température de transition ferro-hélimagnétique, en tenant compte des variations de longueur de a et c mesurées aux rayons X. A 86°K, $a = 3,587 \text{ \AA}$ et $c = 5,667 \text{ \AA}$. On obtient $u_2^0(86^\circ\text{K}) = 0,86 \cdot 10^{-16}$ erg par atome. Cette valeur est plus éloignée encore de la valeur déduite des mesures d'aimantation à basse température que $u_2^0(273^\circ\text{K})$. Au-dessous de la température de transition, le cristal cesse d'être hexagonal. Mais à cette température, la constante d'anisotropie ne présente qu'une faible discontinuité. Aussi nous avons supposé que

$u_2^0 (0^\circ\text{K}) \approx u_2^0 (86^\circ\text{K}) \approx 0,86 \cdot 10^{-16}$ erg par atome. Nous n'avons pas tenu compte de la dilatation thermique pour u_4^0 et u_6^0 , qui en dépendent peu. Nous avons choisi pour u_6^0 la valeur qui correspond avec les mesures d'anisotropie dans le plan de base effectuées par Féron : $u_6^0 = 7,05 \cdot 10^{-22}$ erg par atome. Nous avons ensuite calculé u_4^0 à partir des valeurs de u_2^0 et u_6^0 ainsi choisies par la méthode de Kasuya; nous obtenons $u_4^0 = 6,03 \cdot 10^{-20}$ erg.

Lorsque V , contribution de l'environnement cristallin à l'hamiltonien, peut être considéré comme une perturbation l'aimantation $\vec{M}_D$ d'un domaine est de module constant et $\langle V \rangle$ peut s'exprimer en fonction des angles polaires θ_M et φ_M de $\vec{M}_D$. Lorsque θ_M représente l'angle de $\vec{M}_D$ avec l'axe z et φ_M l'angle de la projection de $\vec{M}_D$ dans le plan de base avec l'axe x , le développement en harmoniques sphériques de $\langle V \rangle$ s'écrit $\langle V \rangle = \langle V_2^0 \rangle + \langle V_4^0 \rangle + \langle V_6^0 \rangle$ avec

$$\langle V_2^0 \rangle = \bar{V}_2^0 \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_M - 1)$$

$$\langle V_4^0 \rangle = \bar{V}_4^0 \frac{1}{8} (35 \cos^4 \theta_M - 30 \cos^2 \theta_M + 3)$$

$$\langle V_6^0 \rangle = \bar{V}_6^0 \frac{1}{16} (231 \cos^6 \theta_M - 315 \cos^4 \theta_M + 105 \cos^2 \theta_M - 5)$$

$$\langle V_6^6 \rangle = \bar{V}_6^6 \cos(6 \varphi_M) \sin^6 \theta_M. \quad (\text{IV-2})$$

Les coefficients $\bar{V}_n^0$ sont proportionnels aux u_n^0 ; les coefficients de proportionnalité sont donnés, au zéro absolu, par $\bar{V}_n^0 = u_n^0 O_n^0 (J_z = J)$ [33]. Dans le cas du dysprosium, les valeurs de $\bar{V}_n^0$ qui correspondent aux valeurs que nous avons choisies pour les u_n^0 sont $\bar{V}_2^0 = 9,04 \cdot 10^{-15}$, $\bar{V}_4^0 = 1,03 \cdot 10^{-15}$ et $\bar{V}_6^0 = 0,635 \cdot 10^{-15}$ (en erg par atome). On peut aussi écrire $\langle V \rangle$ sous la forme $\langle V \rangle = k_2 \cos^2 \theta_M + k_4 \cos^4 \theta_M + k_6 \cos^6 \theta_M$,

en négligeant le terme en $\cos(6\varphi_M) \sin^6 \theta_M$. Des valeurs de $\bar{V}_2^0$, $\bar{V}_4^0$ et $\bar{V}_6^0$ on déduit celles des constantes d'anisotropie k_2 , k_4 et k_6 au zéro absolu, $k_2 = 5,14.10^7$, $k_4 = -2,96.10^7$ et $k_6 = 3,4.10^7$ (en erg par gramme). On remarque que k_2 est très peu différent de $\frac{3}{2} \bar{V}_2^0$; l'écart relatif n'est que de 2 %.

Lorsqu'on applique un champ extérieur $\vec{H}$ parallèlement à l'axe c , les aimantations des domaines font toutes le même angle θ_M avec l'axe c , et l'énergie du cristal s'écrit $E = -\vec{H} \cdot \vec{M} + \frac{1}{2} \eta \vec{M}^2 + \langle V \rangle$, η étant le coefficient de champ démagnétisant; $\vec{M}$ désigne l'aimantation du cristal, parallèle à l'axe c . En minimisant l'énergie par rapport à θ_M on obtient :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{H}{M} = \left(\eta + \frac{2k_2}{M_D^2} \right) + 4k_4 \frac{M^2}{M_D^4} + 6k_6 \frac{M^4}{M_D^6} . \quad (IV-3)$$

L'aimantation à saturation du dysprosium est $M_D = 344$ erg gauss⁻¹ par gramme, le coefficient de champ démagnétisant de l'échantillon sphérique de dysprosium est $\eta = 35,7$ en unités cgs par gramme. L'expression numérique théorique de $\frac{H}{M}$ est donc au zéro absolu

$$\frac{H}{M} = 903,7 - 8,45.10^{-3} M^2 + 12,3.10^{-8} M^4 \quad (IV-4)$$

en unités cgs par gramme. On remarque que l'aimantation dépend peu du champ démagnétisant. J.L. Féron a mesuré l'aimantation du dysprosium en particulier pour des champs appliqués le long de l'axe c et dont l'intensité maximale est de 51 000 oersteds; l'aimantation croît jusqu'à 24,95 erg gauss⁻¹ par gramme.

L'expression théorique de l'aimantation montre que pour ces champs magnétiques la valeur de l'aimantation est très peu modifiée par k_4 et k_6 ; M devrait alors être représentée en fonction de H par une droite passant par l'origine. On constate expérimentalement que la courbe $M(H)$ part de l'origine et s'infléchit vers le bas pour se confondre pratiquement

avec une droite pour des champs supérieurs à 17 000 oersteds; cette droite a une ordonnée à l'origine positive $M' = 3,16 \text{ erg gauss}^{-1}$ par gramme.

1 - Influence des imperfections du cristal sur la valeur de l'aimantation

La forme de la courbe expérimentale $M(H)$ peut être interprétée en considérant que le monocristal de dysprosium est imparfait. On pourrait aussi attribuer cette forme à un léger défaut d'orientation du cristal. Mais dans ce cas, la pente de la courbe $M(H)$ ne varierait rapidement qu'au voisinage du champ seuil correspondant à la disparition des domaines, et dont la valeur diffère peu de celle correspondant à un cristal parfaitement orienté :

$$\vec{H}_s = \left(\eta + \frac{2k_2}{M_D^2} \right) M_D = 310\,000 \text{ oersteds} . \quad [47]$$

Si le cristal n'est pas tout à fait parfait, la direction de l'axe c peut dépendre faiblement de l'élément du cristal considéré. A l'intérieur d'un petit élément de volume dv du cristal, le champ magnétique appliqué $\vec{H}$ fait avec la direction de l'axe c un angle très petit compris entre μ et $\mu + d\mu$. Nous supposons que le champ magnétique est parallèle à la direction moyenne de l'axe c du cristal; l'aimantation du cristal est alors elle aussi parallèle à cette direction. Il est raisonnable de penser que les domaines de Weiss ont des dimensions du même ordre de grandeur que celles des zones parfaites du cristal, dont les limites peuvent retenir les parois de Bloch, et que pour les champs correspondant à la portion rectiligne de la droite $M(H)$ les domaines se disposent par rapport aux imperfections du cristal de telle sorte que l'aimantation fasse partout un angle aigu avec le champ appliqué.

Un ordre de grandeur de la valeur moyenne de μ peut être obtenu en négligeant l'anisotropie dans le plan de base. La densité d'énergie magnétique de l'élément de volume dv s'écrit alors

$$E = - H \cdot \vec{M}_e \cos(\theta_e - \mu) + \frac{1}{2} \eta M_e^2 M \cos(\theta_e - \mu) + k_2 \cos^2 \theta_e + k_4 \cos^4 \theta_e + k_6 \cos^6 \theta_e \quad (IV-5)$$

$\vec{M}_e$ désignant la densité d'aimantation de l'élément dv , d'angles polaires θ_e et φ_e , et $\vec{M}$ celle du cristal. On remarque que $M_e = M_D$, M_D désignant l'aimantation spontanée. L'erreur commise en remplaçant M par M_e et $\theta_e - \mu$ par θ_e dans le deuxième terme de E est négligeable, et l'énergie peut s'écrire aussi

$$E = - H M_D \cos(\theta_e - \mu) + \left(\frac{1}{2} \eta M_D^2 + k_2 \right) \cos^2 \theta_e + k_4 \cos^4 \theta_e + k_6 \cos^6 \theta_e$$

et la valeur de θ_e à l'équilibre est solution de

$$\frac{M_D H \sin(\theta_e - \mu)}{\sin \theta_e} - (\eta M_D^2 + 2k_2) \cos \theta_e - 4k_4 \cos^3 \theta_e - 6k_6 \cos^5 \theta_e = 0. \quad (IV-6)$$

a - cas où k_4 et k_6 peuvent être négligés

Si le cristal était parfait, θ_e aurait alors la valeur θ_{0e} donnée par

$$\cos \theta_{0e} = \frac{M_D H}{\eta M_D^2 + 2k_2}. \quad (IV-7)$$

Posons $\theta_e - \mu = \theta_{1e}$. Supposons le champ magnétique suffisant pour que $\frac{\pi}{2} - \theta_e$ soit très supérieur à μ . L'équation

(IV-6) peut alors s'écrire :

$$M_D H - \left[\cos \theta_{1e} (1 - 2\mu^2) + \mu \left(\frac{1}{\sin \theta_{1e}} - 2 \sin \theta_{1e} \right) \right]$$

$$(\eta M_D^2 + 2k_2) = 0$$

ou compte tenu de (IV-7)

$$\cos \theta_{0e} - \cos \theta_{1e} (1 - 2\mu^2) - \mu \left(\frac{1}{\sin \theta_{1e}} - 2 \sin \theta_{1e} \right) = 0; \quad (IV-8)$$

μ étant petit et θ_{1e} étant voisin de $\frac{\pi}{2}$, cette relation peut être remplacée avec une bonne approximation par la relation,

$$\cos \theta_{1e} = \cos \theta_{0e} + \mu. \quad (IV-9)$$

La composante de l'aimantation dans la direction du champ a pour valeur $M_{eH} = M_D \cos \theta_{1e} = M_D \cos \theta_{0e} + \mu M_D$.

L'aimantation du cristal est donnée par

$$M = M_D \cos \theta_{0e} + M_D \int_{\text{cristal}} \mu(\vec{r}) d^3 \vec{r} = M_0 + M_D \int_{\text{cristal}} \mu(\vec{r}) d^3 \vec{r}. \quad (IV-10)$$

Elle diffère de l'aimantation M_0 d'un cristal parfait par une constante indépendante du champ, conformément à l'expérience. On peut représenter la probabilité pour que $\vec{H}$ fasse avec l'axe c de l'élément dv un angle contenu dans l'angle solide $d\Omega$ autour de l'angle μ par une gaussienne; la probabilité pour que l'angle entre $\vec{H}$ et c soit compris entre μ et $\mu + d\mu$ s'écrit :

$$p(\mu) = \frac{3}{\mu_m} \sqrt{\frac{6}{\pi}} \mu^2 e^{-\frac{3\mu^2}{2\mu_m^2}} \quad (IV-11)$$

où μ_m représente la valeur moyenne de μ , ou écart quadratique moyen; $\mu_m^2 = \int_0^{+\infty} \mu^2 p(\mu) d\mu$. L'aimantation a alors pour valeur

$$M = M_0 + M_D \int \mu p(\mu) d\mu = M_0 + \frac{4}{\sqrt{6\pi}} \mu_m M_D. \quad (IV-12)$$

Expérimentalement, $M' = \frac{4}{\sqrt{6\pi}} \mu_m M_D = 3,16 \text{ erg gauss}^{-1}$ par gramme. On en déduit $\mu_m \approx 0,01$ radian soit $0,6$ degré. L'ordonnée à l'origine de la portion rectiligne de la courbe $M(H)$ nous fournit une mesure de l'imperfection du cristal. Pour un champ de $17\,000$ oersteds, $\frac{\pi}{2} - \theta_M = \frac{M}{M_D} \approx 0,025$ radian; la portion rectiligne de la courbe $M(H)$ correspond donc effectivement à $\frac{\pi}{2} - \theta_e \gg \mu$.

b - cas où k_4 et k_6 ne sont pas négligeables

On montre aisément en effectuant un développement limité de l'expression (IV-6) que $\cos \theta_{1e}$ diffère de $\cos \theta_{0e} + \mu$ d'une quantité ϵ d'ordre au moins égal à deux en μ , et que l'on peut donc négliger. Les propriétés de l'aimantation sont donc les mêmes que dans le cas précédent.

2 - Valeurs théorique et expérimentale de u_2^0 au zéro absolu

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que l'ordonnée à l'origine de la droite expérimentale $M(H)$ pouvait être interprétée par les imperfections du cristal. L'expression théorique de $H(M)$, calculée pour un cristal parfait, doit être comparée à la valeur expérimentale $H(M_0)$ où $M_0 = M - M'$. La valeur $H(M)$ dépend presque uniquement de k_2 ; elle peut être considérée en première approximation comme proportionnelle à u_2^0 . Nous comparons les résultats théoriques et expérimentaux dans le tableau ci-dessous, pour trois valeurs de l'aimantation. Les aimantations sont exprimées en erg gauss^{-1} par gramme, les champs magnétiques en oersted.

M	15,21	20,15	24,95
M ₀	12,05	17,0	21,8
H _{exp}	30 700	40 800	51 000
H _{th}	10 870	15 320	19 610
$\frac{H_{exp}}{H_{th}} \approx \frac{u_{2\ exp}^0(0^\circ K)}{u_{2\ th}^0(0^\circ K)}$	2,82	2,66	2,60

La valeur de $\frac{u_{2F}^0}{u_{2A}^0(II)}$ était 1,72. Le désaccord entre la valeur expérimentale de u_2^0 au zéro absolu et la valeur que nous avons calculée par cette méthode est donc nettement plus important que celui existant entre la valeur de u_2^0 calculée par Féron et la valeur de u_2^0 dans le domaine paramagnétique. En effet, nous n'avons fait qu'augmenter ce désaccord en tenant compte de la dilatation thermique et du terme en u_6^0 .

B - CALCUL DE L'AIMANTATION PAR DIAGONALISATION DE L'HAMILTONIEN ATOMIQUE

Dans le paragraphe précédent, nous avons calculé l'aimantation dans un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe *c* en considérant *V* comme une perturbation par rapport au reste de l'hamiltonien. Or l'anisotropie du dysprosium est très grande, et on pourrait penser que ce calcul de perturbation est une approximation très grossière. Cette approximation pourrait être à l'origine du désaccord entre la valeur calculée par cette méthode et la valeur expérimentale de $u_2^0(0^\circ K)$.

En effet, l'hamiltonien d'un atome de dysprosium s'écrit, dans l'hypothèse du champ moléculaire :

$$\mathcal{H} = - g_J \mu_B \vec{H}_{\text{eff}} \cdot \vec{J} + V \quad (\text{IV-13})$$

avec

$$\vec{H}_{\text{eff}} = n \vec{M}_D + \vec{H}_d + \vec{H} \quad (\text{IV-14})$$

$\vec{H}$ étant le champ extérieur, $\vec{H}_d$ le champ dipolaire et $\vec{M}_D$ l'aimantation du domaine dans lequel se trouve l'atome. Les éléments de matrice de V sont du même ordre de grandeur que $\langle J | V | J \rangle$ lui-même égal à $k_2 + k_4 + k_6$ (à 0°K), soit $15,05 \cdot 10^{-15}$ erg par atome. Le coefficient de champ moléculaire n peut être évalué à partir de la relation $\theta_p = nC$, θ_p étant la température de Curie paramagnétique d'un polycristal de dysprosium, et C la constante de Curie spectroscopique; $\theta_p = 157^\circ\text{K}$ [48] et $C = 14,2$ cgs par atome gramme, d'où $n = 11$ cgs pour un atome gramme. Les éléments de matrice du premier terme de $\mathcal{H}$ sont du même ordre de grandeur que la valeur au zéro absolu de $g_J \mu_B n M_D J$, égale à $(g_J \mu_B J)^2 n$, si n est exprimé pour un atome, puisque $M_D \approx g_J \mu_B J$ pour un atome. On sait que $\mu_B = 0,927 \cdot 10^{-20}$ erg gauss $^{-1}$; dans le cas du dysprosium, $g_J J = \frac{4}{3} \times \frac{15}{2} = 10$. On en déduit :

$g_J \mu_B n M_D J = 57 \cdot 10^{-15}$ erg par atome. Les éléments de matrice de V sont peu inférieurs à ceux du premier terme de $\mathcal{H}$.

Aussi, nous avons effectué un calcul exact de l'aimantation du dysprosium dans un champ parallèle à l'axe c . L'aimantation $\vec{M}$ du cristal est égale à la composante M_{Dz} de $\vec{M}_D$ suivant Oz ; au zéro absolu

$$\vec{M}_D = g_J \mu_B \langle i_f | \vec{J} | i_f \rangle \quad (\text{IV-15})$$

$|i_f\rangle$ étant le niveau fondamental de $\mathcal{H}$. $\vec{M}_D$ est la solution du système d'équations (IV-13 à 15). La valeur du champ

dipolaire $\vec{H}_d$ peut être obtenue en première approximation en considérant les domaines de Weiss comme très allongés;
 $\vec{H}_d \approx -\eta \vec{M} + \frac{4\pi}{3} \vec{M}_D$, si $\vec{M}_D$ est l'aimantation spontanée par cm^3 du domaine contenant l'atome considéré. L'énergie dipolaire du cristal a pour valeur $E_d = \frac{1}{2} \eta M^2 - \frac{4\pi}{6} \sum_D M_D^2$. Le premier terme est l'énergie dans le champ démagnétisant; nous avons montré dans le paragraphe précédent qu'elle est petite devant l'énergie d'anisotropie; les variations du deuxième terme, comme celles de M_D , sont négligeables. Aussi nous n'avons pas tenu compte du champ dipolaire; $\vec{M}_D$ est alors la solution du système d'équations :

$$\mathcal{H} = -g_J \mu_B (n \vec{M}_D + \vec{J}) \cdot \vec{J} + V \quad (\text{IV-16})$$

$$\vec{M}_D = g_J \mu_B \langle i_f | \vec{J} | i_f \rangle. \quad (\text{IV-15})$$

Nous avons résolu ce système d'équations à l'intérieur de la multiplicité $J = \frac{15}{2}$ du fondamental de l'ion libre. Nous avons donné aux paramètres de champ cristallin les mêmes valeurs qu'au paragraphe précédent : $u_2^0 = 0,86 \cdot 10^{-16}$ erg, $u_4^0 = 6,03 \cdot 10^{-20}$ erg et $u_6^0 = 7,05 \cdot 10^{-22}$ erg. On en déduit les éléments de matrice de V , les éléments de matrice de $O_2^0(\vec{J})$, $O_4^0(\vec{J})$ et $O_6^0(\vec{J})$ étant tabulés par Hutchings [35]. Nous avons calculé $\vec{M}_D$ en utilisant une méthode d'itération. Nous avons diagonalisé un premier hamiltonien $\mathcal{H}_1$ dans un champ effectif correspondant à une valeur $\vec{M}_{D1}$ de $\vec{M}_D$ arbitraire; nous en avons déduit une nouvelle valeur $\vec{M}_{D2}$ de $\vec{M}_D$, $\vec{M}_{D2} = g_J \mu_B \langle i_{f1} | \vec{J} | i_{f1} \rangle$, $|i_{f1}\rangle$ étant le niveau fondamental de $\mathcal{H}_1$; nous avons ainsi obtenu un nouvel hamiltonien $\mathcal{H}_2$ dans le champ effectif correspondant à $\vec{M}_{D2}$, et ainsi de suite; la suite $\vec{M}_{D1}, \vec{M}_{D2} \dots$ converge vers la solution du système d'équations (IV-15; 16).

Le calcul a été fait pour trois valeurs du champ magnétique, lorsque le champ est appliqué parallèlement à l'axe c , par l'ordinateur CAE 510 en utilisant un programme

établi par R. Georges. Les résultats du calcul sont rassemblés dans le tableau ci-dessous. Comme dans le paragraphe précédent, les aimantations sont exprimées en erg gauss^{-1} par gramme et les champs magnétiques en oersted.

H	30 700	40 800	51 000
M_o	12,05	17	21,8
M_{diag}	33,61	45,11	57,52
$\frac{M_{\text{diag}}}{M_o} \approx \frac{u_2^o \exp(0^\circ\text{K})}{u_2^o + h(0^\circ\text{K})}$	2,78	2,65	2,64
$M_{Dx \text{ diag}}$	341,18	339,89	338,04
$M_D \text{ diag}$	342,84	342,87	342,90

L'indice "diag" désigne les valeurs calculées à l'ordinateur. Nous constatons que le rapport des valeurs expérimentales et des valeurs calculées de u_2^o ne diffère du rapport trouvé dans le paragraphe précédent que de moins de 2 %. Le désaccord entre la valeur expérimentale et les valeurs calculées de u_2^o ne provient donc pas du calcul de perturbation. Celui-ci, contrairement à ce que l'on aurait pu craindre, constitue une bonne approximation. On constate d'ailleurs que la valeur calculée $M_D \text{ diag}$ de l'aimantation à saturation au zéro absolu est très voisine de la valeur théorique $M_D = 344 \text{ erg gauss}^{-1}$ par gramme; l'aimantation d'un domaine est bien de module constant à 3 ‰ près.

C - ANISOTROPIE DE L'ECHANGE

Dans le chapitre III, nous avons indiqué les raisons pour lesquelles l'anisotropie de l'échange semble être beaucoup moins importante que l'anisotropie à un ion dans le cas des terres rares. Cependant, nous avons quand même préféré nous assurer que le désaccord entre les valeurs expérimentales et théoriques de l'aimantation d'un monocristal de dysprosium placé au zéro absolu dans un champ magnétique parallèle à l'axe c ne pouvait pas être expliqué par l'anisotropie de l'échange, dont nous n'avons pas tenu compte jusqu'ici.

Lorsque l'échange peut être représenté par un tenseur $\vec{n}$, l'hamiltonien d'un atome s'écrit

$$\mathcal{H} = - g_J \mu_B (\vec{n} \cdot \vec{M}_D + \vec{H}_d + \vec{H}) \cdot \vec{J} + V \quad (IV-17)$$

V pouvant être considéré comme une perturbation, l'énergie d'un domaine peut être écrite classiquement :

$$E = - \vec{M}_D \cdot \vec{H} + \frac{1}{2} \eta M^2 - \frac{1}{2} \vec{M}_D \cdot \vec{n} \cdot \vec{M}_D + V \quad (IV-18)$$

le facteur $\frac{1}{2}$ étant nécessaire pour ne pas compter l'énergie d'échange deux fois sur un même couple d'atomes; si n_x et n_z sont les valeurs propres du tenseur $\vec{n}$, l'énergie d'un domaine s'écrit aussi

$$E = - M_D H \cos \theta_M + \frac{1}{2} \cos^2 \theta_M (\eta + n_x - n_z) M_D^2 - \frac{1}{2} n_x M_D^2 + k_2 \cos^2 \theta_M + k_4 \cos^4 \theta_M + k_6 \cos^6 \theta_M \quad (IV-19)$$

En minimisant l'énergie par rapport à θ_M on obtient :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{H}{M} = (\eta + n_x - n_z + \frac{2k_2}{M_D^2}) + 4k_4 \frac{M^2}{M_D^4} + 6k_6 \frac{M^4}{M_D^6} \quad (IV-20)$$

Nous avons montré que la contribution à l'aimantation des termes en k_4 et k_6 est très faible pour les champs mesurés. Le rapport des contributions de l'anisotropie de l'échange et de l'anisotropie à un ion à $\frac{1}{\chi}$ est donc

$$R_{\text{exa},V}(0^\circ\text{K}) = \frac{n_x - n_z}{\frac{2k_2}{M_D^2}} \quad (\text{IV-21})$$

Nous avons constaté que, dans le cas du dysprosium,

$$k_2 \neq \frac{3}{2} \bar{V}_2^0 = 157,5 u_2^0. \text{ Il en résulte que}$$

$$R_{\text{exa},V}(0^\circ\text{K}) \simeq \frac{n_x - n_z}{3,15 \frac{u_2^0}{\mu_B}} \quad (\text{IV-22}) \text{ au zéro absolu.}$$

Dans le domaine paramagnétique, les inverses des susceptibilités sont donnés par les expressions (II-23). Le rapport des contributions de l'anisotropie de l'échange et de l'anisotropie à un ion à $\frac{1}{\chi_z} - \frac{1}{\chi_x}$ a pour valeur

$$R_{\text{exa},V}(P) = \frac{n_x - n_z}{\frac{1}{C} \times \frac{3(2J - 1)(2J + 3)}{10 k} u_2^0} \quad (\text{IV-23})$$

$$\text{ou } R_{\text{exa},V}(P) = \frac{n_x - n_z}{2 \frac{u_2^0}{\mu_B}} \quad \text{pour le dysprosium,}$$

$$\text{soit } R_{\text{exa},V}(P) = 1,57 R_{\text{exa},V}(0^\circ\text{K}).$$

La contribution relative de l'anisotropie de l'échange est 1,57 fois plus grande à haute température qu'à 0°K . Si l'anisotropie du dysprosium était une anisotropie quadratique de l'échange, la valeur de $u_2^0(0^\circ\text{K})$ calculée à partir de

l'anisotropie paramagnétique serait encore 1,57 fois plus petite; le désaccord avec la valeur expérimentale serait multiplié par 1,57. En l'absence d'anisotropie de l'échange, la valeur calculée de $\frac{1}{\chi}$ (0°K) est environ 2,7 fois trop petite. En présence d'anisotropie de l'échange,

$$\frac{\left(\frac{1}{\chi_z} - \frac{1}{\chi_x}\right)(P)}{\frac{1}{\chi_z}(0^\circ K)} \propto \frac{1 + R_{\text{exa},V}(P)}{1 + 0,637 R_{\text{exa},V}(P)} \quad (\text{IV-24})$$

La valeur calculée de $\frac{1}{\chi}$ (0°K) serait égale à la valeur expérimentale si on avait :

$$\frac{1 + R_{\text{exa},V}(P)}{1 + 0,637 R_{\text{exa},V}(P)} = \frac{1}{2,7}$$

soit $R_{\text{exa},V}(P) = -0,825$. La contribution de l'anisotropie de l'échange à l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique serait presque opposée à celle de l'anisotropie à un ion; la même valeur expérimentale de l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique correspondrait à une valeur de u_2^0 qui serait 5,7 fois plus grande qu'en l'absence d'anisotropie de l'échange.

L'anisotropie quadratique de l'échange ne permet donc pas d'expliquer la valeur de la susceptibilité d'un monocristal de dysprosium au zéro absolu dans un champ parallèle à l'axe c .

D - MAGNETOSTRICTION

La longueur des axes d'un monocristal de dysprosium est modifiée par la présence d'un champ magnétique. Cette modification est importante dans le cas des terres rares. Nous n'avons pas tenu compte jusqu'à présent de la variation de

longueur des axes du monocristal avec le champ. On peut penser attribuer à la magnétostriction le désaccord entre les valeurs expérimentale et théorique de la susceptibilité du dysprosium dans un champ parallèle à l'axe c . Nous allons montrer dans ce paragraphe qu'en réalité l'anisotropie des terres rares ne dépend pas de la variation de longueur des axes du cristal avec le champ magnétique. Ceci est contraire aux résultats des calculs de R.Z. Levitin et B.K. Ponomarev [49], qui sont incomplets.

1 - Expression générale de la magnétostriction

La longueur d'un monocristal de terre rare dans une direction définie par les cosinus directeurs β_i , par rapport aux axes orthogonaux a, b, c , est modifiée en raison de la magnétostriction d'une quantité dont la partie quadratique est de la forme [50]

$$\begin{aligned} \frac{dL}{L} = & \lambda_1^{\alpha,0} (\beta_1^2 + \beta_2^2) + \lambda_2^{\alpha,0} \beta_3^2 + \lambda_1^{\alpha,2} (\beta_1^2 + \beta_2^2) (\alpha_3^2 - \frac{1}{3}) \\ & + \lambda_2^{\alpha,2} \beta_3^2 (\alpha_3^2 - \frac{1}{3}) + \lambda^{\gamma,2} \left\{ \frac{1}{2} (\beta_1^2 - \beta_2^2) (\alpha_1^2 - \alpha_2^2) + 2\beta_1\beta_2\alpha_1\alpha_2 \right\} \\ & + 2 \lambda^{\varepsilon,2} (\beta_1\alpha_1 + \beta_2\alpha_2) \beta_3\alpha_3 \end{aligned} \quad (IV-25)$$

lorsque l'aimantation spontanée est dirigée dans la direction de cosinus directeurs α_i , les λ étant des coefficients de proportionnalité. En particulier, les paramètres a, b , et c du cristal sont modifiés des quantités

$$\frac{da}{a} = \lambda_1^{\alpha,0} + \lambda_1^{\alpha,2} (\alpha_3^2 - \frac{1}{3}) + \frac{1}{2} \lambda^{\gamma,2} (\alpha_1^2 - \alpha_2^2) \quad (IV-26a)$$

$$\frac{db}{b} = \lambda_1^{\alpha,0} + \lambda_1^{\alpha,2} (\alpha_3^2 - \frac{1}{3}) - \frac{1}{2} \lambda^{\gamma,2} (\alpha_1^2 - \alpha_2^2) \quad (IV-26b)$$

$$\frac{dc}{c} = \lambda_2^{\alpha,0} + \lambda_2^{\alpha,2} (\alpha_3^2 - \frac{1}{3}) \quad (IV-26c)$$

Le terme $\pm \frac{1}{2} \lambda^{\alpha,2} (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)$ représente une déformation que subit le plan de base lorsque la projection de l'aimantation dans ce plan effectue une rotation. La contribution de ce terme à l'énergie nécessaire pour faire tourner l'aimantation du plan de base vers l'axe c doit être négligeable et ne peut pas beaucoup modifier la constante d'anisotropie k_2 . S'il en était autrement, la contribution relative de la magnétostriction à l'anisotropie dans le plan de base serait très grande, et la constante d'anisotropie k_6 dans le plan de base devrait être du même ordre de grandeur que k_2 . Or k_6 est très inférieure à k_2 , et sa valeur expérimentale est en accord satisfaisant avec le modèle des charges ponctuelles. Donc, si l'anisotropie uniaxiale des terres rares est modifiée par la variation de longueur des axes a , b et c , sa variation doit être la même que celle correspondant à

$$\frac{da}{a} = \frac{db}{b} = \lambda_1^{\alpha,0} + \lambda_1^{\alpha,2} (\alpha_3^2 - \frac{1}{3}) \quad (IV-27a)$$

$$\frac{dc}{c} = \lambda_2^{\alpha,0} + \lambda_2^{\alpha,2} (\alpha_3^2 - \frac{1}{3}) . \quad (IV-27b)$$

Les quantités $\lambda_1^{\alpha,2}$ et $\lambda_2^{\alpha,2}$ étant très inférieures à un, il revient au même d'écrire :

$$\frac{a}{a_{\perp}} = 1 + \lambda_1^{\alpha,2} \alpha_3^2 \quad (IV-28a)$$

$$\frac{c}{c_{\perp}} = 1 + \lambda_2^{\alpha,2} \alpha_3^2 \quad (IV-28b)$$

$a_{\perp}$ et $c_{\perp}$ désignant les valeurs des paramètres a et c lorsque l'aimantation est située dans le plan de base. En première approximation, l'énergie du cristal ne dépend de la longueur des axes que par les paramètres a et c .

2 - Energie du cristal

L'énergie d'un cristal de terre rare est la somme de l'énergie de ses ions positifs et de ses électrons de conduction. L'énergie des ions positifs, dont les électrons f sont dans le multiplet J le plus bas, ne dépend que des interactions électriques et magnétiques avec les autres ions, les électrons de conduction et l'extérieur. L'énergie des électrons de conduction comprend aussi les interactions électriques E_{ee} entre les électrons de conduction et dépend du niveau de la surface de Fermi, c'est-à-dire de leur énergie cinétique E_c . L'énergie magnétique s'écrit $E_m = - \vec{H} \cdot \vec{M} + \frac{1}{2} \eta M^2$. Dans le domaine ferromagnétique, l'énergie d'échange est de la forme $-\frac{1}{2} n M_D^2$; M_D est pratiquement constant à une température donnée, mais n peut varier avec a et c . Le terme coulombien de l'énergie électrique d'un ion dans le potentiel des autres ions et des électrons de conduction s'écrit :

$$V_+ = V_0^0 + u_2^0 O_2^0(\vec{J}) + u_4^0 O_4^0(\vec{J}) + u_6^0 O_6^0(\vec{J}) + u_6^6 O_6^6(\vec{J}); \quad (IV-29)$$

Le terme V_0^0 représentant l'énergie électrique qu'aurait l'ion s'il était ponctuel et situé exactement en un noeud du réseau. L'énergie magnétique et le potentiel V_+ pouvant être considérés comme des perturbations par rapport à l'hamiltonien de l'ion libre, l'énergie du cristal s'écrit :

$$E = - \vec{H} \cdot \vec{M} + \frac{1}{2} \eta M^2 - \frac{1}{2} n M_D^2 + k_{2+} \cos^2 \theta_M + k_{4+} \cos^4 \theta_M + k_{6+} \cos^6 \theta_M + V_0^0 + E_c + E_{ee}; \quad (IV-30)$$

k_{2+} , k_{4+} et k_{6+} sont les coefficients du développement de V en $\cos \theta_M$, pour des valeurs données de a et c ; n , k_{2+} , k_{4+} , k_{6+} , V_0^0 et E_c dépendent de a et c , qui dépendent eux-mêmes de θ_M à l'équilibre; $k_{2+}(a_{\perp}, c_{\perp})$, $k_{4+}(a_{\perp}, c_{\perp})$ et $k_{6+}(a_{\perp}, c_{\perp})$ sont les valeurs qu'auraient les constantes

d'anisotropie en l'absence de déformation du cristal par le champ magnétique. Ce sont ces valeurs que nous avons calculées dans les paragraphes précédents. Lorsque le cristal est immobilisé dans un champ magnétique donné, à l'équilibre, l'énergie vérifie les relations

$$\frac{\partial E}{\partial \theta_M} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial c} = 0. \quad (\text{IV-31})$$

Ces trois relations permettent de connaître les variations de a , c et $\vec{M}_D$ avec le champ. La première relation suffit pour déterminer l'aimantation lorsque l'on néglige la magnétostriction. Nous avons négligé l'énergie correspondant au travail de la force qu'exerce le support sur le cristal. On remarque que si le champ magnétique est toujours rigoureusement parallèle à l'axe c le couple s'exerçant sur l'échantillon est nul; l'échantillon est en équilibre instable. La force nécessaire pour maintenir l'échantillon en place n'est pas très grande, et travaille peu.

Les termes V_0^0 , E_c et E_{ee} sont très difficiles à calculer théoriquement. Mais on remarque que dans le domaine paramagnétique, en l'absence de champ magnétique,

$$E = V_0^0(a, c) + E_c(a, c) + E_{ee}(a, c). \quad V_0^0 + E_c + E_{ee}$$

représente donc l'énergie élastique E_l . On aura un ordre de grandeur de E_l dans le domaine ordonné en extrapolant les mesures faites dans le domaine paramagnétique. L'énergie élastique d'un monocristal de terre rare est de la forme [51]

$$E = \frac{1}{2} c_{33} e_{cc}^2 + 2c_{13} e_{aa} e_{cc} + (c_{11} + c_{12}) e_{aa}^2 \quad (\text{IV-32})$$

$$\text{avec } e_{aa} = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad e_{cc} = \frac{c - c_0}{c_0},$$

a_0 et c_0 étant les valeurs qu'auraient a et c en l'absence de contraintes, en champ nul, si l'aimantation spontanée était

nulle. Par extrapolation linéaire du domaine paramagnétique, on trouve pour le dysprosium $a_0 = 3,591 \text{ \AA}$ et $c_0 = 5,63 \text{ \AA}$. Les coefficients c_{33} , c_{13} , c_{11} et c_{12} ont été mesurés dans le domaine paramagnétique. En extrapolant, on obtient, pour le dysprosium,

$$E_L = (1,29 e_{cc}^2 + 1,450 e_{aa} e_{cc} + 3,317 e_{aa}^2) \cdot 10^{-11} \quad (\text{IV-33})$$

en erg par atome, au zéro absolu, d'où

$$\frac{\partial E_L}{\partial a} (a, c) = [0,0717 (c - c_0) + 0,515 (a - a_0)] \cdot 10^{-11} \quad (\text{IV-34a})$$

$$\frac{\partial E_L}{\partial c} (a, c) = [0,0815 (c - c_0) + 0,0717 (a - a_0)] \cdot 10^{-11} \quad (\text{IV-34b})$$

en erg par atome et par angström, a et c étant exprimés en angström.

Les coefficients $\bar{V}_2^0$, $\bar{V}_4^0$, $\bar{V}_6^0$ du développement de V en les harmoniques sphériques de θ_M sont donnés en fonction de a et c par Kasuya [33]. On en déduit les variations de ces coefficients avec a et c dans le cas du dysprosium,

$$\bar{V}_2^0 (a, c) \approx \bar{V}_{2\perp}^0 \left[1 - 28,2 \frac{c - c_\perp}{c_\perp} + 25,2 \frac{a - a_\perp}{a_\perp} \right] \quad (\text{IV-35a})$$

$$\bar{V}_4^0 (a, c) \approx \bar{V}_{4\perp}^0 \left[1 + 1,01 \frac{c - c_\perp}{c_\perp} - 6,01 \frac{a - a_\perp}{a_\perp} \right] \quad (\text{IV-35b})$$

$$\bar{V}_6^0 (a, c) \approx \bar{V}_{6\perp}^0 \left[1 - 2,08 \frac{c - c_\perp}{c_\perp} - 4,92 \frac{a - a_\perp}{a_\perp} \right] \quad (\text{IV-35c})$$

Si nous donnons à $\bar{V}_{2\perp}^0$, $\bar{V}_{4\perp}^0$ et $\bar{V}_{6\perp}^0$ les valeurs que nous avons choisi au paragraphe A, les dérivées de V sont, au zéro absolu,

$$\frac{\partial V}{\partial a} = (-32,67 + 107,43 \cos^2 \theta_M - 24,66 \cos^4 \theta_M + 12,55 \cos^6 \theta_M) \quad (\text{IV-36a})$$

$$\frac{\partial V}{\partial c} = (22,64 - 69,71 \cos^2 \theta_M + 5,37 \cos^4 \theta_M - 3,35 \cos^6 \theta_M) \quad (\text{IV-36b})$$

en erg par atome et par angström.

3 - Variation de l'énergie d'échange avec a et c

Nous connaissons ainsi l'expression de tous les termes de E en fonction de a, c et θ_M , excepté le terme d'échange. En première approximation, pour de faibles variations relatives de a et c, on peut considérer que le terme d'échange varie linéairement avec a et c. Il est alors possible de calculer cette variation : on sait qu'en champ nul, l'équilibre est atteint pour $a = a_\perp$, $c = c_\perp$ et $\theta_M = \frac{\pi}{2}$. Pour ces valeurs de a, c et θ_M on a donc $\frac{\partial E}{\partial a} = 0$ et $\frac{\partial E}{\partial c} = 0$. Pour les mêmes raisons qu'au paragraphe A, nous prendrons, dans le cas du dysprosium, $a_\perp = 3,587 \text{ \AA}$ et $c_\perp = 5,667 \text{ \AA}$ au zéro absolu.

Pour $a = a_\perp$, $c = c_\perp$, $\frac{\partial E_\ell}{\partial a} = 6,0 \cdot 10^{-15}$ et $\frac{\partial E_\ell}{\partial c} = 27,33 \cdot 10^{-15}$ en erg par atome et par Å, et des expressions (IV-36) on déduit que $\frac{\partial V}{\partial a} = -32,67 \cdot 10^{-15}$ et $\frac{\partial V}{\partial c} = 22,64 \cdot 10^{-15}$ dans les mêmes unités, pour $\cos \theta_M = 0$. On en déduit, en posant

$$E_{ech} = -\frac{1}{2} n M_D^2,$$

$$\frac{\partial E_{ech}}{\partial a} (a, c) = 2,67 \cdot 10^{-14} \quad (IV-37a)$$

$$\frac{\partial E_{ech}}{\partial c} (a, c) = -5,00 \cdot 10^{-14} \quad (IV-37b)$$

au zéro absolu, pour le dysprosium, en erg par atome et par Å, d'où les valeurs de $\frac{\partial n}{\partial a}$ et $\frac{\partial n}{\partial c}$.

H. Bartholin et D. Bloch ont calculé la variation de l'échange avec a et c dans le cas du gadolinium [52]. Dans nos notations, les valeurs des dérivées de l'échange qu'ils ont obtenues s'écrivent :

$$\frac{\partial E_{\text{ech}}}{\partial a} (a, c) = - 3,88.10^{-14}$$

$$\frac{\partial E_{\text{ech}}}{\partial c} (a, c) = - 4,06.10^{-14}$$

dans les mêmes unités. Les dérivées de l'échange par rapport aux paramètres a et c sont du même ordre de grandeur pour le dysprosium et le gadolinium.

4 - Calcul de $a(\theta_M)$ et $c(\theta_M)$

Connaissant l'expression complète de E en fonction de a , c et θ_M , nous pouvons calculer les expressions de a et c en fonction de θ_M . Celles-ci sont données par les deux équations $\frac{\partial E}{\partial a} = 0$ et $\frac{\partial E}{\partial c} = 0$, soit, à 0°K,

$$\left[71,7 (c - c_0) + 515 (a - a_0) + 2,67 \right] \cdot 10^{-14} + \frac{\partial V}{\partial a} = 0$$

$$\left[81,5 (c - c_0) + 71,7 (a - a_0) - 5 \right] \cdot 10^{-14} + \frac{\partial V}{\partial c} = 0$$

en erg par atome et par Å.

On trouve au zéro absolu, pour le dysprosium,

$$a = 3,587 - 0,0375 \cos^2 \theta_M + 0,0065 \cos^4 \theta_M - 0,0034 \cos^6 \theta_M$$

(IV-38a)

$$c = 5,667 + 0,120 \cos^2 \theta_M - 0,0126 \cos^4 \theta_M + 0,0072 \cos^6 \theta_M.$$

(IV-38b)

Soient $a_{//}$ et $c_{//}$ les valeurs de a et c lorsque l'aimantation est parallèle à l'axe c . Les variations relatives de longueur de a et c lorsque l'aimantation tourne du plan de base jusqu'à l'axe c ont pour valeur

$$\frac{a_{//} - a_{\perp}}{a_{\perp}} = - 0,0096 \quad (\text{IV-39a})$$

$$\frac{c_{//} - c_{\perp}}{c_{\perp}} = 0,0202. \quad (\text{IV-39b})$$

Il est intéressant de constater que la valeur de $\frac{c_{//} - c_{\perp}}{c_{\perp}}$ est à 30 % près la même que la valeur obtenue par Du Plessis [50] sur le terbium en extrapolant les mesures faites dans le domaine paramagnétique. On remarque que la valeur calculée de la magnétostriction en volume

$$\frac{c_{//} - c_{\perp}}{c_{\perp}} + 2 \frac{a_{//} - a_{\perp}}{a_{\perp}} \text{ est très faible.}$$

5 - Constantes d'anisotropie

Si nous remplaçons a et c par leurs expressions en fonction de $\cos \theta_M$, l'énergie du cristal est de la forme

$$E = - \vec{H} \cdot \vec{M} + \frac{1}{2} \eta M^2 + k_{2r} \cos^2 \theta_M + k_{4r} \cos^4 \theta_M + k_{6r} \cos^6 \theta_M + \dots + k_{12r} \cos^{12} \theta_M. \quad (\text{IV-40})$$

Les quantités k_{2r} , k_{4r} , ..., k_{12r} représentent les constantes d'anisotropie en présence de magnétostriction. On remarque que, à l'équilibre,

$$\frac{dE}{d\theta_M} = \frac{\partial E}{\partial \theta_M} + \frac{\partial E}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial \theta_M} + \frac{\partial E}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial \theta_M} = \frac{\partial E}{\partial \theta_M}. \quad (\text{IV-41})$$

Seuls, V et les deux premiers termes de E sont des fonctions explicites de θ_M , donc $\frac{\partial E}{\partial \theta_M} = \frac{\partial V}{\partial \theta_M} + H M_D \sin \theta_M - \eta M_D^2 \sin \theta_M \cos \theta_M$; E varie avec θ_M comme $V - \vec{H} \cdot \vec{M} + \frac{1}{2} \eta M^2$. Les constantes d'anisotropie k_{2r} , k_{4r} , etc... sont les mêmes que si E

s'écrivait $E = - \vec{H} \cdot \vec{M} + \frac{1}{2} \eta M^2 + V [a(\theta_M), c(\theta_M), \theta_M]$.

La dérivée totale de E est de la forme

$$\frac{dE}{d\theta_M} = H M_D \sin \theta_M - \eta M_D \sin \theta_M \cos \theta_M - 2 \sin \theta_M \cos \theta_M k_{2r} - 4 \sin \theta_M \cos^3 \theta_M k_{4r} \dots$$

La somme des termes $- 2 \sin \theta_M \cos \theta_M k_{2r} - \dots$ doit être identique à la dérivée partielle de V par rapport à θ_M pour toutes les valeurs de a, c et θ_M correspondant à un équilibre. Donc les termes de cette somme et de V ayant la même expression en $\sin \theta_M$ et $\cos \theta_M$ une fois a et c explicités en fonction de θ_M doivent être identiques. En particulier, k_{2r} est égal au coefficient du terme en $2 \sin \theta_M \cos \theta_M$ de

$\frac{\partial V}{\partial \theta_M} [a(\theta_M), c(\theta_M), \theta_M]$. Le terme d'ordre le plus bas en $\cos \theta_M$ de $\frac{\partial V}{\partial \theta_M} (a, c, \theta_M)$ est

$$2 \sin \theta_M \cos \theta_M \left[\frac{3}{2} \bar{V}_2^0(a, c) - \frac{30}{8} \bar{V}_4^0(a, c) + \frac{105}{16} \bar{V}_6^0(a, c) \right].$$

Le coefficient k_{2r} ne peut provenir que de cette expression. Lorsque a et c sont explicités en fonction de θ_M , le terme en $2 \sin \theta_M \cos \theta_M$ de cette expression n'est autre que

$$\frac{3}{2} \bar{V}_2^0(a_{\perp}, c_{\perp}) - \frac{30}{8} \bar{V}_4^0(a_{\perp}, c_{\perp}) + \frac{105}{16} \bar{V}_6^0(a_{\perp}, c_{\perp})$$

c'est à dire $k_{2+}(a_{\perp}, c_{\perp})$. Donc

$$k_{2r} = k_{2+}. \quad (IV-42)$$

La variation des paramètres a et c avec la direction de l'aimantation spontanée ne modifie pas la valeur de la constante d'anisotropie d'ordre deux. On remarque que cette propriété de k_2 est indépendante des valeurs numériques de E_L et de V. Elle est valable pour toutes les terres rares, à toute température.

Plus généralement, la constante d'anisotropie d'ordre deux d'une substance uniaxe est la même que si les paramètres a et c du cristal ne variaient pas quand l'aimantation tourne par rapport aux axes cristallographiques.

Le désaccord entre la valeur théorique et la valeur expérimentale de la susceptibilité des terres rares dans le domaine ferromagnétique dans un champ parallèle à l'axe c doit donc être expliqué par un autre mécanisme plus complexe.

C H A P I T R E V

ANISOTROPIE DE LA SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE

DE LA MAGNETOPLOMBITE

L'expression (11) du chapitre II,

$$M_x = \frac{C H_{\text{eff},x}}{T} \left[1 - \frac{(2J - 1)(2J + 3)}{5kT} u_{2x}^0 \right] + O\left(\frac{1}{T^3}\right),$$

permet de calculer la susceptibilité paramagnétique d'une substance magnétique contenant un ou plusieurs sous-réseaux. Nous avons étudié dans le chapitre III le cas des terres rares, qui ne contiennent qu'un seul sous-réseau magnétique. Dans ce chapitre, nous étudions la susceptibilité paramagnétique d'un monocristal de magnétoplombite, substance qui contient plusieurs sous-réseaux magnétiques. Nous comparons la valeur expérimentale de l'anisotropie de la température de Curie paramagnétique avec la valeur théorique déduite des valeurs expérimentales des coefficients d'échange et de la constante k_2 d'anisotropie au zéro absolu [5]. L'accord est ici satisfaisant, contrairement au cas des terres rares.

La magnétoplombite, de formule chimique $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, est une substance ferrimagnétique. Sa température d'ordre est de 725°K [53]. Elle possède une structure cristallographique hexagonale. Les douze ions fer se répartissent en trois sites octaédriques a , k et f_2 contenant respectivement un, six et deux ions fer, un site tétraédrique f_1 contenant deux ions fer et un site bipyramidal b n'en contenant qu'un [54].

Le moment magnétique à saturation absolue est de $20 \mu_B$; il résulte d'un arrangement ferrimagnétique dans lequel les spins des sites f_1 et f_2 seraient parallèles entre eux et antiparallèles aux spins des sites a , b et k [55]. L'énergie magnétocristalline est représentée dans le domaine ordonné par l'expression $k_2 \cos^2 \theta_M + k_4 \cos^4 \theta_M$, θ_M désignant l'angle de l'aimantation avec l'axe c , de facile aimantation. Au zéro absolu la valeur expérimentale de k_2 est de l'ordre de $-2,8 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ [53], k_4 est de l'ordre du centième de k_2 ; la contribution dipolaire à k_2 est positive, de l'ordre de [56] $1,5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$. La contribution essentielle proviendrait d'une interaction spin-orbite au second ordre sur l'ion du site bipyramidal, les ions Fe^{3+} étant dans un état S [57]. L'étude par effet Mössbauer [58] suggère pour les ions fer une répartition en deux sous-réseaux A et B, soumis à des champs moléculaires d'intensités différentes.

Le sous-réseau A comporterait les ions des sites b , f_1 et f_2 et le sous-réseau B les ions des sites a et k .

A - RESULTATS EXPERIMENTAUX - COEFFICIENTS DE CHAMP MOLECULAIRE

La susceptibilité a été mesurée par R. Aléonard au moyen d'une balance de translation de type classique [59], depuis la température d'ordre jusqu'à 1200°K . A la précision des expériences, la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire χ_M mesurée suivant l'axe c peut être représentée entre 800 et 1200°K par l'équation

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{T}{C'} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma'}{T - \theta_p'} \quad (V-1)$$

avec $C' = 65$, $\frac{1}{\chi_0} = 38,21$, $\sigma' = 4367$ et $\theta_p' = 655^\circ\text{K}$. Cette forme est caractéristique d'une substance ferrimagnétique à deux sous-réseaux [60]. La magnétoplombite étant un isolant,

les électrons des ions Fe^{3+} , qui seuls possèdent un moment magnétique, sont bien localisés. La différence entre les constantes de Curie théorique, $C = 52,5$ pour les 12 ions Fe^{3+} , et expérimentale résulte de la variation des coefficients de champ moléculaire avec la température. En prenant une variation de ces coefficients avec la température du type $n(T) = n(0^\circ\text{K})(1 + \gamma T)$ [61], on trouve

$\gamma = \chi'_0 \left(\frac{1}{C_T} - \frac{1}{C} \right) = -0,94 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1}$. Il est intéressant de remarquer que dans le cas des terres rares, γ peut être évalué à partir de la variation de la température d'ordre avec la pression [51], et de la dilatation thermique [44,45,46]. Dans ce cas la valeur de γ ainsi obtenue ne permet pas d'expliquer la différence entre la constante de Curie expérimentale et la constante de Curie théorique.

Nous supposons que les sous-réseaux dans l'état paramagnétique sont les mêmes que ceux dans l'état ferrimagnétique. Les coefficients de champ moléculaire n_{AA} , n_{BB} et n_{AB} sont définis par les relations

$$\vec{M}_A = \frac{C}{T} (\vec{H} + n_{AA} \lambda \vec{M}_A + n_{AB} \mu \vec{M}_B) \quad (\text{V-2a})$$

$$\vec{M}_B = \frac{C}{T} (\vec{H} + n_{AB} \lambda \vec{M}_A + n_{BB} \mu \vec{M}_B) \quad (\text{V-2b})$$

$\vec{M}_A$ et $\vec{M}_B$ étant les aimantations des sous-réseaux A et B et λ et μ les proportions d'atomes A et B, l'anisotropie étant négligée pour l'instant. Dans un cristal possédant deux sous-réseaux magnétiques, les valeurs de ces coefficients à 0°K sont reliées aux paramètres χ_0 , σ et θ_p de l'hyperbole $\frac{1}{\chi_M}(T)$ qui donnerait l'inverse de la susceptibilité en l'absence de dilatation thermique par les relations [60]

$$\frac{1}{\chi_0} = - (2 \lambda \mu n_{AB} + \lambda^2 n_{AA} + \mu^2 n_{BB}) \quad (V-3a)$$

$$\sigma = C \lambda \mu \left[\lambda (n_{AA} - n_{AB}) - \mu (n_{BB} - n_{AB}) \right]^2 \quad (V-3b)$$

$$\theta = C \lambda \mu (n_{AA} + n_{BB} - 2n_{AB}) . \quad (V-3c)$$

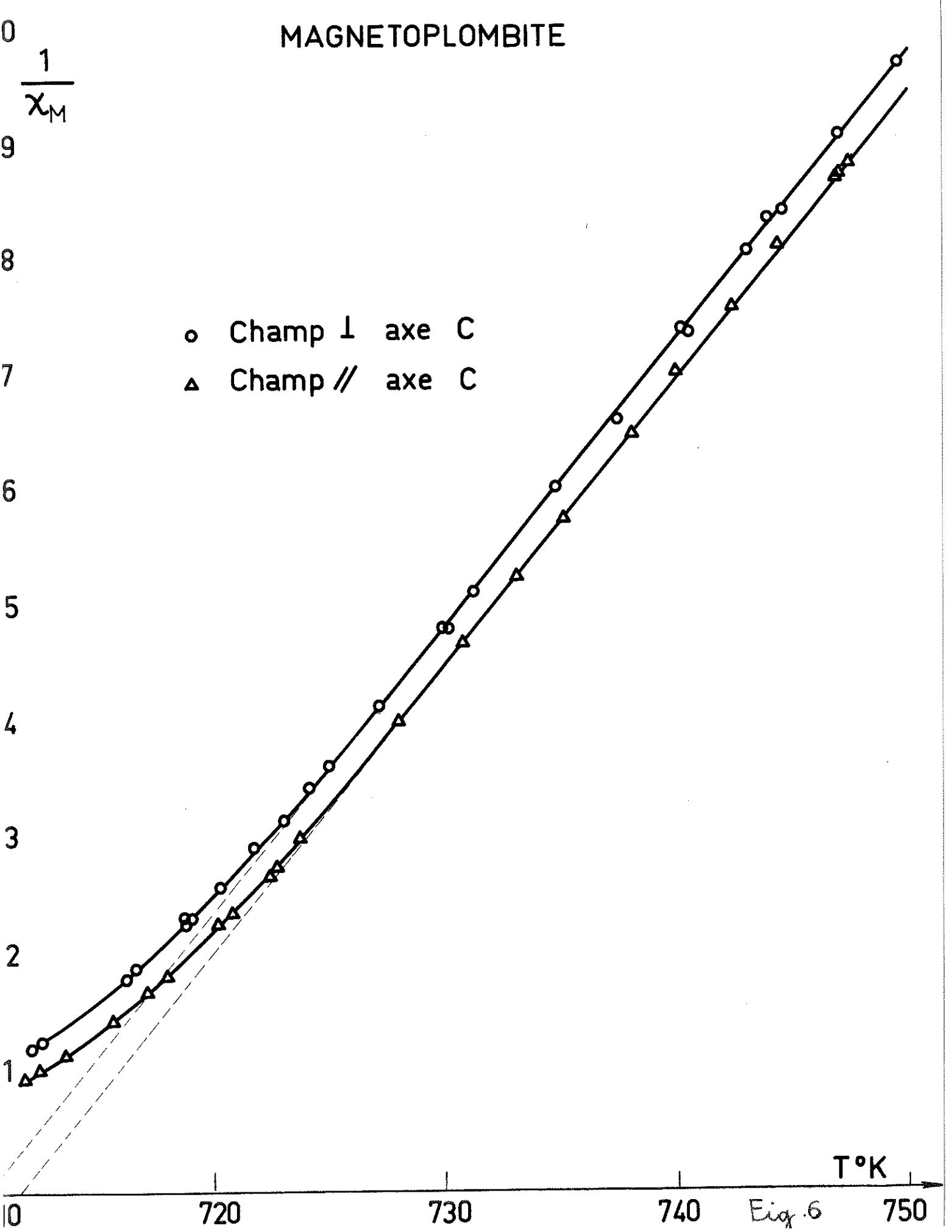
Le jeu de valeurs $n_{AA}(0^\circ K) = 35$, $n_{AB}(0^\circ K) = - 550$ et $n_{BB}(0^\circ K) = - 393$, en oersted at.gr/u.é.m est, parmi ceux pour lesquels la magnétoplombite reste ferrimagnétique jusqu'au zéro absolu, celui qui donne à la susceptibilité paramagnétique la valeur la plus proche de l'expérience et donne, conformément à l'expérience [58], l'aimantation la plus grande sur le sous-réseau A au-dessous de la température de Curie.

La susceptibilité paramagnétique a également été mesurée suivant une direction perpendiculaire à l'axe c (figure 6). Dans le domaine des températures étudiées, de la température de Curie ferromagnétique à $860^\circ K$, les courbes représentant les inverses des susceptibilités perpendiculaire et parallèle à l'axe c , se déduisent l'une de l'autre par une translation de $1,3 \pm 0,2^\circ K$. On en déduit que la température de Curie paramagnétique $\theta_{p\perp}$ selon une direction perpendiculaire à l'axe est inférieure à la température de Curie $\theta_{p\parallel}$ suivant l'axe c , avec $\theta_{p\perp} - \theta_{p\parallel} = - (1,3 \pm 0,2)^\circ K$.

B - INTERPRETATION DE L'ANISOTROPIE DE LA SUSCEPTIBILITE

Nous allons d'abord évaluer la contribution à l'anisotropie provenant de l'environnement cristallin de l'ion du site bipyramidal. L'anisotropie relative de la susceptibilité étant faible, l'aimantation $\vec{M}_{A_1}$ du sous-réseau A_1 des atomes du site bipyramidal est donné en fonction du champ

MAGNETOPLOMBITE



effectif $\vec{H}_{\text{eff},A_1}$ agissant sur le sous-réseau A_1 par

$$M_{A_1} = \frac{C H_{\text{eff},A_1}}{T} \left[1 - \frac{3 \cos^2 \theta_f - 1}{10kT} (2S - 1)(2S + 3) u_{2A}^0 \right] \quad (\text{V-4})$$

θ_f étant l'angle de $\vec{H}_{\text{eff},A_1}$ avec l'axe z , et u_{2A}^0 le coefficient de $O_2^0(\vec{S})$ dans le développement en équivalents opératoriels de Stevens de la contribution V_{A_1} de l'environnement cristallin à l'hamiltonien des atomes du site bipyramidal, l'axe z étant pris comme axe de quantification. Le spin de l'ion Fe^{3+} est $S = \frac{5}{2}$. Nous écrirons M_{A_1} sous la forme

$M_{A_1} = (C/T) H_{\text{eff},A_1} (1 + \alpha/T)$. Soit A_2 le sous-réseau des autres atomes de A , et soient λ_1, λ_2 et μ les proportions respectives d'atomes sur les sites A_1, A_2 et B . Si l'on ne tient pas compte de l'anisotropie des interactions d'échange entre les ions, les aimantations $\vec{M}_{A_1}, \vec{M}_{A_2}$ et $\vec{M}_B$ des sous réseaux A_1, A_2 et B sont solutions du système

$$M_{A_1} = \frac{C}{T} (1 + \frac{\alpha}{T}) \left[n_{AA} (\lambda_1 M_{A_1} + \lambda_2 M_{A_2}) + n_{AB} \mu M_B + H \right] \quad (\text{V-5a})$$

$$M_{A_2} = \frac{C}{T} \left[n_{AA} (\lambda_1 M_{A_1} + \lambda_2 M_{A_2}) + n_{AB} \mu M_B + H \right] \quad (\text{V-5b})$$

$$M_B = \frac{C}{T} \left[n_{BA} (\lambda_1 M_{A_1} + \lambda_2 M_{A_2}) + n_{BB} \mu M_B + H \right]. \quad (\text{V-5c})$$

L'aimantation totale est égale à la somme $\lambda_1 \vec{M}_{A_1} + \lambda_2 \vec{M}_{A_2} + \mu \vec{M}_B$. La valeur de la susceptibilité χ est donnée par l'équation

$$\frac{1}{\chi_{\text{at}}} = \frac{-\left[\lambda_1 + \frac{\lambda_2}{U}\right] \mu \left[(n_{AB})^2 - n_{AA} n_{BB} \right] - \frac{T}{C} \left[\frac{n_{BB} \mu}{U} + n_{AA} \left(\lambda_1 + \frac{\lambda_2}{U} \right) \right] + \frac{T^2}{C^2 U}}{\left(2 n_{AB} - n_{AA} - n_{BB} \right) \mu \left(\lambda_1 + \frac{\lambda_2}{U} \right) + \frac{T}{C} \left(\lambda_1 + \frac{\lambda_2}{U} + \frac{\mu}{U} \right)} \quad (\text{V-6})$$

avec $U = 1 + \frac{\alpha}{T}$. Lorsqu'il n'y a pas d'anisotropie, $\alpha = 0$ et l'on retrouve la valeur de la susceptibilité d'une substance ferrimagnétique isotrope à deux sous-réseaux [60]. On en déduit que l'anisotropie de la température de Curie paramagnétique due à l'environnement cristallin est

$$\theta_{P\perp} - \theta_{P//} = \frac{48}{10} \lambda_1 \frac{C}{k} \frac{u_{2A}^0}{\theta_P} \left[n_{AA} + \frac{\lambda(n_{AA})^2 - \mu n_{AA} n_{BB} + 2\mu(n_{AB})^2}{\sqrt{(n_{AA}\lambda - n_{BB}\mu)^2 + 4\lambda\mu(n_{AB})^2}} \right].$$

La deuxième constante d'anisotropie k_4 étant de l'ordre du centième de k_2 , les autres termes du développement en équivalents opératoriels de Stevens de V_{A_1} sont petits devant $u_{2A}^0 \theta_2^0 (\vec{S})$. V_{A_1} s'écrit donc $V_{A_1} = u_{2A}^0 [3S_z^2 - S(S+1)]$

l'axe z étant choisi parallèle à l'axe c . Dans l'approximation classique, au zéro absolu, $V_{A_1} = S(S - \frac{1}{2})(3 \cos^2 \theta_M - 1) u_{2A}^0$ [33]. On peut donc évaluer la valeur de u_{2A}^0 par la relation $k_2^i (0^\circ K) = 3NS(S - \frac{1}{2}) u_{2A}^0$, où N est le nombre de porteurs et k_2^i la contribution à k_2 de l'environnement cristallin : $k_2^i (0^\circ K) = -4,3 \cdot 10^6$ ergs/cm³. On en déduit que l'anisotropie correspondante de la température de Curie est égale à $-1^\circ K$.

A partir des coefficient de couplage [56], on peut évaluer la contribution dipolaire k_2'' à k_2 ; k_2'' , exprimé en erg par centimètre cube, est donné par l'expression

$$0,0305 M_A^2 + 0,0827 |M_A M_B| - 0,1749 M_B^2,$$

où M_A et M_B sont exprimés en magnétons de Bohr. Cette expression classique de k_2'' reste vraie en première approximation au-dessus du point d'ordre. Dans le domaine paramagnétique, k_2'' est relié à l'anisotropie de la susceptibilité par la relation

$k_2'' = \frac{1}{2} (\chi_{\perp}'' - \chi_{\parallel}'') H^2$, $\chi_{\perp}''$ et $\chi_{\parallel}''$ désignant les contributions de l'énergie dipolaire magnétique à $\chi_{\perp}$ et $\chi_{\parallel}$. Des relations précédentes, on déduit que la contribution du couplage dipolaire à la valeur de $\theta_{p\perp} - \theta_{p\parallel}$ est de $-0,2^\circ\text{K}$, beaucoup moins importante que la contribution de l'environnement cristallin. La valeur de $\theta_{p\perp} - \theta_{p\parallel}$ déterminée par la somme de ces deux contributions est égale à $-1,2^\circ\text{K}$, en bon accord avec la valeur expérimentale $-(1,3 \pm 0,2^\circ\text{K})$.

C O N C L U S I O N

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé et précisé les définitions de l'aimantation, de l'énergie et de l'énergie libre d'une substance magnétique. Nous avons effectué le calcul en mécanique quantique des principales propriétés de ces grandeurs. Un exposé plus général et plus approfondi de la magnétostatique quantique pourrait être fait en faisant appel à la relativité et à la théorie quantique des champs. Par exemple, l'interaction électromagnétique entre deux particules dont les fonctions d'ondes se recouvrent ne peut pas être écrite en mécanique quantique classique.

Dans le deuxième chapitre, nous avons établi une expression donnant en fonction du champ effectif l'aimantation d'un sous-réseau magnétique d'un monocristal possédant un ou plusieurs sous-réseaux magnétiques dont les ions sont des ions terres rares ou des ions Fe^{3+} ou Mn^{2+} . Nous avons également donné l'expression de l'inverse de la susceptibilité d'une substance possédant un seul sous-réseau magnétique en fonction du champ magnétique appliqué. L'anisotropie de l'aimantation d'un monocristal possédant q sous-réseaux ne dépend que de $2q$ paramètres de champ cristallin. En particulier, l'anisotropie de l'aimantation d'un monocristal ne possédant qu'un sous-réseau magnétique ne dépend que de deux paramètres de champ cristallin, et d'un seul lorsqu'un axe du cristal peut être assimilé à un axe de révolution.

Nous avons appliqué ces calculs aux monocristaux de terres rares, et à la magnétoplombite. Ils pourraient être utilisés de même pour calculer les paramètres de champ cristallin d'ordre deux de nombreuses substances dont les ions magnétiques sont des ions terres rares ou des ions Fe^{3+} ou Mn^{2+} , lorsqu'il est possible d'obtenir des monocristaux de ces substances. Les valeurs ainsi obtenues pourraient être comparées aux valeurs calculées à l'aide du modèle des charges ponctuelles écrantées.

Enfin, il semble que des études nouvelles seraient nécessaires pour interpréter quantitativement d'une manière satisfaisante l'anisotropie magnétique des terres rares.

Il serait intéressant de pouvoir évaluer expérimentalement la part de l'anisotropie de l'échange dans les terres rares, par exemple en mesurant la susceptibilité en champ fort dans le domaine paramagnétique.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - P. BOUTRON
Ann. de Phys., 1969, à paraître.
- 2 - P. BOUTRON
J. de Phys., 1969, 30, 413.
- 3 - P. BOUTRON
C.R. Acad. Sc. Paris, 1966, 263, 892.
- 4 - R. ALEONARD, P. BOUTRON et D. BLOCH
J. Phys. Chem. Solids, 1969, à paraître.
- 5 - R. ALEONARD, D. BLOCH et P. BOUTRON
C.R. Acad. Sc. Paris, 1966, 263, 951.
- 6 - W.F. BROWN Jr.
Magnetostatic Principles in Ferromagnetism, North-Holland Publ. Co, Amsterdam, 1962.
- 7 - E. DURAND
Magnétostatique, Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1968.
- 8 - C. KITTEL
Eléments de Physique Statistique, Dunod, Paris, 1961.
- 9 - E.A. GUGGENHEIM
Proceed. Roy. Soc. (London), 1936, A 155, 49, 70.
- 10 - G. BRUHAT
Electricité, Masson et Cie, Editeurs, Paris, 1967.
- 11 - L. LANDAU et E. LIFCHITZ
Mécanique quantique, Editions Mir, Moscou, 1966.

- 12 - L. LANDAU et E. LIFCHITZ
Théorie du champ, Editions Mir, Moscou, 1966.
- 13 - A. MESSIAH
Mécanique quantique, Dunod, Paris, 1962.
- 14 - L.I. SCHIFF
Quantum Mechanics, MacGraw-Hill, 1955.
- 15 - J.H. VAN VLECK
The theory of Electric and Magnetic Susceptibilities,
Oxford University Press, 1965.
- 16 - F. HARTMANN-BOUSTRON
Thèse, Université de Paris, 1963.
- 17 - P. WEISS
J. de Phys., 1907, 4e s, t 4, 661.
- 18 - E.R. CALLEN et H.B. CALLEN
J. Phys. Chem. Solids, 1960, 16, 310.
- 19 - H.B. CALLEN et E.R. CALLEN
J. Phys. Chem. Solids, 1966, 27, 1271.
- 20 - G. AUBERT
J. Appl. Phys., 1968, 39, 504.
- 21 - J. VEERMAN, J.J.M. FRANSE et G.W. RATHENAU
J. Phys. Chem. Solids, 1963, 24, 947.
- 22 - J. WINTER
J. de Phys., 1965, 26, 44.
- 23 - W.G. PENNEY et R. SCHLAPP
Phys. Rev., 1932, 41, 194.
- 24 - A.H. COOKE, R. LAZENBY et M.J.M. LEASK
Proc. Phys. Soc., 1965, 85, 767.

- 25 - B. BLEANEY et D.J.E. INGRAM
Proc. Roy. Soc., 1951, A 205, 336.
- 26 - I. KIMURA et NORIKIYO URYU
J. Chem. Phys., 1966, 45, 368.
- 27 - B. BLEANEY
Proc. Roy. Soc., 1963, A 276, 39.
- 28 - M.E. LINES
Phys. Rev., 1965, 137, A 982.
- 29 - E. HIRAHARA et M. MURAKAMI
J. Phys. Chem. Solids, 1958, 7, 281.
- 30 - E.R. CALLEN
Phys. Rev., 1961, 124, 1373.
- 31 - M.E. LINES
Phys. Rev., 1967, 156, 534.
- 32 - R.J. ELLIOTT
Rado et Suhl, Magnetism, IIa, Academic Press,
New York, 1965, 385.
- 33 - T. KASUYA
Rado et Suhl, Magnetism, IIb, Academic Press,
New York, 1966, 271.
- 34 - J.L. FERON, G. HUG et R. PAUTHENET
Colloque International sur les Eléments des terres rares,
Grenoble, Edit. du C.N.R.S., 1969.
- 35 - M.T. HUTCHINGS
Solid State Physics, Vol. 16, Seitz et Turnbull,
Academic Press, New York and London, 1964, 227.
- 36 - D.R. BEHRENDT, S. LEGVOLD et F.H. SPEDDING
Phys. Rev., 1958, 109, 1544.

- 37 - C.D. GRAHAM Jr.
Proceedings of the International Conference on Magnetism,
Institute of Physics and the Physical Society,
Nottingham, 1964, 740.
- 38 - J.J. RHYNE et A.E. CLARK
J. Appl. Phys., 1967, 38, 1379.
- 39 - J.L. FERON
Thèse d'Etat, Université de Grenoble, 1969.
- 40 - D.E. HEGLAND, S. LEGVOLD et F.H. SPEDDING
Phys. Rev., 1963, 131, 158.
- 41 - D.L. STRANDBURG, S. LEGVOLD et F.H. SPEDDING
Phys. Rev., 1961, 127, 2046.
- 42 - R.W. GREEN, S. LEGVOLD et F.H. SPEDDING
Phys. Rev., 1961, 122, 827.
- 43 - Yu P. IRKHIN, V.V. DRUZHININ et A.A. KAZAKOV
Sov. Phys. JETP, 1968, 27, 4, 633.
- 44 - F.J. DARNELL et E.P. MOORE
J. Appl. Phys., 1963, 34, 1337.
- 45 - F.J. DARNELL
Phys. Rev., 1963, 130, 1825.
- 46 - F.J. DARNELL
Phys. Rev., 1963, 132, 1098.
- 47 - L. NÉEL[?]
Colloque National de Magnétisme, Strasbourg, Edit. du
C.N.R.S., Juillet 1957.
- 48 - F. TROMBE
C.R. Acad. Sc. Paris, 1953, 236, 591.

- 49 - R.Z. LEVITIN et B.K. PONOMAREV
Bull. Acad. Sciences U.R.S.S., 1967, 1024.
- 50 - P. de V. DU PLESSIS
Phil. Mag., 1963, 18, 145.
- 51 - H. BARTHOLIN et D. BLOCH
J. Phys. Chem. Solids, 1968, 29, 1063.
- 52 - H. BARTHOLIN et D. BLOCH
A paraître.
- 53 - R. PAUTHENET et G. RIMET
C. R. Acad. Sc. Paris, 1959, 249, 1875.
- 54 - V. ADELSKÖLD
Ark. Kem. Min. Geol., 1938, 12A, 1.
- 55 - J. SMIT et H.P.J. WIJN
Eerites, Philips, Dunod, Paris, 1961.
- 56 - H.B.G. CASIMIR, J. SMIT, U. ENZ, J.F. FAST, H.P.J. WIJN,
E.W. GORTER, A.J.W. DUYVESTEYN, J.D. FAST et J.J. de JONG
J. Phys. Rad., 1959, 20, 360.
- 57 - N. FUCHIKAMI
J. Phys. Soc. Japan, 1965, 20, 760.
- 58 - J.J. VAN LOEF et P.J.M. FRANSSEN
Phys. Lett., 1963, 7, 225.
- 59 - R. ALEONARD
J. Phys. Chem. Solids, 1960, 15, 167.
- 60 - L. NÉEL
Ann. Phys., 1948, 3, 137.
- 61 - L. NÉEL
Ann. Phys., 1937, 8, 237.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : Magnétostatique quantique</u>	4
A - Interaction électromagnétique entre deux ensembles de particules	4
1 - Champ électromagnétique et hamiltonien	4
2 - Champ d'une particule en un point éloigné	8
3 - Hamiltonien dans un champ magnétique uniforme et interaction dipolaire magnétique	10
B - Hamiltonien d'une substance magnétique	12
1 - Hamiltonien atomique	12
2 - Ensemble canonique	14
C - Force et couple dus au champ magnétique	18
1 - Calcul de la force	18
2 - Calcul du couple	21
3 - Travail de la force et du couple	22
D - Quelques propriétés des substances magnétiques	24
E - Energie d'anisotropie magnétocristalline	26
Conclusion du chapitre I	30

<u>CHAPITRE II</u> : Anisotropie magnétique au-dessus du point d'ordre et paramètres d'environnement cristallin	33
A - Expression générale de l'aimantation et convergence au-dessus du point d'ordre du développement en $\frac{1}{T}$ de l'aimantation	36
B - Expression de l'aimantation d'un sous-réseau magnétique d'un cristal à un ou plusieurs sous-réseaux	38
C - Susceptibilité d'un cristal magnétique ne possédant qu'un seul type d'ion dans un seul site cristallin	42
1 - Expression générale de la susceptibilité d'un monocristal	42
2 - Symétries particulières	47
3 - Susceptibilité d'un polycristal	48
D - Energie libre et constantes d'anisotropie	49
<u>CHAPITRE III</u> : Anisotropie de la susceptibilité paramagnétique des monocristaux de terres rares : Gd, Tb, Dy, Ho et Er	52
A - Variation de la susceptibilité avec la température et la direction du champ	53
1 - Terbium, dysprosium, holmium et erbium	54
2 - Gadolinium	55
B - Variation thermique de u_{2z}^0	56

<u>CHAPITRE IV : Anisotropie des terres rares au</u> zéro absolu	60
A - Calcul de perturbation classique	60
1 - Influence des imperfections du cristal sur la valeur de l'aimantation	64
a - cas où k_4 et k_6 peuvent être négligés	65
b - cas où k_4 et k_6 ne sont pas négligeables	67
2 - Valeurs théorique et expérimentale de u_2^0 au zéro absolu	67
B - Calcul de l'aimantation par diagonalisation de l'hamiltonien atomique	68
C - Anisotropie de l'échange	72
D - Magnétostriction	74
1 - Expression générale de la magnétostriction	75
2 - Energie du cristal	77
3 - Variation de l'énergie d'échange avec a et c	80
4 - Calcul de $a(\theta_M)$ et $c(\theta_M)$	81
5 - Constantes d'anisotropie	82
<u>CHAPITRE V : Anisotropie de la susceptibilité</u> paramagnétique de la magnétoplombite	85
A - Résultats expérimentaux - coefficients de champ moléculaire	86
B - Interprétation de l'anisotropie de la susceptibilité	88
<u>CONCLUSION</u>	92
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	94
<u>TABLE DES MATIÈRES</u>	99