



HAL
open science

LE CHAMP MOLÉCULAIRE

A. Herpin

► **To cite this version:**

A. Herpin. LE CHAMP MOLÉCULAIRE. Journal de Physique Colloques, 1971, 32 (C1), pp.C1-4-C1-10. 10.1051/jphyscol:1971102 . jpa-00213904

HAL Id: jpa-00213904

<https://hal.science/jpa-00213904>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LE CHAMP MOLÉCULAIRE

par A. HERPIN

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique.
C. E. N. Saclay, France

La théorie du ferromagnétisme de Weiss. — Le champ moléculaire fut inventé en 1907 par Pierre Weiss pour traduire les fortes interactions qui devaient exister entre les moments magnétiques pour produire la saturation de l'aimantation dans les ferromagnétiques. Cette nécessité d'interactions fortes n'avait échappé ni à Curie ni à Langevin qui écrivait dans son mémoire, aujourd'hui historique : « on voit donc quelle est l'importance des actions mutuelles entre les molécules qui rendent seules possible la saturation magnétique encore extrêmement éloignée pour le même champ extérieur, dans le cas des substances faiblement magnétiques ». Pierre Weiss suppose qu'un moment magnétique atomique est soumis à un champ qui est la somme du champ appliqué et d'un champ « moléculaire » qui représente l'action des autres moments magnétiques :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_m. \quad (1)$$

Peut-être influencé par la théorie des diélectriques de Lorentz, Weiss adopte comme seconde hypothèse la proportionnalité du champ moléculaire à l'aimantation M

$$\mathbf{H}_m = W\mathbf{M} \quad (2)$$

où W est une constante indépendante de la température.

Il admet ⁽¹⁾ alors que la valeur moyenne de la projection du moment magnétique d'un atome en direction du champ est donnée par la formule de Langevin, établie pour les paramagnétiques. L'aimantation, qui est N fois cette projection, est donc donnée, à la température T , par l'équation

$$M = M_0 \mathcal{L}(\mu_0(H_0 + H_m)/kT) \quad (3)$$

$M_0 = N\mu_0$ étant l'aimantation à saturation à $T = 0$. $\mathcal{L}(x)$ est la fonction classique de Langevin. On connaît les résultats éclatants de cette théorie :

— existence d'un point critique, la température de Curie T_c ,

— interprétation, au-dessus de T_c , de la loi de Curie donnant la variation de la susceptibilité paramagnétique avec la température :

$$\chi = C/(T - T_c) \quad (4)$$

C est la constante de Curie égale à $N\mu_0/3k$. La température de Curie est le produit de C par la constante de champ moléculaire W . $T_c = C.W$,

— variation, au-dessous de T_c , de l'aimantation spontanée avec la température en accord raisonnable avec l'expérience.

En fait, Pierre Weiss avait fait beaucoup plus que de donner une théorie cohérente du ferromagnétisme,

⁽¹⁾ Il est intéressant de noter dès maintenant l'importance de cette hypothèse, qui était passée inaperçue aux yeux de Weiss, et qui est pourtant la plus fondamentale, bien que peut-être la plus critiquable du point de vue de la rigueur.

il avait inventé le premier modèle expliquant les phénomènes coopératifs ⁽²⁾. Il l'avait d'ailleurs fait d'une façon « naïve », sans jamais se poser de question sur la validité des hypothèses sur lesquelles repose sa théorie ⁽³⁾. L'autre aspect de la théorie de Weiss est de traduire les interactions entre moments magnétiques par un champ fictif. Cette idée simple permet de rendre intuitive cette interaction. Elle allait permettre de découvrir le ferrimagnétisme, l'antiferromagnétisme, l'héliamagnétisme. C'est un des outils les plus puissants qui a permis de construire ce monument qu'est le magnétisme. Il a fallu pour cela adapter le champ moléculaire aux différents cas, la modification essentielle étant l'introduction par Néel du champ moléculaire local. Aujourd'hui que le Congrès de Magnétisme se tient à Grenoble, il nous a paru digne d'intérêt de consacrer quelques minutes à réfléchir sur la théorie du champ moléculaire. J'aurais plutôt pour but de discuter des principes qui sont à la base de la théorie du champ moléculaire que de rappeler les succès considérables auxquels il a conduit, sinon cet article ne serait qu'un résumé d'une grande partie des recherches de ce dernier quart de siècle en magnétisme.

Champ moléculaire de Weiss. — Considérons un système de spins en interaction décrit par un hamiltonien de Heisenberg-Dirac et soumis au champ \mathbf{H}_0

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - g\mu_B \mathbf{H}_0 \sum_i \mathbf{S}_i. \quad (5)$$

De l'équation du mouvement du spin \mathbf{S}_i

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{S}_i}{\partial t} = [\mathbf{S}_i, \mathcal{H}] \quad (6)$$

on déduit

$$i\hbar \frac{\partial \mathbf{S}_i}{\partial t} = g\mu_B \mathbf{S}_i \wedge (\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_i) \quad (7)$$

où

$$\mathbf{H}_i = \frac{1}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j. \quad (8)$$

Le mouvement du spin \mathbf{S}_i est analogue à celui d'un moment magnétique dans un champ \mathbf{H}_i . Sous cette forme, l'expression du champ moléculaire est rigoureuse, mais le spin variant d'atome à atome, \mathbf{H}_i est

⁽²⁾ Une théorie tout à fait analogue fut proposée ultérieurement par Bragg et Williams pour expliquer l'ordre dans les alliages.

⁽³⁾ Il est intéressant, pour qui aime étudier l'évolution des concepts, de lire la communication de Weiss au Congrès Solvay de 1930 dans laquelle il analyse le problème de l'équation d'état et du champ moléculaire sans faire allusion à la théorie de Heisenberg exposée par Pauli dans le même Congrès. Il est certain que pour son créateur, la théorie du champ moléculaire était un modèle qui rendait bien compte des faits expérimentaux, de même que l'équation de Van der Waals en théorie des gaz, mais l'idée qu'il s'agissait là du premier terme d'un développement semble ne pas l'avoir effleuré. Pour lui, le champ moléculaire était une réalité physique.

variable dans l'espace et le temps $\mathbf{H}_i(\mathbf{r}_i, t)$. Il faut donc distinguer deux concepts bien différents, d'une part le champ moléculaire que nous venons de définir rigoureusement à partir d'un hamiltonien qui est une forme bilinéaire des spins, d'autre part l'approximation statistique qui conduit à la relation (2). Cette approximation consiste à négliger cette variation, en confondant $\mathbf{H}_i(\mathbf{r}_i, t)$ avec sa valeur moyenne

$$\mathbf{H}_m = \langle \mathbf{H}_i(\mathbf{r}_i, t) \rangle = \frac{1}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle \quad (9)$$

$\langle \mathbf{S}_j \rangle$ est indépendant de l'atome j considéré et égal à $\mathbf{M}/Ng\mu_B$. L'intégrale d'échange décroissant très rapidement avec la distance, nous pourrions ne considérer que les interactions entre premiers voisins, au nombre de z ; d'où une expression du champ moléculaire analogue à celle de Weiss :

$$\mathbf{H}_m = \langle \mathbf{H}_i \rangle = \frac{Jz}{g\mu_B} \langle \mathbf{S} \rangle = J \frac{z}{Ng\mu_B} \mathbf{M}. \quad (10)$$

L'énergie d'un moment magnétique $g\mu_B \mathbf{S}_i$ dans un champ $\mathbf{H}_0 + \langle \mathbf{H}_i \rangle$ est ⁽¹⁾ :

$$\varepsilon_i = -\mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_0) = -\sum_j J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}_0. \quad (11)$$

Utiliser la théorie de Langevin en supposant le spin \mathbf{S}_i soumis au champ $\mathbf{H}_0 + \langle \mathbf{H}_i \rangle$ revient à remplacer ε_i par

$$\varepsilon = -Jz \langle \mathbf{S}_j \rangle \cdot \mathbf{S}_i - \mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{S}_i. \quad (12)$$

soit à confondre $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ avec $\langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle$. On reconnaît là une approximation usuelle en mécanique statistique, qui revient à considérer des particules en interaction comme indépendantes dans un champ moyen. Nous négligeons ainsi les corrélations Γ_{ij} entre spins, conséquences des fluctuations :

$$\Gamma_{ij} = \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle - \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle. \quad (13)$$

Ayant ainsi mis en évidence la nature des hypothèses qui sont à la base de la théorie de Weiss, et qui en font son succès, je voudrais faire quelques remarques. La première est que cette théorie serait rigoureuse si chaque atome était en interaction avec tous les atomes du cristal ($z = N$). En effet dans ce cas

$$\sum_j J_{ij} \mathbf{S}_j = JN \langle \mathbf{S} \rangle = \mathbf{JM}$$

est indépendant de l'atome i : il n'y a plus de fluctuations de spin. La théorie du champ moléculaire sera d'autant meilleure que le nombre de voisins z sera plus grand (on peut dire que les voisins représentent un échantillonnage dans la population des spins d'autant meilleur que z est plus grand).

La seconde remarque a trait au caractère *statique* des approximations, qui découle immédiatement du remplacement des grandeurs par leur valeur moyenne. De là provient l'inadaptation de cette théorie à représenter la variation thermique de l'aimantation à basse température qu'elle prévoit être exponentielle, alors

(1) Dans la suite de cet exposé, nous omettrons le facteur $g\mu_B$, afin d'alléger les formules. Cela revient à appeler champ la quantité $g\mu_B \mathbf{H}$ et aimantation la quantité $\mathbf{M}/g\mu_B = \mathbf{M} \langle \mathbf{S}_i \rangle$. Il est loisible au lecteur de rétablir ce facteur dans les formules finales.

qu'elle est bien représentée par une série de puissances. Une théorie aussi rigide ne laisse en effet pas place à des excitations de basse énergie dans lesquelles l'aimantation fluctue légèrement d'un atome à l'autre (ondes de spin). Enfin la théorie du champ moléculaire de Weiss est une bonne approximation de haute température, domaine dans lequel l'agitation thermique détruit les corrélations. On peut alors écrire des lois linéaires, valables asymptotiquement :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{S}_i \rangle &= \frac{C}{T} [\langle \mathbf{H}_i \rangle + \mathbf{H}_0] = \\ &= \frac{C}{T} \left[\mathbf{H}_0 + \sum_j J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

Des équations de ce type sont très largement utilisées.

La théorie de Weiss et la mécanique statistique. — Dans ce paragraphe, je voudrais discuter d'une façon plus précise des approximations qui conduisent à la théorie de Weiss et des améliorations qu'on peut lui apporter. Ayant principalement en vue l'aspect statistique, je remplacerai le hamiltonien de Heisenberg par celui d'Ising

$$\mathcal{H}_I = -\sum_{i,j}' J_{ij}' S_{iz} S_{jz} = -\sum_{i,j}' J_{ij} m_i m_j \quad (15)$$

en supposant le spin égal à $1/2$, de sorte que m_i ne peut prendre que les valeurs ± 1 . Un tel modèle sera naturellement inapte à traiter des problèmes de basse température, mais ceci n'est pas notre objet. Nous supposerons également le système soumis à un champ \mathbf{H}_0 dirigé suivant Oz. Le hamiltonien s'écrira donc

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_I = -H_0 \sum_i m_i - \sum_{i,j}' J_{ij} m_i m_j; \quad (16)$$

\mathcal{H}_0 sera considéré comme la partie non perturbée du hamiltonien, et \mathcal{H}_I comme un hamiltonien perturbateur qui contient les interactions entre les spins. Nous allons pouvoir développer les différentes grandeurs selon les puissances croissantes des interactions, l'intérêt de cette méthode étant qu'il est possible de sommer des classes de termes, et la nature de l'approximation dépend du choix des classes que l'on a pris en compte (en sommant toutes les classes, on résoudreait rigoureusement le problème !).

Du fait de l'indépendance des spins dans \mathcal{H}_0 , la matrice densité correspondant au hamiltonien non perturbé peut être factorisée sous la forme

$$\prod_i \exp(\beta H_0 m_i).$$

La valeur moyenne d'un opérateur $A = m_1 m_2 \dots m_i$, s'écrit

$$\langle A \rangle = \frac{\text{tr}[e^{-\beta \mathcal{H}_0} e^{-\beta \mathcal{H}_I} A]}{\text{tr}[e^{-\beta \mathcal{H}_0} e^{-\beta \mathcal{H}_I}]} = \frac{\langle e^{-\beta \mathcal{H}_I} A \rangle_0}{\langle e^{-\beta \mathcal{H}_I} \rangle_0} \quad (17)$$

$\langle \rangle_0$ est une valeur moyenne prise avec la matrice densité ρ_0 , c'est-à-dire avec indépendance des spins : $\langle m_i m_j \rangle_0 = \langle m_i \rangle_0 \langle m_j \rangle_0$. $\langle A \rangle$ peut être développé :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (-\beta)^n / n! \langle \mathcal{H}_I^n A \rangle_0}{\sum_{n=0}^{\infty} (-\beta)^n / n! \langle \mathcal{H}_I^n \rangle_0}; \quad (18)$$

soit, en explicitant les premiers termes :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \langle A \rangle_0 - \beta \times \\ &\times [\langle \mathcal{H}_1 A \rangle_0 - \langle \mathcal{H}_1 \rangle_0 \langle A \rangle_0] + \frac{\beta^2}{2!} \\ &\times [\langle \mathcal{H}_1^2 A \rangle_0 - 2 \langle \mathcal{H}_1 \rangle_0 \langle \mathcal{H}_1 A \rangle_0 \\ &- \langle \mathcal{H}_1 \rangle_0 \langle A \rangle_0] - \langle \mathcal{H}_1^2 \rangle_0 \langle A \rangle_0 \\ &- \frac{\beta^3}{3!} [\langle \mathcal{H}_1^3 A \rangle_0 - \dots] + \dots \end{aligned} \quad (19)$$

Le coefficient de β^n est la somme de tous les termes de la forme

$$\{ (J_{ij} m_i m_j) (J_{kl} m_k m_l) \dots (J_{rs} m_r m_s) (m_1 \dots m_v) \}_0$$

où i, j, \dots, r, s doivent être attribués à tous les atomes du réseau. Chacun de ces termes peut être représenté par un diagramme obtenu en joignant par un trait les paires d'atomes qui figurent dans l'interaction et par une croix les atomes $1, 2, \dots, v$. Les seuls diagrammes que nous avons à considérer sont ceux pour lesquels les atomes $1, 2, \dots, v$ participent à l'interaction, les autres s'éliminant du fait de l'indépendance des spins dans le hamiltonien \mathcal{H}_0 . Les diagrammes non connexes avec ceux-ci s'éliminent. Dans chaque terme correspondant à un diagramme, l'intégrale d'échange figure autant de fois qu'il y a de traits dans le diagramme. Le spin d'un atome où aboutissent p traits (une croix remplace un trait) figure à la puissance p , soit par un terme $\{ m_i^p \}_0$. Comme on le voit sur (19), $\{ m_i^p \}_0$ est égal, non pas à la valeur moyenne $\langle m_i^p \rangle_0$, mais au cumulants M_p^0 dont les premiers sont

$$\begin{aligned} M_1^0 &= \langle m \rangle_0 = \text{th}(\beta H_0) \\ M_2^0 &= \langle m^2 \rangle_0 - \langle m \rangle_0^2 \\ M_3^0 &= \langle m^3 \rangle_0 - 3 \langle m^2 \rangle_0 \langle m \rangle_0 + \\ &\quad + 2 \langle m \rangle_0^3 \end{aligned}$$

D'une façon générale, le cumulants d'ordre p est

$$M_p^0 = \frac{\partial^p \log Z_0}{\partial (\beta H_0)^p} \quad Z_0 = \text{ch}(\beta H_0). \quad (20)$$

Par exemple, au diagramme représenté sur la figure (1) (avec $A = m_1 m_2$) correspond le terme

$$(J_{1i} m_1 m_i) (J_{ik} m_i m_k) (J_{ij} m_i m_j) (J_{j2} m_j m_2)^2 m_1 m_2$$

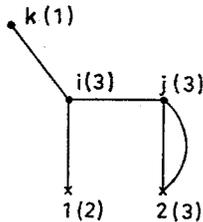


FIG. 1.

soit

$$J^5 M_1^0 M_2^0 (M_3^0)^3.$$

Celui-ci intervient autant de fois qu'on peut trouver de triplets (i, j, k) donnant topologiquement le même diagramme.

Diagrammes correspondant au champ moléculaire.

— Si nous savions tenir compte de toutes les classes de diagrammes, nous aurions une théorie rigoureuse. Faire une approximation revient à faire un choix parmi ces classes. La théorie de Weiss correspond à l'approximation où on ne considère que les termes de plus bas degré en $1/z$, puisqu'elle serait rigoureuse si $z = N$. zJ étant de l'ordre de kT_c , nous poserons $J = J_0/z$. La figure 2 représente les premiers dia-

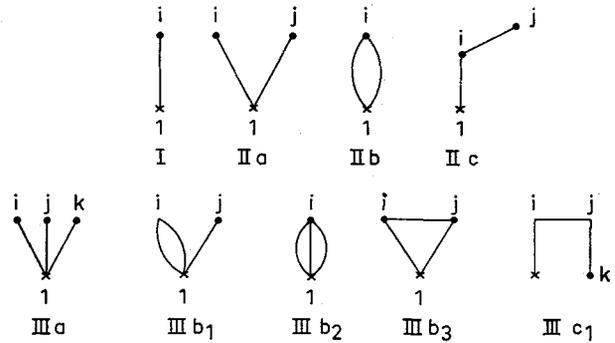


FIG. 2.

grammes correspondant à $A = m_1$. A l'ordre 1, il n'y a qu'un seul diagramme, qui donne $JM_2^0 M_1^0$. i pouvant occuper z positions, nous obtenons

$$zJM_2^0 M_1^0 = J_0 M_2^0 M_1^0.$$

A l'ordre 2, il y a trois diagrammes. IIa donne $J_0^2 M_2^0 (M_1^0)^2$, car i et j peuvent occuper chacun z positions (à $1/z$ près). IIb est d'un degré inférieur en z puisque i ne peut occuper que z positions. Le troisième diagramme donne un terme du même degré en z que le premier ; mais on peut remarquer qu'on peut l'obtenir en faisant jouer à i le même rôle qu'à 1. Nous tiendrons compte ultérieurement de tels diagrammes par une méthode self consistante qui est à la base de la théorie. De la même manière, à l'ordre 3, nous ne retiendrons que IIIa ; les trois diagrammes IIIb sont d'un ordre d'approximation supérieur en $1/z$; les trois diagrammes IIIc seront pris en compte par la méthode self consistante. La seule contribution de l'ordre trois est donc $J_0^3 M_4^0 (M_1^0)^3$. Il en va de même à tous les ordres (la contribution de l'ordre p est

$$\beta^p / p! J_0^p M_{p+1}^0 (M_1^0)^p).$$

En sommant tous ces diagrammes on obtient :

$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \beta^n / n! (M_1^0)^n J_0^n M_{n+1}^0 \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\beta J_0 M_1^0)^n}{n!} M_{n+1}^0 \\ &= \sum \frac{(\beta J_0 M_1^0)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial (\beta H_0)^n} M_1^0 (\beta H_0) \\ &= M_1^0 (\beta H_0 + \beta J_0 M_1^0) = \text{th}(\beta(H_0 + J_0 M_1^0)). \end{aligned} \quad (21)$$

Pour tenir compte de tous les diagrammes du même ordre en z , qui se présentent sous forme de branche-

ments (arbres de Cayley analogues à celui de la figure (3)), nous remplacerons simplement dans l'équation (21) M_i^0 par $\langle m \rangle$, ce qui donne exactement la même équation implicite en $\langle m \rangle$ que la théorie de Weiss

$$\langle m \rangle = \text{th } \beta(H_0 + zJ \langle m \rangle). \quad (22)$$

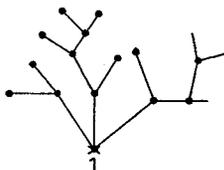


FIG. 3.

Si, à la même approximation, nous calculons l'énergie totale, nous trouvons simplement

$$E_w = - \sum_{i,j} J \langle m_i m_j \rangle = - \frac{N'}{2} J \langle m \rangle^2 \quad (23)$$

puisqu'au moyen des diagrammes, nous ne pouvons pas faire apparaître de corrélations entre spins. Les imperfections du champ moléculaire apparaissent avec évidence : d'une part on néglige les fluctuations, point sur lequel nous reviendrons au paragraphe suivant, d'autre part on ne tient pas compte du nombre fini de voisins, puisque la série (21) est sommée jusqu'à l'infini, alors que d'un atome ne peuvent partir que z liaisons distinctes. Pour tenir compte du nombre de voisins, Bethe a développé une méthode qui consiste à traiter correctement l'interaction d'un atome avec ses z voisins, l'interaction de ceux-ci étant représentée par un champ moléculaire fictif. C'est en fait une méthode self-consistante que l'on peut déduire des développements introduits par J. Yvan et Kirkwood. Elle montre l'influence fondamentale du nombre des voisins : une chaîne linéaire ne peut pas présenter d'ordre, car il n'y a que deux voisins, par contre un réseau carré plan pourrait avoir une température de transition, alors qu'on sait par ailleurs que toute structure plane est instable relativement aux ondes de spin. Ce sont là des points très importants qui échappent à la théorie du champ moléculaire.

Les fluctuations de spin. — Les fluctuations de spin produisent des effets particulièrement visibles au voisinage du point de Curie : existence d'un point de Curie paramagnétique distinct du point de Curie ferromagnétique (incurvation de la courbe $1/\chi - T$ qui, en l'absence de fluctuations serait une droite) — chaleur spécifique magnétique au-dessus du point de Curie traduisant l'existence d'un ordre à courte distance — diffusion critique des neutrons. Dès 1936 L. Néel avait montré au moyen d'un modèle semi-empirique que ces effets provenaient de *fluctuations du champ moléculaire*. J'ai montré en 1958 avec P. G. de Gennes qu'on pouvait aisément déduire la partie des corrélations entre spins qui produisent ces fluctuations d'une théorie de champ moléculaire légèrement assouplie.

On peut toujours écrire le champ moléculaire sous la forme locale

$$H_i(\mathbf{R}_i) = \sum_j J_{ij} S_j(\mathbf{R}_j). \quad (24)$$

Nous introduirons des fluctuations d'aimantation fonctions de la distance

$$\delta S_i(\mathbf{R}_i) = S_i(\mathbf{R}_i) - \langle S \rangle. \quad (25)$$

On en déduit les fluctuations du champ moléculaire

$$\delta H_i(\mathbf{R}_i) = \sum_j J_{ij} \delta S_j(\mathbf{R}_j), \quad (26)$$

soit, en développant $\delta S(\mathbf{R}_j)$ au voisinage de \mathbf{R}_i et en supposant le réseau cubique, de paramètre a :

$$\delta H_i(\mathbf{R}_i) = zJ\delta S_i(\mathbf{R}_i) + a^2 \nabla^2 \delta S_i(\mathbf{R}_i). \quad (27)$$

Par ailleurs, $S_i(\mathbf{R}_i)$ et $H_i(\mathbf{R}_i)$ sont liés par l'équation

$$S_i(\mathbf{R}_i) = S_0 \frac{H_i}{H_i} \mathcal{B} \left(\frac{S_0 H_i(\mathbf{R}_i)}{kT} \right). \quad (28)$$

On en déduit après développement et en utilisant (27) :

$$\nabla^2 \delta S_i(\mathbf{R}_i) = \kappa^2 \delta S_i(\mathbf{R}_i), \quad (29)$$

dont la solution est

$$\delta S(R) = \frac{A}{R} e^{-\kappa R}, \quad (30)$$

avec

$$\kappa^2 = \frac{1}{a^2} \frac{1 - \mathcal{B}' T_c / \mathcal{B}'(0) T}{\mathcal{B}' T_c / \mathcal{B}'(0) T} \simeq \frac{1}{a^2} \frac{T - T_c}{T}. \quad (31)$$

Les fluctuations décroissent donc exponentiellement et leur portée est $1/\kappa$. Celle-ci tend vers l'infini lorsqu'on s'approche du point de Curie, d'où l'importance accrue des fluctuations qui deviennent alors macroscopiques. Elles sont mises en évidence par diffusion des neutrons. Il est intéressant de voir comment on peut prévoir leur comportement par une extension simple de la notion de champ moléculaire, simplement en introduisant les fluctuations de celui-ci.

Les corrélations entre spins peuvent être retrouvées par la méthode des diagrammes, en calculant la valeur moyenne de $m_1 m_2$, toujours à l'approximation des grandes valeurs de z . On montre, par un raisonnement analogue à celui exposé précédemment que les seuls diagrammes qu'on ait à considérer sont des chaînes simples liant les atomes 1 et 2, analogues à celles qui sont représentées sur la figure 4. Leur sommation donne le même résultat que la théorie du champ moléculaire :

$$\langle m_1 m_2 \rangle = A \exp(-\kappa |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) / |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2| \quad (32)$$

où κ varie comme $\sqrt{T - T_c}$.

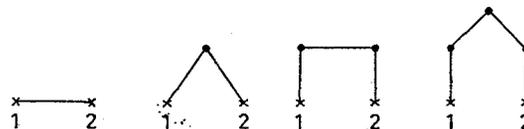


FIG. 4.

Si on veut que l'utilisation de ces diagrammes soit self-consistante au-dessous de la température de Curie, il faut tenir compte des diagrammes analogues à celui de la figure 5, où des arbres ont poussé aux différents nœuds de la chaîne liant 1 et 2. On obtient alors,

après sommation dans l'espace de Fourier une expression plus correcte de l'énergie, puisqu'on tient compte des corrélations :

$$E = -\frac{N}{2} zJ \langle m \rangle^2 - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{J(\mathbf{q}) (1 - \langle m \rangle^2)}{1 - \beta J(\mathbf{q}) (1 - \langle m \rangle^2)} \quad (33)$$

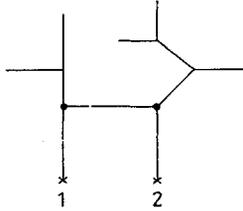


FIG. 5.

où $J(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de l'intégrale d'échange. $\langle m \rangle$ est donnée par l'équation de Weiss (22). On en déduit une chaleur spécifique en meilleur accord avec l'expérience. La théorie de Bethe citée plus haut introduit également des corrélations entre spins, mais de par la nature même du modèle utilisé, on ne peut calculer que des corrélations entre premiers voisins, ce qui limite la généralité, tout en donnant des résultats qualitativement corrects.

Le champ moléculaire local. — Jusqu'à maintenant, nous n'avons considéré que des substances dans lesquelles tous les atomes étaient équivalents aussi bien lorsqu'elles étaient magnétiquement ordonnées que paramagnétiques. La notion de champ moléculaire a été étendue par Néel au cas de substances contenant plusieurs types d'atomes magnétiques, en introduisant le concept de *champ moléculaire local*. Ceci se fait très naturellement à partir d'un hamiltonien de Heisenberg. Supposons qu'il existe deux types d'atomes A et B dont les spins sont S_A et S_B . Par simple généralisation de la formule (5), le hamiltonien s'écrit, en présence d'un champ extérieur H_0 :

$$\mathcal{H} = - \sum_{\substack{i \in A \\ j \in A}} J_{ij} S_i \cdot S_j - \sum_{\substack{i' \in B \\ j' \in B}} J_{i'j'} S_{i'} \cdot S_{j'} - \sum_{\substack{i \in A \\ i' \in B}} J_{ii'} S_i \cdot S_{i'} - H_0 \sum_{i \in A} S_i - H_0 \sum_{i' \in B} S_{i'}. \quad (34)$$

On en déduit que le spin S_i est soumis, en plus de H_0 , à un champ efficace

$$H_{Ai} = \sum_{j \in A} J_{ij} S_j + \sum_{i' \in B} J_{ii'} S_{i'}. \quad (35)$$

De même pour le spin $S_{i'}$, si, comme nous l'avons fait pour introduire le champ moléculaire de Weiss, nous remplaçons H_{Ai} et $H_{B i'}$ par leurs valeurs moyennes, en introduisant

$$S_A = \langle S_i \rangle \quad \text{et} \quad S_B = \langle S_{i'} \rangle$$

nous trouvons deux champs moléculaires, l'un agissant sur les atomes de type A, l'autre sur les atomes de type B

$$\begin{aligned} H_A &= w_{AA} S_A + w_{AB} S_B \\ H_B &= w_{BA} S_A + w_{BB} S_B. \end{aligned} \quad (36)$$

On en déduit l'énergie du système

$$E = -\frac{1}{2} W_{AA} M_A^2 - \frac{1}{2} W_{BB} M_B^2 - \frac{1}{2} W_{AB} M_A \cdot M_B \quad (37)$$

où $M_A = NS_A$, $M_B = NS_B$. C'est en minimisant cette expression que Néel a inventé le *ferrimagnétisme* et l'*antiferromagnétisme*, dont nous reparlerons avec quelque détail un peu plus loin, cherchant plutôt maintenant à discuter de la nature de cette généralisation. Lors du Congrès tenu à Strasbourg en 1957 en commémoration de l'œuvre de Pierre Weiss, Néel opposait les notions de champ local et de champ moléculaire de Weiss, notant que celui-ci avait écrit en 1932 que « le domaine minimum nécessaire pour la production du champ moléculaire comprenait un grand nombre d'aimants élémentaires qui intervenaient par leur orientation moyenne ». Je ne pense pas qu'il y ait là une opposition, et la remarque de Weiss est très juste : il faut qu'un cristal soit assez grand pour qu'un ordre magnétique puisse apparaître, c'est-à-dire pour qu'il puisse exister un paramètre d'ordre constant dans le cristal, comme l'ont d'ailleurs montré les recherches effectuées par Néel et ses collaborateurs sur les antiferromagnétiques à grains très fins. Weiss ne considérait que les ferromagnétiques et n'a jamais voulu considérer autre chose, alors que le champ local de Néel n'en est que la généralisation.

Le ferrimagnétisme. — Il est curieux de constater que la théorie du ferrimagnétisme qui est l'application la plus directe de la notion de champ local ne soit née que plus de dix ans après celle de l'antiferromagnétisme, dans le mémoire de 1948 relatif aux ferrites. On connaît le succès de cette théorie que je ne peux pas rappeler dans le détail : à basse température, les deux sous-réseaux A et B sont aimantés, mais si W_{AB} est négatif, ces aimantations sont opposées, de sorte que l'aimantation résultante (différence de ces deux aimantations) est beaucoup plus faible que la somme des moments des ions. A haute température, dans le domaine paramagnétique, on observe une forme hyperbolique des courbes $(1/\chi, T)$. Les ferrites Fe_2O_3MO sont l'exemple d'application le plus réaliste de cette théorie. Dans les grenats de terres rares, la même théorie s'applique, mais avec trois sites magnétiquement différents. Mais déjà dans ce dernier cas, une théorie aussi simple ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des faits expérimentaux : il faut faire intervenir une anisotropie magnétique locale des ions. Il en est de même des manganites et des chromites à structure de spinelles, isomorphes des ferrites. Chaque composé est un cas particulier qui ne peut être expliqué qu'en ajoutant aux interactions d'échange une anisotropie magnétique locale. Cependant, si la notion de champ moléculaire doit être complétée par celle de champ d'anisotropie, le modèle utilisé reste identique : un ion, généralement anisotrope (g est maintenant un tenseur) est soumis à un champ efficace qui est la somme d'un champ moléculaire (ou d'échange), d'un champ représentant l'anisotropie et du champ extérieur. Si la théorie est généralisée, l'esprit reste le même, les approximations faites sont toujours les mêmes, et il est curieux de remarquer que c'est par des procédés analogues que Weiss interprétait les propriétés de la pyrrhotine, ce qu'ignorent

certainement bien des magnéticiens des plus jeunes générations.

L'antiferromagnétisme. — Néel a été amené à considérer le cas de substances ne contenant qu'une seule espèce d'ions magnétiques mais où des coefficients d'échange sont négatifs, et il a montré qu'à basse température apparaissait un ordre magnétique sur deux sous-réseaux A et B, l'aimantation de l'un étant anti-parallèle à celle de l'autre, de sorte que, l'aimantation résultante étant nulle, une telle substance apparaît comme un paramagnétique. La susceptibilité au-dessus du point de transition est donnée par une loi de Curie Weiss

$$\chi = C/(T + \Theta) \quad (38)$$

où $k\Theta = C(|J_{AB}| - J_{AA})$; J_{AB} est négatif et

$$J_{AA} = J_{BB}.$$

La température de transition, usuellement appelée point de Néel, est donnée, dans l'hypothèse du champ moléculaire, par

$$kT_N = C(|J_{AB}| + J_{AA}). \quad (39)$$

La susceptibilité au-dessous du point de Néel varie peu avec la température, et dépend fondamentalement des champs cristallins auxquels sont soumis les ions magnétiques. Cette théorie a remporté de nombreux succès qualitatifs qui ont considérablement enrichi le magnétisme. Nous verrons d'ailleurs que c'est à son sujet que l'application de la théorie du champ moléculaire rencontre les plus grandes difficultés.

L'hélimagnétisme. La transformée de Fourier du champ moléculaire. — Une des difficultés rencontrées par la théorie de l'antiferromagnétisme de Néel est la décomposition en deux sous-réseaux qui, naturelle dans certains cas, peut paraître arbitraire dans le cas général. Il devrait être possible à une théorie plus élaborée de déterminer, à partir des interactions d'échange entre les spins la structure antiferromagnétique la plus stable à basse température. On y arrive par une nouvelle modification du champ moléculaire qu'il est nécessaire d'introduire pour expliquer cette catégorie très particulière d'antiferromagnétiques que sont les *hélimagnétiques*. Rappelons que dans ces substances, les atomes magnétiques peuvent être considérés comme disposés en feuillets, tous les atomes d'un même feuillet ayant leurs spins parallèles dans le plan du feuillet. Les spins des atomes de deux feuillets voisins font entre eux un angle φ . On peut donc représenter le spin atome en position \mathbf{R}_i par

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = \eta e^{ik_0 \cdot \mathbf{R}_i}, \quad (40)$$

le vecteur \mathbf{k}_0 étant lié à l'angle φ par $\varphi = \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{C}$ où \mathbf{C} est la distance entre deux feuillets. Le champ moléculaire agissant sur l'atome i s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_i &= \sum_j J_{ij} \langle \mathbf{S}_j \rangle = \eta \sum_j J_{ij} e^{ik_0 \cdot \mathbf{R}_j} \\ &= \eta e^{ik_0 \cdot \mathbf{R}_i} \sum_j J_{ij} e^{ik_0 \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} = \mathbf{H}_0 e^{ik_0 \cdot \mathbf{R}_i} \end{aligned}$$

soit

$$\mathbf{H}_0(\mathbf{k}_0) = \eta \cdot \mathfrak{J}(\mathbf{k}_0) \quad (41)$$

où $\mathfrak{J}(\mathbf{k}_0)$ est la transformée de Fourier de l'intégrale

d'échange. C'est une forme nouvelle du champ moléculaire, sous laquelle il prend d'ailleurs toute sa signification : une plus grande unité apparaît, le champ moléculaire ayant la même expression en tout point du réseau, et étant proportionnel à $\langle \mathbf{S}_i \rangle$ qui doit être considéré comme le paramètre d'ordre. De plus, dans ce formalisme, la détermination *a priori* de la structure ordonnée stable devient possible.

Considérons une substance contenant des atomes magnétiques tous semblables répartis aux nœuds d'un réseau. A haute température, dans un champ \mathbf{H}_0 , la valeur moyenne du spin $\langle \mathbf{S}_i \rangle$ est donnée par :

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = \frac{C}{T} (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_0). \quad (42)$$

La température de transition où apparaît un ordre magnétique s'obtient en écrivant que l'équation précédente a une solution non nulle en champ extérieur nul :

$$T \langle \mathbf{S}_i \rangle = C \mathbf{H}_i (\{ \langle \mathbf{S}_j \rangle \}) \quad (43)$$

\mathbf{H}_i est une fonctionnelle linéaire des spins $\langle \mathbf{S}_j \rangle$ dépendant de la disposition de ceux-ci. Toute disposition des spins peut être représentée par une série de Fourier

$$\langle \mathbf{S}_i \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{A}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i}. \quad (44)$$

A chaque composante de Fourier correspond une température de transition $T(\mathbf{k}) = C\mathfrak{J}(\mathbf{k})$. La configuration la plus stable est celle qui correspond à la température $T(\mathbf{k})$ la plus élevée, donc à la composante de Fourier \mathbf{k}_0 qui rend $\mathfrak{J}(\mathbf{k})$ maximum :

$$\left. \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \mathfrak{J}(\mathbf{k}) \right|_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} = 0. \quad (45)$$

Cette théorie contient tous les résultats précédents :

— Si $\mathbf{k}_0(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i) = 2n\pi$ quel que soient i et j , la structure stable est ferromagnétique.

— Si $\mathbf{k}_0(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i) = n\pi$ (où n n'est pas toujours pair), la structure stable est antiferromagnétique. Il en est de même si

$$\mathbf{k}_0(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i) = n \frac{\pi}{2}.$$

— Si $\mathbf{k}_0(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)$ est quelconque, la structure stable est hélimagnétique.

On voit la grande unité que cette théorie introduit dans la notion de champ moléculaire car elle fait intervenir la grandeur qui a un sens physique, le paramètre d'ordre $\eta = \langle \mathbf{S}_i \rangle$ pour un ferromagnétique, $\eta = \frac{1}{2}(\mathbf{S}_A - \mathbf{S}_B)$ pour un antiferromagnétique. Cette remarque rapproche la théorie du champ moléculaire de la théorie de Landau des changements de phases, dont celle-là n'est qu'une illustration. Cette introduction plus rationnelle du champ moléculaire est complétée par un théorème fondamental dû à J. Villain selon lequel la configuration qui donne la température de transition la plus élevée est la configuration la plus stable à basse température.

Les antiferromagnétiques feuilletés. — Si la notion de champ moléculaire est parfaitement éclaircie, le traitement statistique du système de spins en interaction n'en est pas pour autant mieux résolu, et le fait

que le seul paramètre qu'on puisse introduire est le paramètre d'ordre montre bien l'insuffisance d'une telle théorie. Les conséquences de celle-là sont plus spectaculaires encore que dans le cas du ferromagnétisme, en particulier en raison de fréquentes anisotropies de structure, qui rendent la détermination de la température de Néel par l'équation (39) très peu correcte.

Considérons le cas d'une substance dans laquelle les atomes magnétiques sont répartis suivant des feuillets, les interactions étant ferromagnétiques et fortes entre les atomes d'un même feuillet, et antiferromagnétiques entre atomes de deux feuillets voisins : le sous-réseau A est formé de tous les atomes des feuillets pairs, le sous-réseau B des atomes des feuillets impairs. La température de Curie Θ de la loi de Curie Weiss (38) peut être négative, si les interactions ferromagnétiques sont dominantes, puisque

$$\Theta = -C(J_{AB} + J_{AA}) = C(|J_{AB}| - J_{AA}). \quad (46)$$

Mais la température de Néel devrait toujours être supérieure à la valeur absolue de la température de Curie, puisque

$$T_N = C(|J_{AB}| + J_{AA}) > |\Theta| = C(J_{AA} - |J_{AB}|).$$

Or, expérimentalement, on trouve que la température de Néel est toujours plus petite que ne le prévoit la formule précédente, et qu'elle peut même être inférieure à la température de Curie, ce qui implique naturellement que la courbe $(1/\chi, T)$ s'écarte très forte-

ment de la droite définie par la loi de Curie Weiss qui n'est valable qu'à très haute température. Ceci traduit l'existence de très fortes corrélations au-dessus du point de Néel. Si J_{AB} était nul, il n'y aurait jamais d'ordre magnétique puisqu'un ferromagnétique plan n'a pas de température de transition, selon la théorie des ondes de spin, mais qu'il existe seulement un ordre à courte distance particulièrement intense, alors que la théorie du champ moléculaire prévoit une température de transition égale à CJ_{AA} quelle que soit la géométrie du cristal. Aucune théorie satisfaisante ne peut, pour l'instant, résoudre ce problème. Guidé par les résultats de la théorie des ondes de spin, j'ai proposé pour la température de transition d'un système feuilleté l'expression

$$T_N = C^3 \sqrt{J_{AA}^2 |J_{AB}|}$$

qui semble donner, au moins lorsque J_{AB} est très petite devant J_{AA} , des résultats qualitativement corrects. Dans un autre essai, j'ai appliqué la méthode de Bethe à un tel cas. Qualitativement les résultats sont bien ceux auxquels on s'attend, la température de Néel s'abaissant spectaculairement lorsque J_{AB} décroît, en même temps qu'un ordre à courte distance entre les spins d'un même feuillet apparaît dans un domaine de températures de plus en plus grand (entre CJ_{AA} et T_N). L'étude de ce modèle d'antiferromagnétique par des méthodes plus rigoureuses est un beau sujet encore ouvert.