HAL open science

Contribution à l'étude thermodynamique de divers types de chaines de spins

Jacques Curely

▶ To cite this version:

Jacques Curely. Contribution à l'étude thermodynamique de divers types de chaines de spins. Matériaux. Université de Bordeaux 1, 1990. Français. NNT : 1990BOR10562 . tel-01491393

HAL Id: tel-01491393

https://theses.hal.science/tel-01491393v1

Submitted on 12 Apr 2017

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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 487

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX 1

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physique du Solide

Par

Jacques CURELY

Tome 1

Contribution à l'étude thermodynamique de divers types de chaines de spins

Soutenue le : 11 juin 1990, devant la commission d'examen :

MM.	**P. HAGENMULLER**	*Président*
	B. BARBARA	*Examinateur(s)*
	D. BELTRAN	
	M. DRILLON	
	J. ETOURNEAU	
	R. GEORGES	
	P. MARSAU	

Université Bordeaux 1
Les Sciences et les Technologies au service de l'Homme et de l'environnement

à la mémoire de Jacques Bussereau

à tous les miens

Ce travail a été réalisé dans le cadre du Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de l'Université de Bordeaux I. Nous exprimons notre profonde et respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER pour l'accueil qu'il nous a réservé et pour avoir accepté la présidence de ce jury.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide, pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté à l'égard des problèmes de magnétisme de basse dimensionnalité. Pour son soutien et la sollicitude qu'il nous a témoignée, qu'il reçoive ici l'expression de notre réelle gratitude.

Monsieur le Professeur R. GEORGES nous a initié aux travaux de recherches et nous a fait profiter quotidiennement de son expérience ; sa grande compétence et ses conseils judicieux nous ont permis de mener à bien la mise en place des modèles théoriques. Pour sa disponibilité tout au long de ce travail et la confiance qu'il nous a témoignée, notamment durant les deux années passées dans le Nord de la France, qu'il reçoive ici la manifestation de notre plus profonde et plus sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur B. BARBARA, Directeur de Recherches au Laboratoire Louis NEEL de Grenoble, pour avoir accepté la charge d'examiner ce travail. En raison de sa grande compétence, nous sommes très sensibles à l'honneur qu'il nous fait en participant à ce jury.

Monsieur D. BELTRAN, Professeur à l'Université de Valence (Espagne), est à l'origine d'une partie importante des matériaux qui ont servi de fondement aux développement théoriques qui font l'objet de ce mémoire. Qu'il soit remercié ici pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Monsieur M. DRILLON, Directeur de Recherches à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, a manifesté un intérêt constant à l'égard de notre travail. Ses avis et ses conseils permanents nous ont toujours été précieux. Je tiens à lui manifester ma gratitude pour, d'une part, sa participation à cette commission d'examen et, d'autre part, l'accueil chaleureux qu'il m'avait réservé lors de mon séjour à Strasbourg.

Monsieur le Professeur P. MARSAU, Directeur de l'UFR de Physique à l'Université de Bordeaux I, a accepté de porter une attention spéciale à ce mémoire. Pour cela et pour sa présence dans ce jury, je tiens à lui exprimer ma plus sincère reconnaissance.

Je tiens également à remercier Monsieur J. DARRIET, Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour les nombreuses et intéressantes discussions que nous avons eues sur les matériaux monodimensionnels et les problèmes suscités par leur modélisation.

J'associe à ces remerciements J.C. GIANDUZZO, Maître de Conférence à l'Université de Bordeaux I, pour son aide amicale et permanente ; elle fut notamment très précieuse lorsque j'enseignais dans le Nord de la France, loin de toute bibliothèque universitaire. Il m'est enfin difficile d'oublier H. LABAT qui a toujours fait preuve de dévouement face aux tâches ingrates de photocopies et de reliure.

Tome 1

CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE DE DIVERS TYPES DE CHAINES DE SPINS

SOMMAIRE DU TOME I

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : RAPPEL ET ANALYSE DES MODELES ANTERIEURS

I-1. Le modèle de Fisher 11

I-1-1. Aspects mathématiques 13

I-1-2. Aspects physiques 22

I-2. Modèle de Kramers, Wannier et Kubo (KWK) 26

I-2-1. Aspects mathématiques 26

I-2-2. Aspects physiques 32

I-3. Remarques générales 36

I-3-1. Comparaison entre les méthodes de Fisher et KWK . . 36

I-3-2. Conditions d'application et extension à d'autres types de chaînes 41

I-3-2a. Extension à des chaînes non régulières 41

I-3-2b. Extension à de nouveaux types de chaînes 43

I-3-3. Approximations 47

CHAPITRE II : ETUDE DE DIVERS TYPES DE CHAINES PRESENTANT DES PROPRIETES ISOTROPES

II-1. Premières extensions du modèle de Fisher 54

II-2. Nouvelle approche des problèmes liés à une distribution cationique aléatoire 55

II-3. Chaînes isotropes alternées classique-quantique 61

II-3-1. Modèle 62

II-3-2. Etude théorique du cas des chaînes régulières . . . 67

Application : cas du composé $MnCu(obp)(H_2O)_3,H_2O$ 74

II-3-3. Etude d'un cas simple de chaînes aléatoires 76

II-4. Généralisation : chaque spin quantique est remplacé par un sous-système quantique isotrope 82

II-4-1. Modèle 85

II-4-2. Etude de quelques cas spécifiques 94

Application : cas du composé $MnCu_2(bapo)(H_2O)_4,2H_2O$ 100

II-5. Conclusion 102

CHAPITRE III : ETUDE DE DIVERS TYPES DE CHAINES CARACTERISEES PAR UN COUPLAGE Z-Z ENTRE LES MOMENTS

III-1. Chaînes régulières alternées quantique-quantique (s',1/2) présentant un couplage z-z, sans anisotropie locale 107

III-2. Chaînes régulières alternées quantique-quantique (s',s) présentant un couplage z-z, sans anisotropie locale 120

III-3. Chaînes régulières alternées (S,1/2) classique-quantique

présentant un couplage z-z, sans anisotropie locale 123

III-3-1. Expressions analytiques de l'aimantation parallèle et des susceptibilités 125

III-3-2. Chaîne régulière (S,1/2) à couplage z-z ; étude de la susceptibilité parallèle 127

Application : cas du composé $MnCo(EDTA),6H_2O$ 133

III-3-3. Etude de l'aimantation parallèle 135

III-3-4. Cas des chaînes régulières (S,1/2) à couplage alterné 142

III-3-5. Etude de la susceptibilité perpendiculaire 149

III-4. Cas des chaînes aléatoires 152

III-4-1. Etude de la susceptibilité parallèle 154

III-4-2. Etude de la susceptibilité perpendiculaire 159

III-5. Influence de l'anisotropie magnétocristalline 164

III-5-1. Cas des chaînes (s',1/2), s'>1/2, avec anisotropie sur le spin s' 165

III-5-2. Cas des chaînes (S,1/2) avec anisotropie sur le spin classique 172

III-5-3. Cas des chaînes (S,1) avec anisotropie sur le spin quantique 189

III-6. Chaînes complexes ; définition des types A et B. 198

III-6-1. Cas des chaînes doubles (s',1/2) de type A 198

Application : cas du composé $(VO)_2P_2O_7$ 204

III-6-2. Cas des chaînes doubles (1/2,1/2) de type B 206

Application : cas du composé $VO(HPO_4),4H_2O$ 213

III-6-3. Conclusion. 216

III-7. Conclusion 217

CHAPITRE IV : GENERALISATION : SYSTEMES PHYSIQUES MONODIMENSIONNELS SUSCEPTIBLES D'ETRE ANALYSES PAR UNE METHODE MATHEMATIQUE DE TYPE RECURRENT

IV-1. La condition fondamentale 222

IV-2. Fonction de partition 225

IV-3. Mise en oeuvre pratique 226

IV-4. Cas des chaînes infinies non régulières 228

IV-5. Conclusion 232

CONCLUSION GENERALE 235

BIBLIOGRAPHIE. 245

SOMMAIRE DU TOME II

Annexe 0 : Mise au point :

Effet du champ cristallin sur les propriétés des ions magnéti-

ques 1

Annexe 1 : Longueur de corrélation pour une chaîne homogène infinie, présentant un couplage z-z 11

Annexe 2 : Susceptibilité d'une chaîne homogène, infinie, présentant un couplage de Heisenberg et une distribution cationique à caractère aléatoire 15

Annexe 3 : Fonction de partition et corrélations en champ nul, pour une chaîne aléatoire alternée classique-quantique, de longueur finie, présentant un couplage de Heisenberg . . 23

Annexe 4 : Susceptibilité initiale pour une chaîne aléatoire alternée classique-quantique, infinie, présentant un couplage de Heisenberg 33

Annexe 5 : Comportement à basse température d'une chaîne régulière alternée classique-quantique, infinie, présentant un couplage de Heisenberg 37

Annexe 6 : Chaîne régulière alternée classique, infinie, présentant un couplage de Heisenberg 49

Annexe 7 : Comportement à basse température d'une chaîne aléatoire classique-quantique, infinie, présentant un couplage de Heisenberg 57

Annexe 8 : Fonction de partition en champ nul et susceptibilité

initiale pour une chaîne aléatoire isotrope comportant des séquences alternées de spins classiques et de sous-systèmes quantiques 63

Annexe 9 : Chaîne régulière (s',1/2) présentant un couplage z-z. Etablissement des expressions de l'aimantation et de la susceptibilité parallèles, et de la longueur de corrélation 73

Annexe 10 : Comportement à basse température de la susceptibilité et de l'aimantation parallèles d'une chaîne régulière (s',1/2) présentant un couplage z-z 77

Annexe 11 : Chaîne régulière (s',s) présentant un couplage z-z. Etablissement de l'expression de la matrice de transfert ($\mathcal{T}$). Comportement de la susceptibilité parallèle et de la longueur de corrélation à basse température. Cas de la chaîne classique. 85

Annexe 12 : Chaîne aléatoire alternée (S,1/2) de longueur finie, présentant un couplage z-z. Fonction de partition en présence d'un champ **B** parallèle à l'axe Oz. Corrélations en champ nul 93

Annexe 13 : Chaîne aléatoire (S,1/2) infinie, présentant un couplage z-z. Etablissement des expressions de l'aimantation et de la susceptibilité parallèles 103

Annexe 14 : Chaîne aléatoire alternée (S,1/2) de longueur finie,

présentant un couplage z-z. Etablissement de l'expression de la susceptibilité perpendiculaire 107

Annexe 15 : Expressions de la susceptibilité et de l'aimantation parallèles, de la longueur de corrélation et de la susceptibilité perpendiculaire d'une chaîne régulière (S,1/2) infinie, présentant un couplage z-z 111

Annexe 16 : Expressions de la susceptibilité et de l'aimantation parallèles, de la longueur de corrélation et de la susceptibilité perpendiculaire d'une chaîne régulière (S,1/2) infinie présentant un couplage z-z, avec alternance dans l'échange. Comportement à basse température . . 131

Annexe 17 : Chaîne classique-quantique alternée (S,1/2) infinie, présentant un couplage z-z à caractère aléatoire. Comportement à basse température des susceptibilités parallèle et perpendiculaire 151

Annexe 18 : Chaîne régulière (s',1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de l'axe Oz) sur les spins s'. Etablissement des expressions de l'aimantation et de la susceptibilité parallèles. Etude de leur comportement à basse température 165

Annexe 19 : Expressions de la susceptibilité et de l'aimantation patirallèles, de la longueur de corrélation et de la susceptibilité perpendiculaire d'une chaîne régulière (S,1/2), infinie, présentant un couplage z-z et une anisotropie

uniaxiale (le long de Oz) sur le spin classique (d=3). Comportements à basse température 175

Annexe 20 : Chaîne aléatoire alternée (S,1) de longueur finie, présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de l'axe Oz), sur le spin 1. Fonction de partition en présence d'un champ **B** parallèle à l'axe Oz. Corrélations en champ nul. Expression de la susceptibilité parallèle de la chaîne régulière 197

Annexe 21 : Chaîne régulière (S,1) infinie, présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de l'axe Oz) pour le spin 1. Comportement à basse température de la susceptibilité et de l'aimantation parallèles, de la longueur de corrélation et de la susceptibilité perpendiculaire 215

Annexe 22 : Chaîne (s',1/2) de type A, présentant un couplage z-z. Etude de la susceptibilité parallèle 229

Annexe 23 : Chaîne (1/2,1/2) de type B, présentant un couplage z-z. Etude de la susceptibilité parallèle 241

INTRODUCTION

La théorie du magnétisme dans les solides est véritablement née en 1907 lorsque P.Weiss a proposé la notion de champ moléculaire (We-07). Il s'agissait essentiellement de représenter l'action des moments magnétiques voisins d'un site donné sur le moment porté par ce site, par celle d'un champ magnétique effectif. La méconnaissance des mécanismes précis qui sont à la base de ces couplages a conduit au choix du terme peu approprié de "champ moléculaire", pour le désigner. Au départ, les fluctuations thermiques furent négligées (approximation dite du "champ moléculaire"). Le modèle qui en a résulté, en dépit de son caractère extrêmement frustre, s'est révélé capable de rendre compte d'une façon convenable de l'essentiel des propriétés macroscopiques des substances ferromagnétiques. En particulier, il permettait de justifier l'existence d'une aimantation à peu près constante à basse température puis sa diminution et enfin son annulation au-delà d'une température critique (température de Curie), associée à une transition du second ordre.

Dans les années trente, L. Néel a proposé la notion d'antiferromagnétisme pour rendre compte des propriétés magnétiques d'un très grand nombre de composés de métaux de transition (Né-32). Son idée consistait fondamentalement à scinder le réseau des cations porteurs de moments en deux sous-réseaux ferromagnétiques équivalents, imbriqués, et aimantés en sens inverses l'un de l'autre. Cette disposition rendait compte de l'absence d'aimantation macroscopique spontanée, tout en expliquant l'apparition d'un moment non nul lors de l'application

d'un champ magnétique. Cette hypothèse (qui rappelle d'une certaine façon les hypothèses de Pasteur sur la dualité chirale du tartrate de sodium) contenait en filigrane l'idée que les interactions entre moments ne pouvaient être qu'à courte portée, c'est-à-dire d'une nature échappant aux mécanismes de l'électromagnétisme classique. Par la suite, l'antiferromagnétisme s'est révélé un domaine d'application beaucoup plus riche pour le modèle du champ moléculaire, qui a fourni dans ce cadre, des interprétations dont la validité allait bien au-delà du qualitatif.

Il a fallu attendre quelques années encore pour que certains mécanismes d'interaction, effectivement à courte portée, soient proposés par les théoriciens du solide, sur la base de la mécanique quantique (notion d'interaction d'échange ; He-28). Il a fallu attendre plus longtemps encore pour que l'hypothèse même de l'arrangement antiferromagnétique des moments reçoive une confirmation directe grâce à la diffraction des neutrons (Sh-51).

Entre temps, la famille des matériaux magnétiques s'était enrichie d'une nouvelle catégorie : les substances ferrimagnétiques, dans lesquelles les interactions entre proches voisins sont de nature essentiellement antiferromagnétique, et couplent entre eux des moments appartenant à des sous-réseaux non équivalents, donnant lieu à une aimantation résultante non nulle (Né-48). Le modèle du champ moléculaire et la diffraction des neutrons étaient alors des outils essentiels dans l'étude et l'interprétation des mesures magnétiques. Les substances présentant des structures magnétiques non colinéaires, hélimagnétiques (He-58, Vi-59), de type Yafet-Kittel (Ya-54) ... , faisaient à leur tour l'objet de travaux analogues.

Toutefois, l'étude quantitative de certains comportements (variation de l'aimantation spontanée à très basse température, comportement des grandeurs magnétiques au voisinage de la température de transi-

tion...) avait révélé très tôt que le modèle du champ moléculaire n'était pas en mesure de fournir une interprétation satisfaisante pour des expériences fines. De nouveaux modèles ont été alors élaborés en vue d'un meilleur accord entre la théorie et les résultats expérimentaux. Parmi ceux-ci, la théorie des ondes de spins est une approximation qui tient compte des corrélations entre les fluctuations des moments voisins, lorsqu'elles sont de faible amplitude (Ke-52). A ce titre, c'est une théorie bien adaptée aux phénomènes qui se produisent aux basses températures. Auparavant, Opechowski avait proposé une méthode (Op-37) qui consistait à exprimer le logarithme de la fonction de partition du système magnétique sous la forme d'une série entière par rapport aux puissances de T^{-1} (où T est la température absolue). Les valeurs des coefficients du développement sont déduites de l'examen de diagrammes connexes, dessinés sur le réseau des interactions, et comportant un nombre croissant de segments lorsqu'on progresse dans la série. On montre que la température critique est inversement proportionnelle au rayon de convergence de la série. D'une façon générale d'ailleurs, l'ensemble des phénomènes critiques est inscrit dans le comportement du coefficient courant lorsque son indice tend vers l'infini. Ce modèle, très séduisant en apparence, trouve sa limitation dans le fait que le calcul du terme courant est d'une complexité qui croît extrêmement vite avec son rang. Ces deux exemples mettent en évidence le fait très général que tout modèle visant à fournir des réponses meilleures que celle du champ moléculaire, ne peut concerner qu'un domaine limité de température tout en faisant appel à des moyens analytiques et numériques beaucoup plus élaborés.

Le début des années soixante vit les premières études expérimentales et théoriques de matériaux magnétiques au sein desquels les moments se distribuent suivant des plans ou des chaînes à peu près indépendants les uns des autres (Ma-56, Du-57, Le-62, Su-67, We-68).

Cette nouvelle catégorie de matériaux introduisait un bouleversement dans l'approche théorique du magnétisme. Dans le cas des structures présentant des plans magnétiques indépendants – Li-67, Mo-67, Ba-69 – (modèle bidimensionnel ou 2-d), l'existence d'une température critique non nulle (c'est-à-dire d'un ordre à longue distance spontané) est conditionnée par la présence d'un caractère anisotrope dans l'expression de l'énergie en fonction de la direction des moments (Me-66). S'agissant de chaînes magnétiques indépendantes (modèle monodimensionnel ou 1-d), la situation est plus simple : il n'existe pas de température critique, lorsque les interactions sont à courte portée. En fait, il est plus satisfaisant de dire que l'ordre magnétique à longue distance n'existe qu'au zéro absolu (§I-1-2), de sorte que le domaine critique s'étend depuis le zéro absolu jusqu'à des températures dont l'ordre de grandeur est celui des interactions d'échange (exprimées en degrés Kelvin). Il en résulte donc, lorsque nous avons affaire à des matériaux magnétiques présumés monodimensionnels, l'impossibilité définitive de faire appel au modèle du champ moléculaire (qui prévoit toujours une température critique non nulle). Et cela, même en vue d'une première approche. Cette difficulté a suscité la recherche de modèles nouveaux, adaptés à ces structures. Les travaux ont été souvent facilités par la possibilité d'utiliser des méthodes mathématiques récurrentes suggérées par la configuration caténaire (Fi-64). Mais, ils n'ont porté, pendant une vingtaine d'années, que sur l'étude de chaînes ferromagnétiques ou antiferromagnétiques présentant éventuellement des caractères aléatoires (Br-59, Bo-80, Hi-80).

A la fin des années soixante-dix, sont apparus les premiers matériaux 1-d au sein desquels chaque chaîne contient deux types différents de cations magnétiques (on attribue indifféremment à ces chaînes les qualificatifs "bimétalliques" ou "ferrimagnétiques"). La possibilité de

jouer à la fois sur la nature des deux ions magnétiques, sur celles des sites qu'ils occupent, sur celle de leurs interactions, laissait prévoir un nombre considérable de combinaisons (Be-76, Mc Ca-78, Gl-81, Es-82, Ku-83, So-83). Cette perpective constituait donc un champ de recherches tout à fait fascinant pour le physicien du solide, comme pour le chimiste, concernés par les problèmes de magnétisme. Plusieurs équipes, à Valence en Espagne, à Leyden aux Pays-Bas, à Strasbourg, à Paris, à Grenoble et à Bordeaux, ont été amenées à cette époque à joindre leurs efforts pour explorer une partie de ce nouveau domaine. Le présent mémoire rapporte l'essentiel d'une activité théorique qui s'est développée en étroite collaboration avec divers expérimentateurs appartenant à ces équipes.

Face aux nombreux problèmes qui se présentaient, nous avons choisi de nous intéresser en priorité aux propriétés statiques de ces chaînes, parce qu'il s'agit d'une démarche logique. Délibérément, nous avons ignoré les aspects dynamiques, ainsi que le rôle des interactions entre chaînes voisines ; toutefois, nous présentons (§III-6) une brève étude sur le couplage entre deux chaînes isolées du reste du cristal magnétique, système qui tout en conservant un caractère monodimensionnel, apporte des informations intéressantes sur les effets de ces interactions.

Le premier chapitre de ce mémoire fait le point sur les méthodes mathématiques, élaborées avant le début de notre travail, pour l'analyse des propriétés physiques de divers types de chaînes magnétiques élémentaires (un seul type d'ion, un seul type d'interaction). Nous montrerons d'ailleurs qu'elles constituent en fait deux cas particuliers d'un procédé beaucoup plus général. L'essentiel des conventions que nous emploierons par la suite seront précisées à cette occasion.

En réponse aux besoins exprimés par les équipes avec lesquelles nous collaborons, nous avons été amenés à étudier en détail un grand

nombre de structures ferrimagnétiques 1-d dont les propriétés sont strictement isotropes. Nous avons dû également prendre en considération divers types d'aléas portant sur les paramètres caractéristiques. La relation de ce travail constitue l'essentiel du deuxième chapitre. Le troisième chapitre est consacré à la présentation de notre contribution à la théorie de divers types de chaînes ferrimagnétiques présentant un caractère essentiellement anisotrope. Nous montrerons qu'il est possible, jusqu'à un certain point, de prendre en considération l'éventuelle distribution aléatoire des paramètres qui caractérisent la chaîne. Les modèles mis en place nous permettront d'étudier, dans les mêmes conditions, un certain nombre de chaînes dites "exotiques" (c'est-à-dire à la fois plus complexes et plus rares).

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous présenterons une étude comparative des résultats obtenus dans les diverses situations examinées pour en dégager les aspects majeurs. Nous étudierons aussi les caractères qui conditionnent la possibilité d'obtenir une expression mathématique (c'est-à-dire au moyen de fonctions répertoriées, ou à la rigueur de développements en série) pour les diverses grandeurs thermodynamiques.

D'une façon générale, les calculs analytiques qui interviennent dans ce type d'étude, sans être nécessairement difficiles, sont lourds et compliqués. Pour cette raison, chaque fois que nous l'avons pu, nous les avons rejetés dans des annexes, de façon à alléger la présentation et dégager les aspects physiques de la théorie (les numéros des formules et expressions extraites des annexes sont précédés du préfixe "A" : ex : A5-15). Dans le même esprit, nous avons regroupé dans ces annexes plusieurs réseaux de courbes qui ne sont pas indispensables pour l'illustration des résultats essentiels. En principe, la lecture de ces annexes

n'est nécessaire que si l'on souhaite exploiter pour son propre compte l'une ou l'autre des méthodes mises en oeuvre afin de l'adapter à un problème spécifique.

Chapitre I

RAPPEL ET ANALYSE DES MODELES ANTERIEURS

Lorsque nous avons abordé l'étude des chaînes ferrimagnétiques, un certain nombre de résultats expérimentaux avaient été obtenus, sur des composés présentant des structures ferromagnétiques ou antiferromagnétiques 1-d. Les méthodes mises en place pour analyser ces résultats, et en déduire les paramètres significatifs (constantes de couplage d'échange, coefficients d'anisotropie, ...) appartenaient à deux catégories : (i) établissement d'expressions analytiques dites "exactes" de certaines mesurables thermodynamiques (leur calcul est dans presque tous les cas fondé sur une ou plusieurs approximations préalables) ; (ii) approches numériques (méthode de Monte-Carlo – Ha-64 ; Ly-82 ; Wu-86 – , traitement exact de chaînes ou d'anneaux de longueur finie, suivi d'une extrapolation, seule cause d'imprécision – Dr-79 ; Dr-81).

En ce qui concerne le ferrimagnétisme 1-d, le travail théorique en était encore à ses débuts. Seuls avaient été étudiés quelques problèmes simples : chaîne constituée par l'alternance de spins 1/2 et 1, présentant le même facteur de Landé et couplés par une interaction d'échange de type z-z ; ou encore par l'alternance de deux spins 1 présentant des facteurs de Landé différents, avec couplage z-z (Ge-85) ; ou enfin par l'alternance de spins classiques (nombre quantique de spin infini)

portant des moments différents, couplés par une interaction d'échange de type Heisenberg (Dr-83a). Par ailleurs, des résultats avait été obtenus par le groupe en collaboration avec d'autres équipes, concernant certaines chaînes quantiques isotropes. De telles chaînes ne peuvent pas faire l'objet d'un traitement analytique : en les bouclant sur elles-mêmes on enrichit le groupe des symétries, et on réduit par conséquent la taille des matrices à diagonaliser (Dr-83b). La connaissance des valeurs propres de l'hamiltonien conduit à la fonction de partition ; le travail numérique de diagonalisation porte sur des matrices dont la taille croît très vite avec le nombre de moments contenus dans la chaîne bouclée, et avec la valeur du nombre quantique des spins impliqués. De sorte que la méthode consiste à extrapoler aussi habilement que possible, vers des chaînes de longueur infinie (le fait de les boucler est sans importance dans cette limite), des résultats obtenus sur des chaînes comportant un nombre très limité de moments. Nous avons contribué personnellement à ce travail, mais le présent mémoire ne fera pas état des résultats obtenus dans ce domaine.

Concernant les méthodes purement analytiques, deux procédés distincts avaient été mis en place. Une grande partie de notre travail a consisté à les développer pour les adapter aux problèmes posés par les structures plus complexes que nous avons été amenés à examiner. Dans ce chapitre, nous les présentons tous les deux, de façon assez détaillée, parce qu'ils constituent la base de nos propres travaux. Cependant, nous ne conserverons pas les notations originales ; nous en introduirons d'autres, qui assurent plus d'homogénéité, et qui seront conservées tout au long du mémoire.

En mécanique quantique, on associe habituellement un nombre pur, entier ou demi-entier à l'amplitude du moment cinétique d'un système ; en réalité, un moment cinétique est homogène à une action et l'écriture

habituelle sous-entend que l'unité de mesure utilisée est la constante de Planck $\hbar$. Nous conserverons cette convention très largement répandue. De même, il sera entendu que l'unité de mesure du moment magnétique porté par un cation est le magnéton de Bohr noté μ_B. Ainsi, le moment associé à un spin **s** (les caractères gras feront toujours référence à un vecteur), de facteur de Landé g, sera simplement noté gs (et non pas $g\mu_B\mathbf{s}$, qui est l'écriture habituelle). Par conséquent, l'énergie de couplage magnétostatique de ce moment avec un champ d'induction magnétique **B** s'écrira simplement - gs.**B**. Enfin, en ce qui concerne les énergies, nous adopterons l'unité de mesure habituelle en magnétisme, qui est le produit de la constante de Boltzmann k_B par le degré Kelvin (on dit alors qu'on "mesure les énergies en degrés Kelvin"). Dans cet esprit, l'unité d'induction magnétique devient le magnéton de Bohr par degré Kelvin.

Nous compléterons cette présentation par diverses considérations nouvelles destinées à dégager plus clairement les concepts sous-jacents, et à démontrer l'appartenance des deux modèles, comme des cas particuliers, d'un ensemble plus vaste. Nous définirons aussi les critères permettant de prévoir les extensions possibles de ces modèles, dont certaines d'entre elles constituent l'essentiel de ce mémoire.

I-1. Le modèle de Fisher

Le modèle proposé par Fisher (Fi-64) concernait les chaînes simples, homogènes, isotropes, infinies, constituées de spins classiques couplés par une interaction de Heisenberg. Nous entendons par chaîne simple une séquence ... C_{i-1} C_i C_{i+1} ... de cations magnétiques, dans laquelle le cation C_i n'interagit qu'avec ses premiers voisins C_{i-1} et C_{i+1}. Une telle

chaîne sera dite homogène si tous les cations sont identiques et toutes les interactions égales. Elle est isotrope si l'ensemble de ses propriétés est invariant dans toute rotation de l'ensemble des moments, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'anisotropie locale (magnétocristalline), et que le couplage entre les spins s'exprime au moyen d'une fonction quelconque de leur produit scalaire. Lorsque cette fonction se réduit à un produit scalaire simplement affecté d'un coefficient, nous avons affaire au couplage dit "de Heisenberg" ; l'hamiltonien de deux spins **s** et **s'** couplés par une interaction de Heisenberg de paramètre J, s'écrit donc :

$$H^{\text{éch.}}(\mathbf{s},\mathbf{s}') = J\,\mathbf{s}.\mathbf{s}' \quad . \qquad \text{(I-1)}$$

Enfin, nous dirons que la chaîne est infinie si les indices i forment l'ensemble des entiers relatifs.

On est souvent conduit à introduire une approximation qui autorise des développements analytiques simples. Considérons le moment cinétique **K**. C'est un opérateur vecteur dont les composantes K_u (u = x, y, z), par rapport à un repère orthonormé donné, obéissent aux relations de commutation décrites par la relation :

$$\mathbf{K}\wedge\mathbf{K} = i\hbar\mathbf{K} \quad . \qquad \text{(I-2)}$$

Lorsque le nombre quantique K est grand devant $\hbar$, les éléments de matrice des composantes du produit vectoriel sont faibles devant celles du produit de deux composantes quelconques de **K**. L'approximation dite "classique" consiste à les négliger, ce qui revient à dire que les composantes de l'opérateur moment cinétique commutent deux à deux, et se comportent comme des grandeurs classiques : on dit dans ce cas que l'on a affaire à un moment cinétique classique, par opposition à un moment cinétique quantique. Cette approximation est d'autant meilleure que le

nombre quantique K est plus grand. L'écriture (I-1) pose alors un problème : s et s' étant des vecteurs classiques d'amplitude infinie (en unité de $\hbar$), l'énergie d'échange ne peut être finie que si J est nulle. Nous éviterons cette difficulté en représentant tout spin dit "classique" s par le vecteur unitaire S, qui l'oriente. L'expression (I-1) peut ainsi être conservée, en remplaçant s et s' par S et S' ; la quantité -2J représente alors l'énergie nécessaire pour faire passer la paire de l'état parallèle à l'état antiparallèle. Les conséquences de cette approximation se manifestent vers les très basses températures, dès que la différence d'énergie relative à deux valeurs successives de la composante de s sur le champ d'échange local devient du même ordre de grandeur que $k_B T$; cela fixe la limite inférieure du domaine de température où l'on peut exploiter un modèle basé sur cette approximation au voisinage de $|J|/k_B s$. Un problème analogue intervient à propos du facteur de Landé, qui relie un moment magnétique fini à un spin de nombre quantique infini. S'agissant d'un spin classique, nous représenterons le moment magnétique associé par la notation GS, G mesurant simplement, alors, l'amplitude du moment magnétique.

I-1-1. Aspects mathématiques

Les expressions analytiques des propriétés thermodynamiques statiques de la chaîne ainsi définie peuvent être obtenues en considérant d'abord une chaîne finie de N+1 spins classiques, représentés par les vecteurs unitaires $S_0, S_1, \ldots, S_N$. L'hamiltonien d'échange s'écrit :

$$\mathcal{H}^{\text{éch.}} = \sum_{i=0}^{N-1} H_i^{\text{éch.}} \quad , \tag{I-3}$$

avec :

$$H_i^{\text{éch.}} = J\, S_i . S_{i+1} \quad . \tag{I-4}$$

Nous supposons (fig.I-1) que la chaîne est soumise à l'action d'un champ d'induction magnétique uniforme **B** (d'amplitude B), dirigé suivant la direction Oz d'un repère orthonormé ($\mathcal{R}$). L'hamiltonien de couplage avec le champ s'écrit :

$$\mathcal{H}^{mag.} = \sum_{i=0}^{N} H_i^{mag.} \quad , \tag{I-5}$$

avec :

$$H_i^{mag.} = - GS_i^z B \quad , \tag{I-6}$$

où GS_i est le moment magnétique, porté par le site i. Pour un tel système, la fonction de partition, en présence du champ d'induction magnétique **B**, notée $Z_N(B)$, est donnée par l'intégrale :

$$Z_N(B) = \int dS_0 \int dS_1 \ldots \int dS_N \exp(-\beta (\mathcal{H}^{éch.} + \mathcal{H}^{mag.})) \quad . \tag{I-7}$$

Dans cette expression, β représente le facteur de Boltzmann $1/k_B T$ (où k_B est la constante de Boltzmann ; d'autre part, le symbole $\int dS_i$ signifie que l'on effectue une intégration sur toutes les directions accessibles au vecteur S_i.

En raison de l'isotropie de l'hamiltonien, la valeur moyenne thermodynamique $\mathcal{M}_N$ de l'aimantation de la chaîne est orientée suivant la direction Oz ; son amplitude $\mathcal{M}_N$ est donnée par :

$$\mathcal{M}_N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial Ln(Z_N)}{\partial B} \quad , \tag{I-8}$$

et la susceptibilité initiale correspondante :

$$\chi_N = \left(\frac{\partial \mathcal{M}_N}{\partial B} \right)_{B=0} \tag{I-9}$$

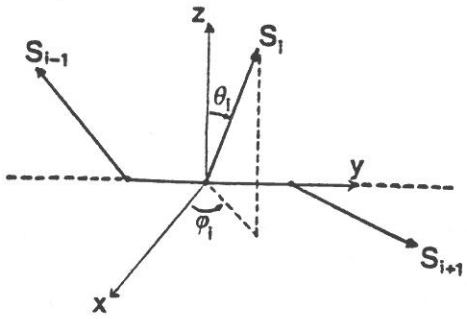


Fig.I-1 : Structure d'une chaîne régulière, homogène, infinie, classique.

se réduit à :

$$\chi_N = \frac{1}{\beta}\left(\frac{1}{Z_N}\frac{\partial^2 Z_N}{\partial B^2}\right)_{B=0} , \qquad \text{(I-10)}$$

où nous avons tenu compte que, du fait de la symétrie d'inversion, Z_N est une fonction paire de B.

Dans Z_N, tous les opérateurs étant considérés dans leur limite classique, l'exponentielle dans (I-7) peut se mettre sous la forme d'un produit d'exponentielles, et l'intégrale s'écrire :

$$Z_N(B) = \int dS_0 \int dS_1\, U_0 \ldots \int dS_i\, U_{i-1} \ldots \int dS_{N-1}\, U_{N-2} \int dS_N\, U_{N-1} , \qquad \text{(I-11)}$$

où nous avons posé :

$$U_i = \exp(-\beta H_i^{mag.})\, \exp(-\beta H_i^{éch.}) . \qquad \text{(I-12)}$$

Dans les développements qui suivent, nous représentons par $\{U_i^{(\nu_i)}, U_j^{(\nu_j)}\}_{B=0}$ l'expression obtenue en remplaçant dans l'expression (I-11) les quantités $U_i, \ldots, U_j$ par leur dérivée d'ordre $\nu_i, \ldots, \nu_j$ par rapport à B, prises en champ nul, et en divisant le résultat par $Z_N(0)$. Nous pouvons ainsi, d'après (I-10), ré-écrire la susceptibilité initiale sous la forme :

$$\chi_N = \frac{1}{\beta}\sum_{i=0}^{N}\left(\{U_i''\} + \sum_{j\neq i}\{U_i', U_j'\}\right)_{B=0} . \qquad \text{(I-13)}$$

Pour B=0, les quantités U_i ne dépendent que de l'angle Θ_i que font entre eux les vecteurs S_i et S_{i+1}, de sorte que nous pouvons les développer sous la forme :

$$U_i(S_i,S_{i+1}) = \sum_{\ell_i=0}^{+\infty} U_{\ell_i}(\beta J) \sum_{m_i=-\ell_i}^{+\ell_i} Y_{\ell_i}^{m_i}(S_i)\, Y_{\ell_i}^{-m_i}(S_{i+1}) \ , \ (B=0) \ . \qquad \text{(I-14)}$$

Dans ce développement, Y_ℓ^m est la fonction sphérique courante dépendant de la direction du vecteur S dans le repère ($\mathcal{R}$) défini plus haut. D'autre part, $U_\ell(\beta J)$ est le coefficient d'ordre ℓ dans le développement de la fonction $\exp(-\beta Jx)$ en polynômes de Legendre $\mathcal{P}_\ell(x)$:

$$U_\ell(\beta J) = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} dx\, \mathcal{P}_\ell(x)\, \exp(-\beta Jx) \ . \qquad \text{(I-15)}$$

L'intégrale $Z_N(0)$ s'écrit alors :

$$Z_N(0) = \sum_{\ell_0,m_0} \dots \sum_{\ell_i,m_i} \dots \sum_{\ell_{N-1},m_{N-1}} U_{\ell_0}(\beta J) \dots U_{\ell_i}(\beta J) \dots U_{\ell_{N-1}}(\beta J)$$

$$\times \int dS_0\, Y_{\ell_0}^{m_0}(S_0) \int dS_1\, Y_{\ell_0}^{-m_0}(S_1)\, Y_{\ell_1}^{m_1}(S_1) \dots \int dS_i\, Y_{\ell_{i-1}}^{-m_{i-1}}(S_i)\, Y_{\ell_i}^{m_i}(S_i) \dots$$

$$\times \dots \int dS_{N-1}\, Y_{\ell_{N-2}}^{-m_{N-2}}(S_{N-1})\, Y_{\ell_{N-1}}^{m_{N-1}}(S_{N-1}) \int dS_N\, Y_{\ell_{N-1}}^{-m_{N-1}}(S_N) \ . \qquad \text{(I-16)}$$

Dans cette expression, les sommations portent sur les ℓ_i entiers positifs ou nuls, et sur les m_i, entiers appartenant à $[-\ell_i, \ell_i]$. En raison des propriétés d'orthonormalité des fonctions sphériques et en remarquant que nous pouvons poser :

$$1 = \sqrt{4\pi}\, Y_0^0(S) \ , \qquad \text{(I-17)}$$

l'intégration sur les variables associées à S_N donne :

$$\int dS_N \, Y_{\ell_{N-1}}^{-m_{N-1}}(S_N) = \sqrt{4\pi}\ \delta(\ell_{N-1},0)\ \delta(m_{N-1},0) \ . \qquad \text{(I-18)}$$

Des considérations analogues montrent que nous devons observer les relations de récurrence :

$$\ell_{i-1} = \ell_i \ , \quad m_{i-1} = -\, m_i \ , \qquad \text{(I-19)}$$

ainsi que :

$$\ell_0 = 0 \ , \quad m_0 = 0 \ . \qquad \text{(I-20)}$$

En définitive, nous obtenons simplement :

$$Z_N(0) = 4\pi\ (U_0(\beta J))^N \ . \qquad \text{(I-21)}$$

La connaissance de la fonction de partition en champ nul permet d'obtenir immédiatement l'expression de l'énergie libre, ainsi que, par les dérivations appropriées, l'énergie moyenne et la chaleur spécifique. Ces grandeurs ne soulèvent pas de problèmes spécifiques. C'est pourquoi nous ne les avons pas examinées en détail.

Etudions maintenant la quantité $\{\ddot{U}_i\}_{B=0}$ qui intervient dans le calcul de χ_N. Nous avons :

$$\frac{\partial^2 U_i}{\partial B^2} = (\beta G)^2\ (S_i^z)^2\ U_i \ . \qquad \text{(I-22)}$$

Nous pouvons développer $(S_i^z)^2$ sous la forme:

$$(S_i^z)^2 = c_0\ Y_0^0(S_i) + c_2\ Y_2^0(S_i) \ , \qquad \text{(I-23)}$$

avec :

$$c_0 = \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \ , \quad c_2 = \sqrt{\frac{16\pi}{45}} \ . \qquad \text{(I-24)}$$

Par conséquent :

$$Z_N(0)\,\{\ddot{U}_i\}_{B=0} = (\beta G)^2 \sum_{\ell_0,m_0} \cdots \sum_{\ell_i,m_i} \cdots \sum_{\ell_{N-1},m_{N-1}} U_{\ell_0}(\beta J) \cdots U_{\ell_i}(\beta J) \cdots U_{\ell_{N-1}}(\beta J)$$

$$\times \int dS_0\, Y_{\ell_0}^{m_0}(S_0) \int dS_1\, Y_{\ell_0}^{-m_0}(S_1)\, Y_{\ell_1}^{m_1}(S_1) \cdots \int dS_{i-1}\, Y_{\ell_{i-2}}^{-m_{i-2}}(S_{i-1})\, Y_{\ell_{i-1}}^{m_{i-1}}(S_{i-1})$$

$$\times \int dS_i\, Y_{\ell_{i-1}}^{-m_{i-1}}(S_i) \left(c_0\, Y_0^0(S_i) + c_2\, Y_2^0(S_i)\right) Y_{\ell_i}^{m_i}(S_i)$$

$$\times \int dS_{i+1}\, Y_{\ell_i}^{-m_i}(S_{i+1})\, Y_{\ell_{i+1}}^{m_{i+1}}(S_{i+1}) \cdots \int dS_N\, Y_{\ell_{N-1}}^{-m_{N-1}}(S_N) \;. \qquad \text{(I-25)}$$

En procédant comme pour l'intégrale (I-16) et en développant les produits d'harmoniques sphériques sur la base de ces mêmes fonctions, nous observons que la contribution associée au terme $c_2 Y_2^0(S_i)$ s'annule et que l'intégrale peut se mettre sous la forme :

$$Z_N(0)\,\{\ddot{U}_i\}_{B=0} = (\beta G)^2 \frac{c_0}{\sqrt{4\pi}} Z_N(0) \;, \qquad \text{(I-26)}$$

soit :

$$\{\ddot{U}_i\}_{B=0} = \frac{(\beta G)^2}{3} \;. \qquad \text{(I-27)}$$

Le calcul de la quantité $\{\dot{U}_i, \dot{U}_j\}_{B=0}$, pour j>i, s'effectue selon le même procédé. Nous notons tout d'abord que :

$$\frac{\partial U_i}{\partial B} = \beta G S_i^z\, U_i \;, \qquad \text{(I-28)}$$

et que l'on peut écrire S_i^z sous la forme :

$$S_i^z = c_1\, Y_1^0(S_i) \;,\; c_1 = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \;. \tag{I-29}$$

Ainsi :

$$Z_N(0)\,\{U_i', U_j'\}_{B=0} = (\beta G)^2 \sum_{\ell_0,m_0} \cdots \sum_{\ell_i,m_i} \cdots \sum_{\ell_{N-1},m_{N-1}} U_{\ell_0}(\beta J) \ldots U_{\ell_i}(\beta J) \ldots U_{\ell_{N-1}}(\beta J)$$

$$\times \int dS_0\, Y_{\ell_0}^{m_0}(S_0) \int dS_1\, Y_{\ell_0}^{-m_0}(S_1)\, Y_{\ell_1}^{m_1}(S_1) \ldots \int dS_{i-1}\, Y_{\ell_{i-2}}^{-m_{i-2}}(S_{i-1})\, Y_{\ell_{i-1}}^{m_{i-1}}(S_{i-1})$$

$$\times \int dS_i\, Y_{\ell_{i-1}}^{-m_{i-1}}(S_i) \left(c_1\, Y_1^0(S_i)\right) Y_{\ell_i}^{m_i}(S_i) \int dS_{i+1}\, Y_{\ell_i}^{-m_i}(S_{i+1})\, Y_{\ell_{i+1}}^{m_{i+1}}(S_{i+1}) \ldots$$

$$\times \int dS_{j-1}\, Y_{\ell_{j-2}}^{-m_{j-2}}(S_{j-1})\, Y_{\ell_{j-1}}^{m_{j-1}}(S_{j-1}) \int dS_j\, Y_{\ell_{j-1}}^{-m_{j-1}}(S_j) \left(c_1\, Y_1^0(S_j)\right) Y_{\ell_j}^{m_j}(S_j)$$

$$\times \int dS_{j+1}\, Y_{\ell_j}^{-m_j}(S_{j+1})\, Y_{\ell_{j+1}}^{m_{j+1}}(S_{j+1}) \ldots \int dS_N\, Y_{\ell_{N-1}}^{-m_{N-1}}(S_N) \;. \tag{I-30}$$

En procédant comme pour l'intégrale (I-25), nous obtenons :

$$Z_N(0)\,\{U_i', U_j'\}_{B=0} = (c_1 \beta G)^2 \left(\frac{U_1(\beta J)}{U_0(\beta J)}\right)^{j-i} Z_N(0) \;, \tag{I-31}$$

soit, d'une façon plus générale (c'est-à-dire pour $j > i$ ou $j < i$) :

$$\{U_i', U_j'\}_{B=0} = \frac{(\beta G)^2}{3} \left(\frac{U_1(\beta J)}{U_0(\beta J)}\right)^{|j-i|} \;. \tag{I-32}$$

En reportant (I-27 et 32) dans (I-13), il vient :

$$\chi_N = \frac{\beta G^2}{3} \left(N + \sum_{i=0}^{N} \sum_{j \neq i} P^{|j-i|}\right) \;, \tag{I-33}$$

où nous avons posé :

$$P = \frac{U_1(\beta J)}{U_0(\beta J)} \quad . \tag{I-34}$$

L'expression (I-33) représente la susceptibilité d'une chaîne finie de N+1 spins. Nous pouvons définir la susceptibilité initiale de la chaîne rapportée à un cation, comme la limite :

$$\chi = \lim_{N \to +\infty} \frac{\chi_N}{N+1} \quad . \tag{I-35}$$

Nous obtenons alors aisément :

$$\chi = \frac{\beta G^2}{3} \frac{1+P}{1-P} \quad . \tag{I-36}$$

Nous remarquons que P ne fait appel qu'aux deux premiers coefficients du développement (I-14). En utilisant leur définition (I-15) et en notant que :

$$\mathcal{P}_0(x) = 1 \ , \ \mathcal{P}_1(x) = x \quad , \tag{I-37}$$

nous obtenons immédiatement :

$$U_0 = - \frac{sh(\beta J)}{\beta J} \ , \ U_1 = \frac{ch(\beta J)}{\beta J} - \frac{sh(\beta J)}{(\beta J)^2} \ , \tag{I-38}$$

de sorte que :

$$P = - \mathcal{L}(\beta J) = \mathcal{L}(-\beta J) \quad , \tag{I-39}$$

où $\mathcal{L}(x)$ est la fonction de Langevin :

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad . \tag{I-40}$$

La technique de calcul utilisée pour obtenir la susceptibilité en champ nul est basée sur la propriété d'inversion et sur le double caractère, isotrope et classique, de l'expression de l'énergie. Si nous appliquons à la chaîne un champ d'induction magnétique d'amplitude finie (non nulle), nous détruisons l'aspect isotrope, ce qui rend impossible l'obtention

d'une expression mathématique simple pour l'aimantation. En revanche, le calcul de l'énergie E(0) et de la chaleur spécifique C(0) en champ nul est extrêmement simple. Nous avons d'une façon générale :

$$E = -\frac{\partial Ln(Z)}{\partial \beta} \quad , \quad C = -k_B \beta^2 \frac{\partial E}{\partial \beta} \quad . \tag{I-41}$$

D'après (I-21, 38 et 40), nous obtenons pour la chaîne de N+1 spins classiques :

$$E_N(0) = -NJ\mathcal{L}(\beta J) \quad , \quad C_N(0) = Nk_B \left(1 - \left(\frac{\beta J}{sh(\beta J)} \right)^2 \right) . \tag{I-42}$$

Si nous avons présenté de façon un peu détaillée la solution du problème classique isotrope dans le cas élémentaire qui avait fait l'objet du travail de Fisher, c'est parce que nous devrons faire référence à cette présentation lorsque, dans les chapitres ultérieurs, nous aborderons divers systèmes plus complexes.

I-1-2. <u>Aspects physiques</u>

Si nous nous reportons à l'expression (I-13), nous remarquons que la susceptibilité initiale, pour une chaîne de N+1 spins, comporte deux types de contributions. La première associée aux termes $\{U_i''\}_{B=0}$ fait intervenir le carré moyen de la composante du moment du spin courant (I-22 et 25). Compte tenu de l'isotropie, chaque site intervient donc par le carré de son moment. De la même façon, nous notons que les termes $\{U_i', U_j'\}_{B=0}$ font intervenir les corrélations $< M_i . M_j >$ entre les moments situés sur des sites distincts (I-28 et 30). Ainsi, la susceptibilité peut se mettre sous la forme :

$$\chi_N = \frac{\beta}{3} \sum_{i=0}^{N} \left(M_i^2 + \sum_{j \neq i} < M_i . M_j > \right) \quad . \tag{I-43}$$

Cette expression est tout à fait générale ; elle est valable pour tous les systèmes constitués de moments classiques, même s'ils ne sont pas monodimensionnels. On peut la considérer comme une conséquence directe du théorème de dissipation-fluctuation. Dans la limite des hautes températures, les corrélations s'annulent et nous retrouvons la loi de Curie. Pour les valeurs finies de la température, les corrélations interviennent ; nous remarquons à ce sujet que, d'après les relations (I-28, 33 et 34), nous avons :

$$< S_i.S_j > = P^{|j-i|} \quad , \quad (i \neq j) \quad , \tag{I-44}$$

(comme les vecteurs S_i sont unitaires, cette relation reste vraie lorsque i est égal à j). Il en résulte que nous pouvons écrire :

$$< S_i.S_k > = < S_i.S_j > < S_j.S_k > \quad , \quad \forall \; k \in [i, j] \quad . \tag{I-45}$$

En définitive, pour la chaîne infinie, la susceptibilité initiale rapportée à un site, peut encore s'écrire :

$$\chi = \frac{\beta}{3} \sum_i < M_0.M_i > \quad . \tag{I-46}$$

Ces remarques nous permettent d'introduire la notion physique de longueur de corrélation qui jouera un rôle essentiel dans l'étude des chaînes. Il s'agit de donner une estimation de la distance au-delà de laquelle les corrélations entre deux spins peuvent être considérées comme "faibles". Ce critère doit recevoir une définition plus précise ; nous avons dans le cas présent,

$$|< S_0.S_n >| = |P|^n \quad ; \tag{I-47}$$

nous pouvons écrire :

$$|< S_0.S_n >| = \exp\left(- \frac{n}{\xi} \right) \quad , \tag{I-48}$$

avec, lorsque |P| est proche de 1 :

$$\xi = \frac{1}{1 - |P|} \quad . \tag{I-49}$$

On admet généralement qu'une telle loi exponentielle définit deux régimes qui diffèrent sensiblement selon le classement de n par rapport à ξ : si n est supérieur à ξ, les directions des spins concernés sont plutôt peu corrélées ; en revanche, elles le sont fortement pour n inférieur à ξ. La distance ξ, mesurée ici avec pour unité la longueur de la cellule élémentaire, est appelée "longueur de corrélation". La loi de décroissance de la corrélation avec la distance ne prend pas toujours la forme exponentielle (I-48) ; nous devons donc introduire une définition plus générale. En posant :

$$\xi = \left(\frac{1}{2} \frac{\sum_{n=0}^{+\infty} n^2 \, |\langle S_0 . S_n \rangle|}{\sum_{n=0}^{+\infty} |\langle S_0 . S_n \rangle|} \right)^{\frac{1}{2}} , \tag{I-50}$$

nous définissons la longueur de corrélation comme la moyenne quadratique des distances pondérées par les corrélations correspondantes. Le coefficient 1/2 assure la coïncidence des définitions (I-49 et 50) lorsque la corrélation décroît exponentiellement avec n.

Dans les systèmes 3-d, la longueur de corrélation est nulle à très haute température ; elle croît lorsque la température s'abaisse, pour devenir infinie à la température critique. Dans les systèmes 1-d, la situation est toujours semblable à celle qui prévaut dans l'étude précédente : la longueur de corrélation croît lorsque l'on abaisse la température mais elle ne devient infinie qu'au zéro absolu qui joue, également de ce point de vue, un rôle analogue à celui d'une température critique (fig. I-2).

Nous pouvons aussi nous intéresser au comportement, pour une température donnée, de la corrélation $|\langle S_0 . S_n \rangle|$ en fonction de n (la

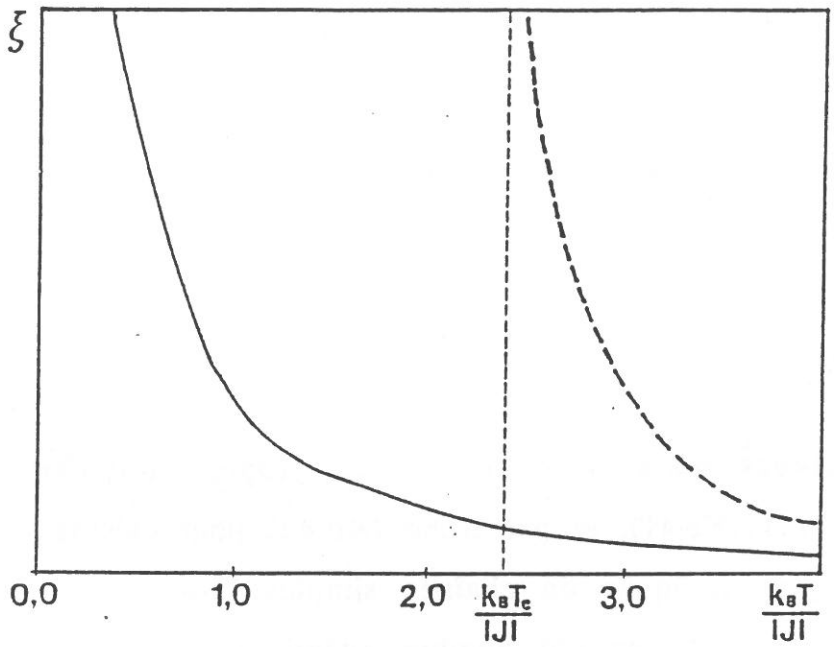


Fig.I-2 : Variation thermique de la longueur de corrélation (trait plein : système 1-d z-z ; tireté : 3-d qualitatif).

valeur absolue est introduite pour s'affranchir de l'alternance de signe, qui n'est pas significative dans ce contexte, lorsque le couplage est antiferromagnétique). Dans les systèmes 3-d, cette grandeur décroît de façon monotone lorsque n augmente, pour atteindre par valeurs supérieures la limite $\xi_\infty(T)$. Cette limite vaut 1 au zéro absolu, et décroît de façon monotone lorsque la température s'élève ; elle s'annule à T_c. Dans les systèmes 1-d $\xi_\infty(T)$ est toujours nulle, sauf au zéro absolu, où elle vaut 1, nouvelle confirmation du rôle de température critique attribué au zéro absolu (fig. I-3). Ces aspects seront évoqués à diverses reprises tout au long de ce mémoire.

I-2. Modèle de Kramers, Wannier et Kubo (KWK)

Nous décrivons maintenant un modèle proposé initialement par Kramers et Wannier (Kr-41), et par Kubo (Ku-43) pour calculer les propriétés magnétiques statiques de chaînes simples, homogènes, infinies, formées de spins quantiques (de nombre quantique s) présentant entre premiers voisins un couplage de type z-z. Un tel couplage exprime l'énergie d'interaction de deux spins consécutifs au moyen du produit de leurs composantes suivant une direction donnée (en l'occurrence, Oz) :

$$H^{\text{éch.}}(s,s') = J\, s^z s'^z \quad . \qquad \text{(I-51)}$$

Ce type de couplage est parfois appelé improprement "couplage d'Ising" (voir §I-3-3).

I-2-1. Aspects mathématiques

Comme dans le modèle précédent, les expressions analytiques des

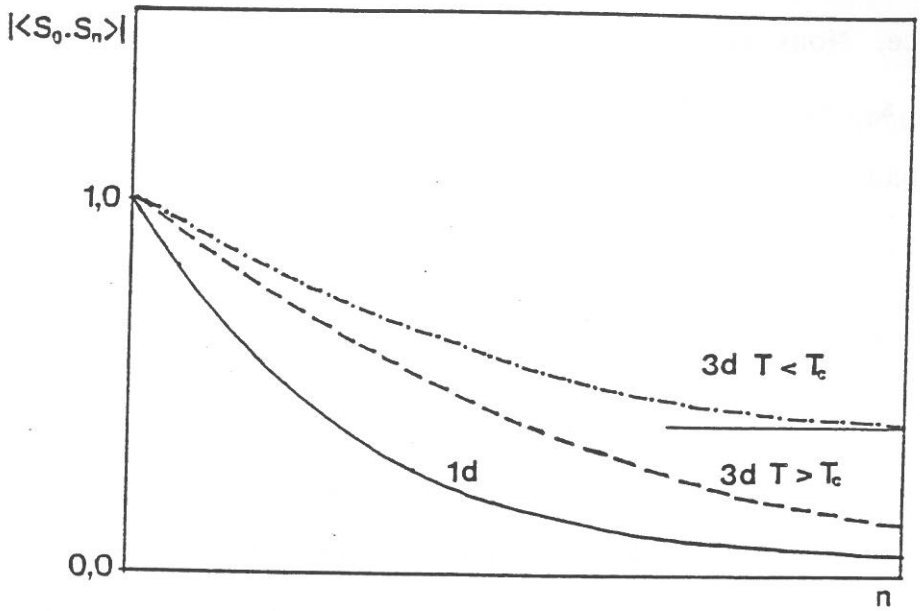


Fig.I-3 : Comportement de la corrélation à longue distance en fonction de n (trait plein : système 1-d ; tireté : système 3-d au dessus de la température d'ordre T_c ; mixte : même chose au dessous de T_c).

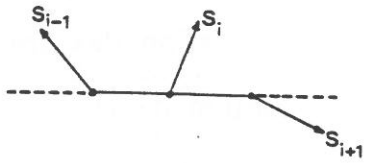


Fig.I-4 : Structure d'une chaîne régulière, homogène, infinie, quantique.

propriétés thermodynamiques statiques sont obtenues par une méthode de récurrence. Nous considérons encore une chaîne finie de N+1 spins quantiques s_0 , s_1 , ... , s_N , ayant tous le même nombre quantique s (fig.I-4). L'hamiltonien d'échange s'écrit maintenant :

$$\mathcal{H}^{\text{éch.}} = \sum_{i=0}^{N-1} H_i^{\text{éch.}} \quad . \tag{I-52}$$

avec :

$$H_i^{\text{éch.}} = H^{\text{éch.}}(s_i^z, s_{i+1}^z) \quad . \tag{I-53}$$

Pour tenir compte d'un champ d'induction magnétique d'amplitude B, appliqué suivant Oz, nous devons rajouter l'hamiltonien de couplage avec le champ (terme magnétostatique) :

$$\mathcal{H}^{\text{mag.}} = \sum_{i=0}^{N} H_i^{\text{mag.}} \quad , \tag{I-54}$$

avec :

$$H_i^{\text{mag.}} = - g s_i^z B \quad , \tag{I-55}$$

où gs_i est le moment magnétique associé au site i. La direction Oz s'impose donc comme direction de quantification des spins.

Soit $Z_N(B)$ la fonction de partition de la chaîne ainsi définie. Il s'agit d'une "somme d'états" dont chacun est défini par la donnée des diverses composantes s_i^z. Considérons le vecteur $\mathbf{Z}_N(B)$ défini de la façon suivante : il possède 2s+1 composantes dont chacune est associée à une valeur particulière de s_N^z. Soit m_N la valeur courante de s_N^z ; nous définissons la composante $Z_N^{m_N}(B)$, comme étant la contribution à la somme $Z_N(B)$ associée aux divers états pour lesquels la composante z de s_N est égale à m_N. Nous pouvons ainsi écrire :

$$Z_N(B) = \sum_{m_N=-s}^{+s} Z_N^{m_N}(B) \ . \qquad \text{(I-56)}$$

Si nous éliminons le dernier spin de la chaîne, nous pouvons définir de façon analogue les quantités $Z_{N-1}(B)$, $Z_{N-1}^{m_{N-1}}(B)$ et $\mathbf{Z}_{N-1}(B)$. La méthode consiste d'abord à construire une matrice carrée ($\mathcal{T}$) de dimension $(2s+1)\times(2s+1)$ qui permet de calculer le vecteur $\mathbf{Z}_N(B)$ à partir du vecteur $\mathbf{Z}_{N-1}(B)$.

La composante d'indice m_N du vecteur $\mathbf{Z}_N(B)$ s'obtient en effectuant la somme d'états, sur toutes les configurations pour lesquelles la composante z du spin s_N vaut m_N, soit :

$$Z_N^{m_N}(B) = \sum_{m_0, m_1, \dots, m_{N-1}} \exp\left(-\beta \left(\sum_{i=0}^{N-1} H^{\text{éch.}}(m_i, m_{i+1}) + \sum_{i=0}^{N} H_i^{\text{mag.}}(m_i) \right) \right) \qquad \text{(I-57)}$$

(chacun des m_i variant de $-s$ à s). En modifiant l'ordre des sommations, ce qui est possible grâce à la commutativité des opérateurs impliqués, nous obtenons :

$$Z_N^{m_N}(B) = \sum_{m_{N-1}} \exp\left(-\beta \left(H^{\text{éch.}}(m_{N-1}, m_N) + H_N^{\text{mag.}}(m_N) \right) \right)$$
$$\times \sum_{m_0, \dots, m_{N-2}} \exp\left(-\beta \left(\sum_{i=0}^{N-2} H^{\text{éch.}}(m_i, m_{i+1}) + \sum_{i=0}^{N-1} H_i^{\text{mag.}}(m_i) \right) \right). \qquad \text{(I-58)}$$

Par analogie avec (I-57), la somme sur m_0, ..., m_{N-2} représente la composante d'indice m_{N-1} du vecteur $\mathbf{Z}_{N-1}(B)$. Nous faisons ainsi apparaître la matrice carrée ($\mathcal{T}$) de dimension $(2s+1)\times(2s+1)$, dont l'élément courant a pour expression :

$$(\mathcal{T})_{m_N m_{N-1}} = \exp\left(-\beta \left(H^{\text{éch.}}(m_{N-1}, m_N) + H_N^{\text{mag.}}(m_N) \right) \right) , \qquad \text{(I-59)}$$

c'est-à-dire :

$$(\mathcal{T})_{m_N\, m_{N-1}} = \exp(\, -\, \beta(\, J m_N m_{N-1} - g m_N B\,)\,) \quad . \tag{I-60}$$

On donne habituellement à $(\mathcal{T})$ le nom de matrice de transfert. Nous voyons qu'elle ne dépend pas du rang des vecteurs consécutifs qu'elle relie, de sorte que nous avons simplement :

$$\mathbf{Z}_N(B) = (\mathcal{T})^N\, \mathbf{Z}_0(B) \quad . \tag{I-61}$$

Supposons que l'on connaisse les valeurs propres $v_1(B)$, $v_2(B)$, ..., $v_{2s+1}(B)$ de la matrice $(\mathcal{T})$ (écrites ici dans l'ordre des modules décroissants). Soit maintenant $\mathbf{e}_1$, $\mathbf{e}_2$, ... , $\mathbf{e}_{2s+1}$, la liste des vecteurs propres unitaires correspondants. Soit enfin $Z_i^{\mu}(B)$ la coordonnée suivant $\mathbf{e}_{\mu}$ du vecteur $\mathbf{Z}_i(B)$. Nous pouvons écrire :

$$\mathbf{Z}_i(B) = \sum_{\mu=1}^{2s+1} Z_i^{\mu}(B)\, \mathbf{e}_{\mu} \quad . \tag{I-62}$$

Il résulte immédiatement de ces conventions que :

$$\mathbf{Z}_N(B) = \sum_{\mu=1}^{2s+1} (v_{\mu}(B))^N\, Z_0^{\mu}(B)\, \mathbf{e}_{\mu} \quad , \tag{I-63}$$

ce qui permet d'écrire la fonction de partition sous la forme :

$$Z_N(B) = \sum_{\mu=1}^{2s+1} (v_{\mu}(B))^N\, Z_0^{\mu}(B) \quad . \tag{I-64}$$

Pour des chaînes suffisamment longues, la contribution associée à v_1 (valeur propre dominante que nous supposerons non dégénérée) l'emporte sur toutes les autres, quelle que soit la valeur de Z_0^1 supposée non nulle. Dans ces conditions, nous avons le comportement :

$$\mathrm{Ln}(Z_N(B)) \underset{N \to +\infty}{\sim} N\, \mathrm{Ln}(v_1(B)) \quad . \tag{I-65}$$

Ainsi, pour une chaîne infinie, les propriétés thermodynamiques rappor-

tées à un spin seront obtenues en faisant jouer le rôle de fonction de partition à la valeur propre dominante v_1 de la matrice ($\mathcal{T}$) (v_1 sera nécessairement positive puisque son logarithme doit être un nombre réel). Nous aurons ainsi, d'après (I-8 et 10) :

$$\mathcal{M} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \mathrm{Ln}(v_1)}{\partial B} \quad , \tag{I-66}$$

$$\chi = \frac{1}{\beta} \left(\frac{1}{v_1} \frac{\partial^2 v_1}{\partial B^2} \right)_{B=0} \quad . \tag{I-67}$$

L'énergie libre, l'énergie moyenne, et la chaleur spécifique en champ nul, peuvent aussi être directement déduites de $v_1(0)$. Comme précédemment, nous n'examinerons pas en détail ces grandeurs qui ne soulèvent pas de problèmes particuliers. En revanche, nous remarquons que la méthode mise en oeuvre ne peut pas s'étendre au calcul de la susceptibilité perpendiculaire ; cela en raison de la non-commutativité des composantes de l'opérateur s_i, qui interdit (en raison de l'apparition des composantes s_i^x et s_i^y lorsqu'on introduit un champ normal à Oz), l'opération permettant de passer de (I-57) à (I-58). Nous reviendrons sur cet aspect au cours du chapitre IV, afin de déterminer de façon plus systématique les conditions de tels blocages.

Le calcul de la susceptibilité perpendiculaire a été effectué de façon numérique, par Fisher (Fi-62), pour une chaîne homogène, infinie, composée de spins 1/2, couplés entre premiers voisins par une interaction de type z-z. On notera que la nature du couplage d'échange (ferromagnétique ou antiferromagnétique) est sans importance dans ce contexte.

I-2-2. Aspects physiques

Dans l'étude de la chaîne classique isotrope, nous avons pu relier facilement la susceptibilité aux corrélations entre moments magnétiques (I-46). De plus, celles-ci s'expriment très simplement à partir des corrélations spin-spin entre premiers voisins, ce qui conduit à la présence du terme $(1-P)^{-1}$ dans l'expression de χ (I-36). Dans le cas de chaînes classiques à couplage isotrope, l'aspect physique qui est à l'origine de cette simplicité peut être décrit de la façon suivante : intéressons-nous à la corrélation entre les spins $\mathbf{S}_i$ et $\mathbf{S}_{i+n}$ (où n est un entier positif) de la chaîne définie au paragraphe I-1. Choisissons maintenant deux orientations particulières $\mathbf{S}_i^0$ et $\mathbf{S}_i^1$ du vecteur unitaire $\mathbf{S}_i$. Nous pouvons dans une simple rotation associer chacune des configurations $\{\mathbf{S}_k, k \leqslant i\}$ se terminant par $\mathbf{S}_i^0$ à une configuration se terminant par $\mathbf{S}_i^1$. En raison de l'isotropie, cette correspondance bijective se fait à énergie constante pour la partie considérée de la chaîne (qu'elle soit finie ou infinie). Nous pouvons faire les mêmes observations pour les configurations $\{\mathbf{S}_k, k \leqslant i+n\}$. Ces considérations suffisent à montrer que la corrélation $\langle \mathbf{S}_i.\mathbf{S}_{i+n} \rangle$ est indépendante de ce qui se passe à l'extérieur de cette paire de spins. En particulier, la corrélation $\langle \mathbf{S}_i.\mathbf{S}_{i+n} \rangle$ est la même, que la chaîne soit infinie, semi-infinie, ou finie ; dans ce dernier cas, elle est encore la même, que les spins $\mathbf{S}_i$ et $\mathbf{S}_{i+n}$ soient disposés aux extrémités ou à l'intérieur de la chaîne (pour autant que la distance n qui les sépare reste inchangée). C'est donc la propriété d'isotropie qui est à l'origine de ces simplifications, comme elle était à l'origine du fait que les corrélations entre $n^{\text{ièmes}}$ voisins sont égales à la puissance n de la corrélation entre premiers voisins (I-47).

Dans le cas d'une chaîne à couplage z-z, nous perdons le bénéfice de

l'isotropie. Nous devons donc nous attendre à des expressions plus complexes pour les corrélations. En particulier, nous devons prévoir que la position des sites i et i+n, par rapport aux extrémités de la chaîne, n'est pas indifférente, à moins de trouver une transformation bijective jouant un rôle analogue à celui que joue la rotation dans le cas de la chaîne isotrope de spins classiques. En fait, une telle transformation n'existe que pour les chaînes de spins 1/2 : c'est la transformation qui change s_i^z en $-s_i^z$. Il est intéressant de poursuivre l'analogie, de façon à bien mettre en évidence la spécificité, dans les chaînes à couplage z-z, du cas du spin 1/2 qui présente à divers titres des analogies avec les chaînes classiques isotropes.

Nous considérons tout d'abord la corrélation entre premiers voisins. Plus précisément, nous définissons la valeur moyenne $\langle \mu_i \mu_{i+1} \rangle$ où μ_k remplace $2s_k^z$ et peut donc prendre ici les valeurs ± 1. Le produit $\mu_i \mu_{i+1}$ prend la valeur +1 ou -1 selon que deux spins consécutifs sont orientés dans le même sens ou en sens opposés, avec des probabilités données par la statistique de Boltzmann :

$$(p)_{\mu_i, \mu_{i+1}} = \frac{\exp\left(-\frac{\beta J}{4} \mu_i \mu_{i+1}\right)}{2\mathrm{ch}(\beta J)} \quad . \tag{I-68}$$

Ces quatre probabilités peuvent être considérées comme les éléments d'indices μ_i, μ_{i+1} d'une matrice (p). La corrélation $\langle \mu_i \mu_{i+1} \rangle$ vaut simplement :

$$\langle \mu_i \mu_{i+1} \rangle = \frac{1}{2} \{ [(p)_{++} + (p)_{--}] - [(p)_{+-} + (p)_{-+}] \} \quad . \tag{I-69}$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\langle \mu_i . \mu_{i+1} \rangle = u \quad , \tag{I-70}$$

avec :

$$u = -\,\mathrm{th}\left(\frac{\beta J}{4}\right) \quad . \tag{I-71}$$

La matrice (p) devient alors :

$$(p) = \begin{pmatrix} \frac{1+u}{2} & \frac{1-u}{2} \\ \frac{1-u}{2} & \frac{1+u}{2} \end{pmatrix} . \qquad \text{(I-72)}$$

On vérifie aisément que la $n^{ième}$ puissance de (p) s'écrit simplement :

$$(p)^n = \begin{pmatrix} \frac{1+u^n}{2} & \frac{1-u^n}{2} \\ \frac{1-u^n}{2} & \frac{1+u^n}{2} \end{pmatrix} . \qquad \text{(I-73)}$$

Par ailleurs, la corrélation $< \mu_i \mu_{i+n} >$ étant donnée par :

$$< \mu_i \mu_{i+n} > = \frac{1}{2} \{ [(p)^n_{++} + (p)^n_{--}] - [(p)^n_{+-} + (p)^n_{-+}] \} , \qquad \text{(I-74)}$$

nous avons :

$$< \mu_i \mu_{i+n} > = u^n . \qquad \text{(I-75)}$$

En reprenant, pour la longueur de corrélation, l'expression (I-50) avec $< S_0 . S_n >$ remplacé par $< \mu_0 \mu_n >$, il vient :

$$\xi = \frac{1}{1 - |u|} , \qquad \text{(I-76)}$$

qui tend vers l'infini lorsque la température s'annule. Nous analyserons plus en détail la nature de cette divergence dans le prochain paragraphe en la comparant à celle qui est prévue pour la chaîne classique isotrope.

Lorsque le nombre quantique de spin s est supérieur à 1/2, il n'est pas possible d'obtenir les équivalents des expressions (I-75 et 76). Cela tient en premier lieu à la difficulté (s=1), ou l'impossibilité (s>1) d'obtenir l'expression analytique de la valeur propre dominante d'une matrice de dimensions supérieures à 2x2. En second lieu, il n'est pas possible de

trouver une transformation qui associe sans changement d'énergie deux configurations basées sur des valeurs différentes de la composante z d'un spin donné. Il en découle diverses conséquences. Entre autres, quand la chaîne a une longueur finie, la position des moments par rapport à ses extrémités n'est pas indifférente. Cependant, dans le cas des chaînes infinies, nous avons pu obtenir (annexe 1) quelques résultats intéressants sur le plan pratique. Nous avons établi par exemple que la corrélation entre deux sites suffisamment éloignés est de la forme :

$$|\langle \mu_i \mu_{i+n} \rangle| \underset{n \to +\infty}{\sim} k \left| \frac{v_2}{v_1} \right|^n , \qquad \text{(I-77)}$$

où μ_i remplace s_i^z/s, ce qui généralise l'expression (I-75) ; mais ici, v_2 est la valeur propre sous-dominante (c'est-à-dire immédiatement inférieure à v_1 en module).

Aux très basses températures, la corrélation est très forte entre premiers voisins, et la longueur de corrélation est grande ; ainsi, dans (I-50), seules les grandes valeurs de n sont significatives. Dans ces conditions, l'expression (I-77) peut être utilisée, ce qui donne pour la longueur de corrélation :

$$\xi = \frac{1}{1 - \left| \frac{v_2}{v_1} \right|} . \qquad \text{(I-78)}$$

Pour un spin 1/2, en champ nul, la matrice ($\mathcal{T}$) s'écrit :

$$(\mathcal{T}(0)) = \begin{pmatrix} \exp\left(-\frac{\beta J}{4}\right) & \exp\left(\frac{\beta J}{4}\right) \\ \exp\left(\frac{\beta J}{4}\right) & \exp\left(-\frac{\beta J}{4}\right) \end{pmatrix} , \qquad \text{(I-79)}$$

de sorte que nous avons, dans la limite des basses températures :

$$\left|\frac{v_2}{v_1}\right| = \mathrm{th}\left(\frac{\beta J}{4}\right) . \qquad \text{(I-80)}$$

Nous retrouvons ainsi l'expression (I-71) du paramètre u.

I-3. Remarques générales

Nous venons d'étudier deux méthodes présentées comme les prototypes de toute tentative d'interprétation analytique des propriétés thermodynamiques des chaînes. Nous allons maintenant préciser ce qu'elles ont de commun et ce qui les différencie. Ensuite, nous déterminerons succinctement les conditions qui permettent leur application en mettant l'accent sur le cas des chaînes non régulières ; puis nous présenterons l'ensemble des structures que nous avons examinées. Enfin, nous discuterons les approximations qui doivent être faites pour faire entrer un problème concret dans une de ces catégories.

I-3-1. Comparaison entre les méthodes de Fisher et KWK

Ces deux méthodes, telles que nous les avons présentées, sont basées sur la mise en place préalable d'une expression analytique de la fonction de partition Z(B). Les mesurables auxquelles nous nous intéressons (énergie, chaleur spécifique, mais surtout aimantation et susceptibilités) en sont déduites par les dérivations appropriées (I-8, 9 et 41). La fonction Z(B) est obtenue par des procédés dont le caractère récurrent est évidemment dicté par la structure caténaire.

Il est intéressant, à ce stade, de revenir à l'expression (I-11), valable pour les chaînes classiques isotropes, que l'on peut décomposer de la façon suivante :

$$Z_N(B) = \int dS_N \, Z_N(B,S_N) \ , \qquad \text{(I-81)}$$

avec :

$$Z_N(B,S_N) = \int dS_{N-1}\, U_{N-1}(B,S_N,S_{N-1})\, Z_{N-1}(B,S_{N-1}) \quad . \qquad \text{(I-82)}$$

Ces expressions peuvent se comparer aux expressions (I-56 et 57) dans le cas du couplage z-z. Le passage de l'une à l'autre nécessite en particulier le remplacement des intégrales par des sommations discrètes, ou vice-versa, compte tenu de la nature (classique ou quantique) des spins. La fonction $Z_N(B,S_N)$ joue un rôle analogue à l'ensemble des composantes du vecteur $\mathbf{Z}_N(B)$, et la fonction $U_{N-1}(B,S_N,S_{N-1})$ à l'ensemble des éléments de la matrice de transfert ($\mathcal{T}(B)$). Dans un cas comme dans l'autre, nous tendons vers la chaîne infinie en introduisant un spin supplémentaire à chaque pas. Ces spins peuvent être considérés comme des "relais" au cours de cette progression et nous conserverons ce terme pour les désigner. Il est clair que le caractère classique ou quantique de ces relais est déterminant dans la mise en oeuvre effective de la méthode. Notamment, nous avons vu (relation I-59 et remarques suivantes) que l'ensemble des composantes s^z relatives aux relais permet de définir une base complète des états de la chaîne. Il en va de même, lorsque les relais sont des spins classiques, si on se donne la direction de chacun des S_i.

Nous devons maintenant considérer le fait suivant : lorsque les relais sont des spins classiques, le calcul de la susceptibilité est relié à l'application d'un champ magnétique, qui peut être évanescent, mais qui détruit l'isotropie de l'espace des spins. En l'absence de ce champ, la distribution des directions du dernier spin de la chaîne est naturellement isotrope, et de ce fait associée à la fonction $Y_0^0(S_N)$. Si nous introduisons un champ magnétique (suivant Oz), la distribution sera caractérisée par une fonction de S_N^z que nous pouvons généralement développer en série de fonctions sphériques de la forme Y_ℓ^0. Lorsque nous nous intéressons à la

susceptibilité initiale, les puissances de B ne sont à prendre en compte que jusqu'à l'ordre 2. En conséquence, n'interviennent que les fonctions Y_0^0, Y_1^0 et Y_2^0 ; de ce point de vue, tout se passe comme si nous travaillions dans une base tridimensionnelle plutôt que dans une base infinie. Si nous considérons maintenant ce qui correspond à ce mécanisme dans le cas du spin 1/2 avec un couplage z-z, nous constatons que les deux vecteurs propres (1,1) et (1,-1) sont impliqués dans le processus récurrent, le premier jouant un rôle analogue à celui de la paire $\{Y_0^0, Y_2^0\}$, le second jouant celui de Y_1^0. Si la valeur du nombre quantique de spin est supérieure à 1/2, le rôle de Y_0^0 est tenu par un vecteur colinéaire à (1,1, ... ,1), celui de Y_1^0 par un vecteur impair par rapport au changement de signe de S^z et celui de Y_2^0 par un vecteur pair dans la même transformation. La résolution du problème s'articule alors autour des valeurs propres d'une matrice 2x2. Ceci étant, sous réserve de disposer des moyens de calculs appropriés (la base demeurant finie), nous ne sommes pas tenus de nous en tenir à un développement en série et nous pouvons, comme nous l'avons vu, calculer l'aimantation quelle que soit la valeur du champ.

Dans le cas du couplage z-z, on observe qu'en fait une même matrice est appliquée indéfiniment à un vecteur dont elle "sélectionne", en quelque sorte, la composante sur $\mathbf{e}_1$ (associée à la valeur propre de plus grand module, v_1). La signification de la composante m_N du vecteur $\mathbf{e}_1$ est assez simple : elle est proportionnelle à la probabilité que le $N^{\text{ième}}$ (dernier) spin de la chaîne ait pour composante z la valeur m_N. Dans le cas général, nous n'avons aucune indication sur la distribution des composantes z des spins précédents. Dans le cas plus particulier d'un spin 1/2 nous avons montré que la corrélation $< \mu_i \mu_{i+n} >$ peut se mettre sous la forme (I-70 et 75) :

$$<\mu_i\mu_{i+n}> = <\mu_i\mu_{i+1}>^n \quad . \qquad \text{(I-83)}$$

De la même façon, nous avions établi, pour la chaîne classique à couplage de Heisenberg, une relation très ressemblante (I-47) :

$$<S_i.S_{i+n}> = <S_i.S_{i+1}>^n \quad . \qquad \text{(I-84)}$$

La validité de ces deux relations permet, dans les deux cas considérés, d'accéder facilement à la longueur de corrélation. Dans le cadre du couplage z-z, du fait qu'il n'existe aucune relation analogue à (I-83) lorsque s est supérieur à 1/2, nous ne disposons, pour la longueur de corrélation, que d'une expression asymptotique à basse température, qui fait intervenir les deux valeurs propres de plus grand module de la matrice de transfert (annexe 1). Dans tous les cas de figure, la longueur de corrélation tend vers l'infini, au zéro absolu, suivant une loi qui dépend de la façon dont la corrélation entre premiers voisins tend vers sa valeur dans l'état fondamental. La divergence est en $\exp(|J|/k_BT)$ pour le spin 1/2 en raison du caractère discret du spectre d'énergie de ce spin en présence d'un champ magnétique. Le même type de divergence prévaut pour des spins de nombre quantique plus élevé puisque l'aspect discret est conservé. Cependant, la région de comportement exponentiel se fait de plus en plus étroite, au voisinage du zéro absolu, lorsque le nombre quantique de spin s croît, laissant un domaine de plus en plus vaste pour un comportement en T^{-1}. Dans la limite classique, le comportement est strictement en T^{-1} (annexe 11).

Lorsque le couplage est de type Heisenberg, l'étude de la divergence peut être conduite de la même façon pour une chaîne de spins classiques ; elle donne une loi en T^{-1}, analogue à celle qui prévaut pour un couplage z-z, que la dimensionnalité d soit égale à 2 (annexe 6), ou à 3 (Fi-64) ; elle donne une loi exponentielle lorsque la dimensionnalité est

égale à 1. Ce résultat pourrait être une indication que le caractère discret ou continu du spectre des niveaux d'un spin, dans le champ d'échange, est déterminant pour le comportement de la longueur de corrélation à basse température. Mais, les études numériques réalisées par Bonner et Fisher (Bo-64), sur la chaîne ferromagnétique, isotrope, de spins 1/2, n'indiquent pas une divergence exponentielle ; les extrapolations effectuées à partir de chaînes de longueur finie indiquent une loi de puissance en $T^{-4/5}$ (aucune information n'est donnée, dans cet article, sur la loi de divergence dans le cas antiferromagnétique ; compte tenu de la très grande différence dans la distribution, et dans la dégénérescence des niveaux d'énergie au voisinage du fondamental, lorsqu'on change le signe de l'interaction, il n'y a pas lieu de penser que cette loi est conservée dans le cas antiferromagnétique).

On voit donc que, dans le cas des chaînes simples, la loi de divergence de la longueur de corrélation ne peut pas être reliée simplement à la nature des spins ni à celle du couplage. Les études qui suivent, et qui portent sur des chaînes dans lesquelles un type donné d'interaction couple des spins de natures différentes, permettront d'enrichir notre approche de ce problème fondamental.

S'agissant maintenant de la fonction de partition et des autres grandeurs physiques qui s'y rattachent, nous avons obtenu des expressions analytiques dans le cas du couplage de Heisenberg. Dans le cas du couplage z-z, on est ramené à exprimer la valeur propre dominante d'une matrice carrée de dimension $(2s+1)\times(2s+1)$, en fonction de ses éléments. Le problème est trivial pour un spin 1/2. Les difficultés qui apparaissent pour les valeurs supérieures de s sont liées à la complexité de la solution d'une équation caractéristique de degré 3, ou à l'impossibilité (sauf cas exceptionnel) d'obtenir des solutions analytiques lorsque le degré de l'équation est encore plus élevé ; elles ne sont pas liées à l'absence de

symétries assurant l'accès aux corrélations, et, en principe, des solutions numériques exactes sont toujours possibles.

I-3-2. Conditions d'application et extension à d'autres types de chaînes

Dans les deux types de chaînes que nous avons étudiés, la possibilité d'une solution analytique de type récurrent est fondée sur la décomposition de l'hamiltonien en une somme infinie de contributions qui commutent deux à deux. Cette propriété de commutativité permet de remplacer $\exp(-\beta(\mathcal{H}^{\text{éch.}}+\mathcal{H}^{\text{mag.}}))$ par un produit d'exponentielles (I-11 et 61). Dans les deux cas également, nous avons mis en évidence la notion essentielle de "relais". C'est en fait à partir de cette notion que nous pouvons envisager une extension considérable du domaine d'application de ces méthodes. Cette extension pourra être obtenue tout d'abord en considérant des relais de nature plus complexe. Mais une autre possibilité réside dans l'insertion entre les relais d'une grande variété de systèmes magnétiques. Enfin, il est possible de combiner ces deux procédés. Les chapitres qui suivent sont consacrés à l'étude de ces extensions. Nous verrons incidemment qu'il est souvent possible d'élargir encore le domaine d'application de la méthode en introduisant des aspects aléatoires dans les caractéristiques des relais et des insertions. Dans le chapitre IV, à la lumière des résultats obtenus, nous mettrons en place, dans toute sa généralité, une théorie des systèmes physiques monodimensionnels (magnétiques ou pas) justiciables d'un traitement mathématique récurrent.

I-3-2a. Extension à des chaînes non régulières

Les considérations précédentes ont été développées en sous-entendant que la chaîne présente une symétrie de translation qui sert de gui-

de dans la détermination des contributions commutatives de l'hamiltonien et dans le choix des relais. Nous pouvons nous demander maintenant dans quelle mesure cette symétrie est indispensable. En pratique, elle permet, à un stade donné du calcul, d'utiliser la relation :

$$\sum_{i=0}^{N} x^{i} = \frac{1 - x^{N+1}}{1 - x} \quad , \tag{I-85}$$

où x représente un réel (coefficient d'un développement en polynômes de Legendre, valeur propre dominante d'une matrice, ...), qui dépend de la nature de la cellule élémentaire. Si, comme nous le rencontrerons effectivement par la suite, les cellules présentent des caractéristiques aléatoires, sans corrélations d'une cellule à l'autre, la somme (I-85) doit être remplacée par la valeur moyenne :

$$\overline{\sum_{i=0}^{N} x_1 x_2 \dots x_i} = \sum_{i=0}^{N} \overline{x_1 x_2 \dots x_i} \quad . \tag{I-86}$$

Tout paramètre A_i associé à la cellule i sera donc caractérisé par une distribution et nous adopterons la convention $\overline{A}$ pour désigner la valeur moyenne correspondante. Si les valeurs de $x_1, x_2, \dots, x_i$ sont indépendantes et distribuées de façon identique, nous avons immédiatement :

$$\overline{x_1 x_2 \dots x_i} = \left(\overline{x}\right)^{i} \quad , \tag{I-87}$$

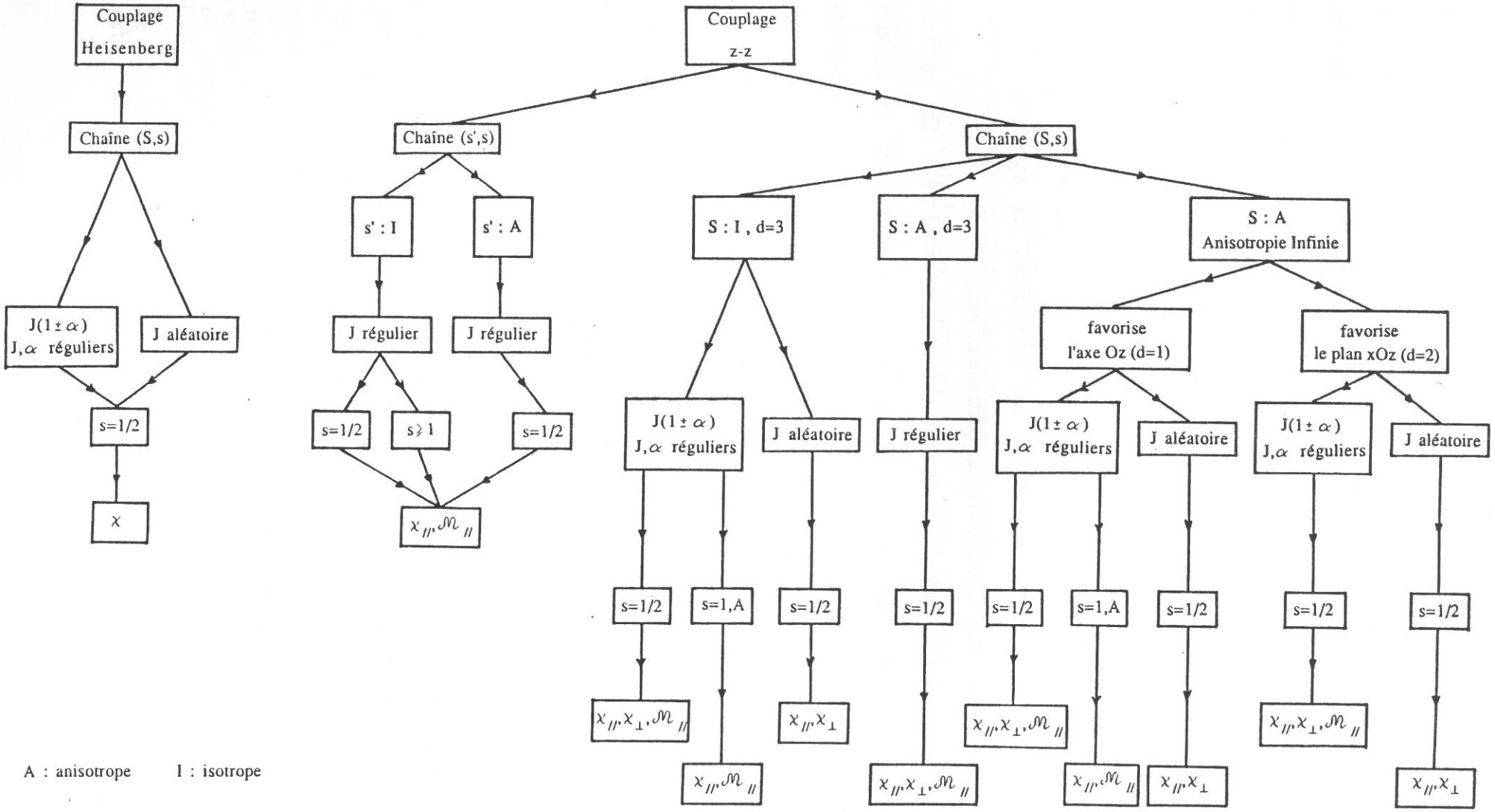
de sorte que nous pouvons utiliser la relation (I-87) en remplaçant simplement x_i par sa valeur moyenne $\overline{x}$. Cette remarque permet d'étendre les résultats précédents à divers types de chaînes aléatoires. Toutefois, dans le modèle KWK, la description de la fonction de partition au moyen de la valeur propre dominante de la matrice de transfert nécessite que le vecteur propre correspondant ait la même direction pour toutes les matrices de transfert. Cette condition sera analysée plus en détail, et dans une optique plus générale, dans le chapitre IV.

I-3-2b. Extensions à des chaînes complexes

Il apparaît maintenant que les méthodes de Fisher et KWK sont de natures très voisines. Mais le point essentiel est qu'elles peuvent être étendues à une extraordinaire variété de systèmes magnétiques 1-d. Dans ces modèles prototypes, le relais coïncide avec la cellule élémentaire. Dans les extensions que nous présentons dans ce mémoire, d'une part les relais ne seront pas nécessairement constitués d'un spin unique, d'autre part nous insérerons entre les relais, des systèmes classiques ou quantiques qui respectent seulement les propriétés de symétrie imposées par le relais aux contributions commutatives.

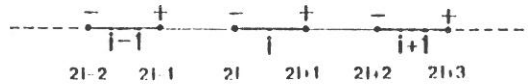
Cette possibilité ouvre un champ d'études considérable. En particulier, pour ne citer que les extensions les plus évidentes, la cellule élémentaire peut être constituée d'une séquence de deux moments magnétiques présentant des caractéristiques différentes, ce qui correspond à des structures ferrimagnétiques 1-d. Si chacun des spins de la chaîne est couplé à un spin d'une chaîne voisine, nous avons affaire à une chaîne double qui entre encore dans le cadre d'une solution analytique. Nous pouvons envisager, aussi bien, des chaînes triples, quadruples, etc ...

Il n'est pas possible de dresser une liste exhaustive des chaînes dont on peut étudier les propriétés par la méthode que nous nous proposons de développer. Nous présentons simplement (tab.I-1) l'ensemble des problèmes qui on été résolus par le groupe auquel nous appartenons, et dont la plupart sont évoqués dans ce mémoire. Ce tableau appelle plusieurs remarques. Tout d'abord, nous n'avons pas pu trouver une règle simple pour classer les divers cas de figures que nous avons traités, un nombre trop élevé de caractéristiques étant nécessaire pour définir une chaîne particulière : nature des moments (classique ou quantique, valeur du spin, et/ou du facteur de Landé), nature de la chaîne (régulière, alternée, aléatoire), nature de l'anisotropie locale (fa-

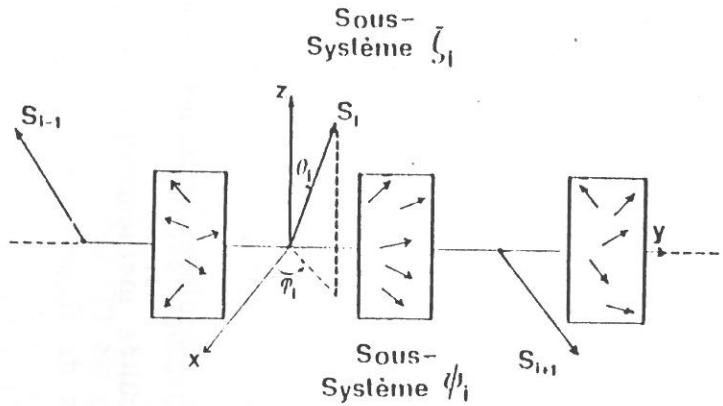


A : anisotrope I : isotrope

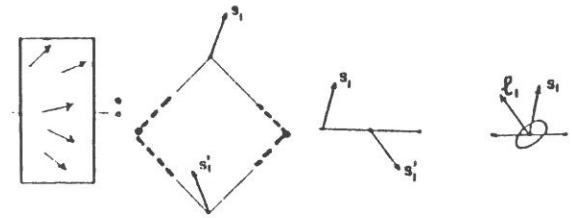
Couplage Heisenberg



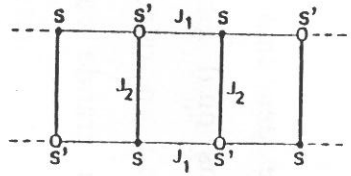
Chaîne présentant un désordre cationique

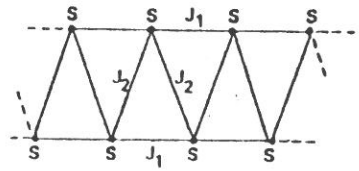


Chaîne comportant un spin classique alternant avec un sous-système quantique (et/ou classique).



Couplage z-z





Chaînes complexes

Tab.I-1 : Présentation des différents modèles de chaînes étudiés .

vorisant un axe ou un plan, régulière ou aléatoire), nature des couplages (z-z, Heisenberg, régulière, alternée, aléatoire...). A tout cela, s'ajoute le fait que les chaînes peuvent prendre des configurations plus ou moins complexes sans perdre leur caractère monodimensionnel (divers types de chaînes doubles, alternance de systèmes classiques et quantiques de structures diverses ...). Pour toutes ces raisons, nous n'avons pas pu introduire une nomenclature systématique ; nous avons néanmoins divisé le tableau I-1 en deux parties : la première, plus facile à structurer, concerne les chaînes simples à couplage de Heisenberg ou z-z ; la deuxième partie regroupe quelque types de chaînes plus complexes (qu'on appelle souvent "chaînes exotiques") sur lesquelles nous avons effectué des travaux.

Des raisons très diverses sont à l'origine de ces recherches. L'étude des chaînes les plus simples a généralement été suggérée par l'existence de matériaux pour lesquels des résultats expérimentaux avaient été obtenus, sans qu'un modèle fût disponible pour les interpréter. Les réponses que nous avons apportées aux problèmes ainsi posés ont été l'occasion d'approfondir la compréhension physique du comportement de ces chaînes et, dans certains cas, de prévoir des catégories nouvelles de phénomènes. L'étude des chaînes "exotiques" a, pour l'essentiel, suivi le même processus sans qu'il ait été possible d'explorer tous les comportements physiques, soit en raison des difficultés mathématiques soulevées, soit en raison de la grande variété des cas de figure envisageables. Nous avons aussi classé dans cette rubrique la résolution de modèles très généraux ; ces modèles devraient fournir un cadre pour l'interprétation des propriétés magnétiques d'une partie des nouveaux matériaux en chaîne que l'on synthétise de façon courante à l'heure actuelle.

I-3-3. Approximations

Comme nous l'avons indiqué, les études énumérées dans le tableau I-1 ont été principalement suggérées par la nécessité d'interpréter diverses expériences effectuées sur des matériaux présentant des chaînes magnétiques. En réalité, il n'est jamais possible d'affirmer que deux chaînes magnétiques sont rigoureusement sans interactions au sein d'un réseau cristallin. Toutefois, il a été établi que, si les interactions entre les moments d'une même chaîne sont suffisamment fortes par rapport à celles qui couplent les moments appartenant à des chaînes distinctes, il existe un très vaste domaine de température dans lequel les propriétés s'apparentent à celles d'une chaîne isolée (De Jo-74 et références mentionnées dans cet article, St-76). Pratiquement, la limite inférieure de ce domaine peut être estimée de la façon suivante : chaque chaîne se comporte comme un ensemble de blocs à peu près rigides, dont la longueur est de l'ordre de grandeur de la longueur de corrélation ξ ; c'est le couplage global entre deux de ces blocs appartenant à des chaînes voisines qui doit être pris en considération, et comparé non pas au terme d'agitation thermique $k_B T$, mais au couplage interne à chaque chaîne, pour décider si on peut ou non les considérer comme indépendantes. Par conséquent, si J_2 est l'ordre de grandeur des interactions d'échange inter-chaîne, et J_1, celui des interactions au sein de chacune d'elles, c'est lorsque le produit $|J_2|\,\xi(J_1,T)$ est comparable à $|J_1|$ qu'intervient le changement de régime : chaque bloc est alors couplé de façon comparable à tous ses voisins, qu'ils appartiennent à la même chaîne ou à des chaînes adjacentes. Les expressions (I-39, 40 et 49) d'une part, et (I-71 et 76) d'autre part, montrent que ξ diverge en $\beta|J|$ à basse température, lorsque le couplage est de type Heisenberg ; en revanche, la divergence est beaucoup plus rapide (en exponentielle de $\beta|J|$) lorsqu'il est de type

z-z. Les interactions entre chaînes sont donc susceptibles d'intervenir à des températures plus élevées dans ce dernier cas. Leur prise en compte fait alors appel aux modèles du magnétisme bi- ou tridimensionnel, selon la nature du nouveau réseau pertinent des interactions. Aux températures plus élevées, compte tenu de la décroissance très rapide de ξ, le fait d'idéaliser la structure en utilisant un modèle monodimensionnel, constitue en général beaucoup mieux qu'une simple "première approximation". L'étude de quelques types de chaînes doubles, présentée dans le paragraphe III-6, met en évidence ces aspects, de façon quantitative, ainsi que d'autres conséquences intéressantes du couplage interchaîne.

Le deuxième type d'approximation concerne la façon dont on traite les opérateurs liés aux moments magnétiques (composantes du moment orbital, du moment de spin, et du moment cinétique total). Nous avons été amenés à préciser, dès le début de ce chapitre, la signification du terme "spin classique" et l'approximation qu'il sous-entend. Il nous reste ici à discuter la façon dont on représente mathématiquement chaque moment ainsi que son couplage avec son site et avec ses voisins. Ces trois aspects sont étroitement liés entre eux. En effet, le terme "interaction d'échange" renvoie à un couplage fondamentalement spin-spin, même lorsque (pour des ions de terres rares, par exemple) son expression analytique fait intervenir le moment cinétique total de chacun des ions couplés. Mais l'amplitude de l'interaction dépend directement du recouvrement entre les orbitales effectivement mises en jeu dans les propriétés magnétiques, ou de leur recouvrement avec le champ intermédiaire. Ces recouvrements, qu'il s'agisse d'échange direct, de superéchange, ou de tout autre mécanisme, sont liés à l'orientation des orbitales par rapport aux éléments locaux de symétrie, mais aussi par rapport à l'axe qui joint les deux sites. Le couplage spin-orbite qui lie avec plus ou moins de force la direction du moment cinétique orbital (c'est-à-dire, en fait, la

disposition des orbitales concernées) à celle du moment de spin est donc de nature à entraîner une modulation de l'amplitude de l'échange en fonction de la direction des spins. Ce phénomène est généralement décrit par un hamiltonien d'échange anisotrope. Il existe en fait une autre source d'anisotropie de l'échange, liée à ce que l'on pourrait appeler la "détérioration" des opérateurs de spin lorsqu'on les projette dans la base réduite imposée par l'anisotropie locale. Par exemple, dans le cas d'une anisotropie uniaxiale privilégiant la direction Oz, pour ℓ non nul, la trace de la projection de l'opérateur $(\ell^z)^2$ est différente de celles des opérateurs $(\ell^x)^2$ et $(\ell^y)^2$. Il s'agit là d'une des manifestations de la perte d'équivalence entre composantes du vecteur opérateur de spin ; le même phénomène se produit pour le moment cinétique orbital, et pour le moment magnétique total. Il en résulte, en premier lieu, une anisotropie de la relation entre le moment magnétique et le moment de spin (ou le moment cinétique total), ce qui impose d'introduire la notion de tenseur de Landé*. En second lieu, la forme isotrope s.s' du couplage spin-spin doit être abandonnée au profit d'une expression anisotrope qui reflète toutes les symétries du système formé par les deux ions magnétiques et leur environnement.

Il est clair, enfin, que tout changement dans la disposition des orbitales vis-à-vis de l'environnement de l'ion s'accompagne aussi d'une modification de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline.

On peut exprimer ces trois aspects de l'anisotropie au moyen des opérateurs "spin" ou des opérateurs "moment cinétique total" ; quoi qu'il en soit, ces expressions font intervenir le couplage spin-orbite, même si

* Les composantes du tenseur de Landé sont mesurées en unité de magnéton de Bohr par constante de Planck ($\mu_B/\hbar$) ; nous suivrons ici la pratique courante qui consiste à ne pas mentionner cette unité (voir p10).

ce n'est pas de façon explicite, et ce mécanisme sous-jacent, qui leur est commun, rend souvent difficile une discussion séparée. Nous avons traité en détail, dans l'annexe 0, le cas très simple, et un peu académique, d'une paire d'ions magnétiques dans laquelle chacun des moments est associé à un électron unique, occupant une orbitale de moment cinétique $\hbar$ ($\ell=1$), en présence d'une anisotropie uniaxiale. Cette étude montre que, malgré cette simplicité, et bien qu'elle se limite aux basses températures, plusieurs situations très différentes peuvent se présenter selon la valeur que prend le rapport k/λ de la constante d'anisotropie au coefficient de couplage spin-orbite. On peut avoir, par exemple, quasi-isotropie de l'échange et du tenseur de Landé ($k>0$, $|\lambda| \ll k$) ; ou bien échange anisotrope et tenseur de Landé quasi-isotrope ($k>0$, $\lambda \gg k$, ou $k<0$, $\lambda \gg -k$) ; ou bien échange quasi-isotrope et tenseur de Landé anisotrope ($k>0, \lambda \ll -k$) ; ou enfin échange et tenseur de Landé très anisotropes ($k<0$, $\lambda<0$)... La nature des approximations permises est donc déterminée, à basse température, par la force du couplage spin-orbite, et par la nature et l'importance de l'anisotropie locale (lorsque la température s'élève, on doit prendre en considération les configurations d'énergie plus élevée).

D'une façon générale, si le moment orbital est nul et si on néglige le mélange, dû à l'anisotropie du site, avec les autres configurations, qui sont alors très excitées, on peut utiliser un hamiltonien d'échange de type Heisenberg, négliger le terme d'anisotropie magnétocristalline, et admettre que le tenseur de Landé est isotrope (cas des ions Mn^{2+} et Fe^{3+}, $s=5/2$). Le couplage magnétostatique dipolaire peut alors devenir la première source d'anisotropie ; mais nous n'en tiendrons pas compte dans ce mémoire, parce qu'il intervient, sauf pour des configurations éventuellement favorables, à des températures où les interactions entre chaînes favorisent déjà la mise en place d'un ordre bi- ou tridimen-

sionnel. Si le moment orbital est simplement bloqué, on peut être conduit à prendre en considération certaines configurations excitées, séparées de la configuration fondamentale par une énergie généralement plus faible que dans le cas précédent. Le terme modéré d'anisotropie magnétocristalline qui en résulte doit être comparé au coefficient de couplage spin-orbite. Dans les autres cas, selon la symétrie du site et la nature des anions qui le constituent, le terme d'anisotropie magnétocristalline peut prendre une importance plus ou moins grande (il peut d'ailleurs être strictement nul si le site est assez symétrique et le nombre quantique ℓ assez faible : cas d'un moment orbital $\ell=1$ en présence d'un champ cubique).

Chapitre II

ETUDE DE DIVERS TYPES DE CHAINES PRESENTANT DES PROPRIETES ISOTROPES

Nous avons présenté et analysé dans le paragraphe I-1 la méthode mathématique qui permet de prévoir les propriétés magnétiques d'une chaîne simple, homogène, isotrope, infinie, de spins classiques présentant un couplage de Heisenberg (modèle de Fisher). Dans le présent chapitre, nous allons étendre son domaine d'application dans diverses directions. Nous rappellerons au préalable quelques travaux antérieurs qui vont dans le même sens (§II-1). Ces travaux concernent certaines chaînes de spins classiques, non homogènes, présentant un couplage de Heisenberg. Nous décrirons alors une théorie générale (§II-2), dont la plupart de ces travaux constituent des cas particuliers, et qui permet en outre la prise en compte d'une distribution cationique aléatoire avec sites préférentiels. Nous présenterons ensuite l'étude de tout un ensemble de chaînes dans lesquelles un spin de nombre quantique fini, mais quelconque, alterne avec un spin classique (§II-3). Pour finir, nous élargirons encore la portée de ce modèle, en présentant une théorie valable pour des chaînes dans lesquelles chacun des spins "quantiques" est remplacé par un sous-système dont les propriétés quantiques sont régies par un hamiltonien isotrope (§II-4). A tous les stades de généralisation, l'accent sera mis sur

la possibilité d'appliquer ces modèles à des chaînes présentant un ou plusieurs paramètres distribués de façon aléatoire.

II-1. Premières extensions du modèle de Fisher

Lorsque nous avons entrepris notre travail sur les chaînes ferrimagnétiques, un seul progrès avait été accompli par rapport au travail de Fisher dans le domaine des chaînes classiques isotropes : en 1975, Thorpe (Th-75) avait étudié des chaînes dans lesquelles deux types de cations A et B , présents avec les concentrations C_A et C_B ($C_A + C_B = 1$), et portant des moments classiques $\mathbf{M}_A$ et $\mathbf{M}_B$ d'amplitudes différentes, sont distribués de façon aléatoire. Il prenait également en compte que les interactions d'échange entre premiers voisins (J_{AA}, $J_{AB} = J_{BA}$, J_{BB}) sont fonction de la nature des ions couplés. Il a ainsi obtenu une expression analytique de la susceptibilité $\chi(q)$, en fonction du nombre d'onde q du champ appliqué. Dans son travail initial, Fisher n'avait pas donné cette dépendance en q, que l'on obtient, dans son cas, à partir du travail de Thorpe en considérant simplement qu'une des concentrations est nulle ou que les deux catégories d'ions ont les mêmes caractéristiques.

Par la suite, en 1983, Drillon et al. (Dr-83c) ont examiné le problème d'une chaîne comportant deux types de cations A et B, portant également des moments différents, mais organisés suivant une alternance régulière ... A-B-A-B ... . Le caractère aléatoire tenait cette fois-ci au fait que les interactions d'échange (toutes de type J_{AB} ou J_{BA}) étaient distribuées de façon uniforme sur un domaine fini continu. Ils ont obtenu une expression générale de la susceptibilité en fonction des moments et des bornes de la distribution. Cette étude avait été motivée par l'observation des propriétés magnétiques de chaînes bimétalliques chélatées dans une

phase amorphe (Mo-84). Cette classe de matériaux, dans leur état amorphe ou ordonné, est en fait à l'origine d'une grande partie de notre contribution à ce domaine du magnétisme.

Plus récemment, Xu Qiang (Xu-87) a considéré le cas où la chaîne contient deux types de sites en alternance régulière, chacun d'eux étant normalement occupé par un cation qui lui est spécifique. Il a mis l'accent sur l'effet d'une inversion partielle par rapport à la structure normale, lorsque la stoechiométrie est respectée. Dans le même temps, Xu Qiang et Georges (Xu-88) ont étudié un modèle très général dans lequel la chaîne est constituée d'anneaux connectés les uns aux autres par la mise en commun d'un cation. Le modèle qu'ils ont développé permet de traiter une très grande variété de situations (y compris des situations aléatoires) et inclut comme cas particuliers les divers modèles antérieurs.

Par ailleurs, Seiden (Se-83) avait étudié les propriétés magnétiques d'une chaîne isotrope constituée de deux types de spins (l'un classique, l'autre quantique, avec s=1/2) disposés en alternance régulière et présentant un couplage de Heisenberg entre premiers voisins.

Les deux contributions originales que nous décrivons dans ce chapitre entrent donc dans le cadre des problèmes soulevés par les chaînes isotropes. L'une se situe dans le prolongement des travaux de Thorpe, de Xu Qiang, et de Georges et al. ; elle concerne les aspects liés au désordre cationique. L'autre consiste en une double généralisation des travaux de Seiden.

II-2. Nouvelle approche des problèmes liés à une distribution cationique aléatoire

Dans ce paragraphe, nous considérons encore une chaîne constituée uniquement de spins classiques. Toutefois, prenant en considération pour

la première fois, la nature spécifique du ferrimagnétisme, nous supposons qu'elle présente une alternance rigoureuse de deux sites inéquivalents caractérisés par un indice ε prenant les valeurs ± 1. Chaque cellule élémentaire (fig. II-1), composée de deux sites, est repérée par un indice i ($i \in \mathbb{Z}$) ; cela permet de repérer chaque site par l'indice composite (i,ε) auquel on associe un entier donné par :

$$(i,\varepsilon) = 2i + \frac{1+\varepsilon}{2} \quad . \tag{II-1}$$

Ainsi, tous les entiers pairs (impairs) correspondent à un site + (–). Nous supposerons que les sites ainsi définis sont susceptibles d'accueillir toute une variété d'espèces cationiques. Chacune d'elles, désignée par un indice λ ($\lambda = 1, \ldots, \Lambda$), porte un moment magnétique classique d'amplitude g_λ (nous conservons la convention introduite dans le chapitre I selon laquelle le spin classique courant est décrit par un vecteur unitaire, ici $S_{i,\varepsilon}$, l'amplitude du moment étant alors donnée par le facteur de Landé).

Nous supposons que tout site de type ε présente la probabilité $p_{\varepsilon,\lambda}$ d'être occupé par un cation appartenant à l'espèce λ :

$$\sum_{\lambda=1}^{\Lambda} p_{\varepsilon,\lambda} = 1 \quad . \tag{II-2}$$

L'interaction d'échange entre deux sites consécutifs dépend de la nature des cations en présence et du fait que les deux sites appartiennent à la même paire ou à deux paires contiguës. Nous désignerons par $J_{\varepsilon,\lambda,\mu}$ l'interaction entre deux cations de types λ et μ situés sur le site $2i + \frac{1-\varepsilon}{2}$ et son voisin de droite ($\varepsilon=+1$ ou $\varepsilon=-1$ renvoient donc respectivement à des interactions intra- ou intercellulaires).

L'hamiltonien d'échange prend ainsi la forme (I-3), avec, ici :

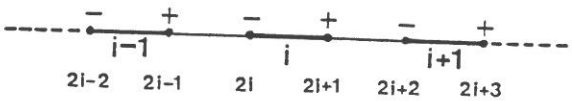


Fig.II-1 : Structure d'une chaîne présentant un désordre cationique.

$$H_i^{\text{éch.}} = J_{-1,\lambda_{(i,-1)},\lambda_{(i,1)}} S_{(i,-1)}.S_{(i,1)}$$

$$+ J_{1,\lambda_{(i,1)},\lambda_{(i+1,-1)}} S_{(i,1)}.S_{(i+1,-1)} \quad . \qquad \text{(II-3)}$$

Dans cette expression, $\lambda_{(i,\varepsilon)}$ désigne l'espèce cationique occupant le site (i,ε). L'expression (I-43) de la susceptibilité reste valable, sous réserve d'une modification dans l'écriture des moments :

$$\chi_N = \frac{\beta}{3} \sum_{(i,\varepsilon)} \left(g^2_{\lambda_{(i,\varepsilon)}} + \sum_{(j,\eta)\neq(i,\varepsilon)} g_{\lambda_{(i,\varepsilon)}} g_{\lambda_{(j,\eta)}} < S_{(i,\varepsilon)}.S_{(j,\eta)} > \right) ,$$

$$(0 \leqslant i \leqslant N , (\varepsilon,\eta = \pm 1)) \quad . \qquad \text{(II-4)}$$

La susceptibilité χ_N ainsi définie correspond à une chaîne commençant à la cellule d'indice 0 pour se terminer à la cellule d'indice N. Dans la limite d'une chaîne infinie, χ_N tend vers l'infini avec N. Il convient par conséquent de définir une valeur moyenne de la susceptibilité rapportée à la cellule élémentaire. Nous faisons ici l'hypothèse que le rapport χ_N/N présente une limite finie, χ, lorsque N tend vers l'infini. En raison du caractère aléatoire du système étudié, ce passage à la limite n'a pas la même signification que dans le paragraphe I-1. Mais nous pouvons penser que cette hypothèse est valable si les distributions mises en jeu n'ont pas de caractère pathologique (toutefois, elle est mise en défaut strictement au zéro absolu, chaque fois que la chaîne possède un moment magnétique non compensé, mais cela traduit simplement la divergence correspondante de la susceptibilité – voir par exemple §III-4-1). Par ailleurs, à température finie, il est possible, dans une chaîne infinie, de découper des sections de longueur L, aussi grande que l'on veut (sections aussi décorrélées que l'on veut, du double point de vue des distributions cationiques et de l'arrangement magnétique, $L \gg \xi$) et cela en nombre

infini. Nous pouvons donc écrire χ sous la forme :

$$\chi = \frac{\beta}{3} \sum_{i=-\infty}^{+\infty} \sum_{\varepsilon=\pm 1} \sum_{\eta=\pm 1} \overline{g_{\lambda_{(0,\varepsilon)}} \, g_{\lambda_{(i,\eta)}} < S_{(0,\varepsilon)} . S_{(i,\eta)} >} \quad . \qquad \text{(II-5)}$$

Le calcul de cette expression nécessite trois opérations successives : évaluation des corrélations $<S_{(0,\varepsilon)}.S_{(i,\eta)}>$, détermination des valeurs moyennes sur les diverses distributions, des corrélations entre moments, et enfin, calcul des sommes. Ces trois étapes sont décrites en détail dans l'annexe 2 dont nous rapportons simplement ici le résultat final :

$$\chi = \frac{\beta}{3} (g)^T \Big(\{(\mathcal{I}) + 2(\mathcal{T}_1) + (\mathcal{T}_{-1})(\mathcal{T}_1)\} \{(\mathcal{I}) - (\mathcal{T}_{-1})(\mathcal{T}_1)\}^{-1} (G_1)$$

$$+ \{(\mathcal{I}) + 2(\mathcal{T}_{-1}) + (\mathcal{T}_1)(\mathcal{T}_{-1})\} \{(\mathcal{I}) - (\mathcal{T}_1)(\mathcal{T}_{-1})\}^{-1} (G_{-1}) \Big) \quad , \qquad \text{(II-6)}$$

où T en exposant indique la transposition matricielle, $(\mathcal{I})$ est la matrice unité de dimension $\Lambda \times \Lambda$, et $(\mathcal{T}_1)$ et $(\mathcal{T}_{-1})$ sont des matrices carrées de même taille définies par :

$$(\mathcal{T}_\varepsilon)_{\lambda,\mu} = p_{-\varepsilon,\lambda} < S_{(i,\eta)-1} . S_{(i,\eta)} >_{\lambda\mu} \quad . \qquad \text{(II-7)}$$

Il est à noter qu'en dépit de leurs écritures, ces deux matrices sont indépendantes de l'indice i. Enfin, (g), (G_1) et (G_{-1}) sont les matrices-colonne définies par leurs éléments courants :

$$(g)_\lambda = g_\lambda \quad , \quad (G_\varepsilon)_\lambda = p_{\varepsilon,\lambda} \; g_\lambda \quad . \qquad \text{(II-8)}$$

A partir de ce modèle, nous obtenons, comme cas particulier, les résultats de Fisher (Fi-64) en posant simplement :

$$\Lambda = 1 \; , \; p_{1,1} = p_{-1,1} = 1 \quad , \qquad \text{(II-9)}$$

et en ne faisant intervenir qu'une seule interaction d'échange. Si nous distinguons maintenant les interactions entre moments appartenant à

une même cellule et entre moments premiers voisins appartenant à des cellules adjacentes, nous résolvons le problème de la chaîne classique avec échange isotrope alterné. Le problème étudié par Thorpe (Th-75) correspond, lui, aux conditions (voir §II-1) :

$$\Lambda = 2 \ , \ p_{1,\lambda} = p_{-1,\lambda} \ , \ (\lambda = 1,2) \ , \qquad \text{(II-10)}$$

et en considérant que les interactions entre premiers voisins ne dépendent que de la nature des cations concernés, sans qu'intervienne le fait qu'ils appartiennent à une même cellule ou à des cellules adjacentes.

Le travail de Drillon et al. (Dr-83c) n'entre pas dans le cadre de ce modèle général parce qu'il concerne le cas où l'interaction d'échange, associée à une paire donnée, peut présenter une distribution alternée.

Dans un travail récent, Xu Qiang (Xu-87) s'intéresse à une chaîne présentant une alternance de sites ... A-B-A-B ... . Deux espèces cationiques (C_A et C_B) sont en présence, chacune avec une préférence pour l'un ou l'autre des deux sites (C_A pour A, C_B pour B). L'auteur se borne au cas particulier où les deux espèces sont en quantités égales, mais prend en considération une inversion partielle de la structure. Il se place donc dans le cadre de ce modèle avec les spécifications suivantes :

$$\Lambda = 2 \ , \ \sum_{\varepsilon} p_{\varepsilon,\lambda} = 1 \ , \ (\lambda = 1,2) \ . \qquad \text{(II-11)}$$

La plupart de ces modèles apparaissent ainsi comme des cas particuliers de la théorie que nous avons développée. Par rapport au travail de Xu Qiang qui présente la plus grande généralité, l'expression (II-6) permet l'extension à de nombreuses situations, parmi lesquelles nous pouvons citer les suivantes, susceptibles de présenter un intérêt pratique immédiat : (i) les deux populations sont déséquilibrées ; (ii) une troisième espèce cationique, magnétique, est présente dans la structure (éventuellement sous forme d'impuretés) ; (iii) une troisième espèce cationique, non magnétique cette fois, est présente dans la structure (le facteur g et

les interactions à droite et à gauche sont nuls) ; le cas d'une structure partiellement lacunaire se traiterait exactement de la même façon.

Pour l'instant, il n'existe pas de données expérimentales correspondant à ces divers cas de figure ; il ne nous paraît donc pas utile de donner ici les formes spécifiques que peut prendre l'expression (II-6) dans chacun des cas que l'on peut envisager.

La prise en compte de la distribution aléatoire des cations (II-6) conduit à une expression de la susceptibilité semblable, d'un point de vue formel, aux expressions habituelles valables pour des spins classiques présentant des couplages isotropes. Simplement, divers paramètres scalaires sont ici remplacés par des grandeurs vectorielles ou matricielles. On peut rapprocher ce résultat de celui qui a été obtenu très récemment par Georges et Xu Qiang pour des chaînes de cette nature, dans lesquelles l'occupation d'un site par un certain type de cation a une influence sur l'espèce cationique occupant les sites premiers voisins (Ge-89a) : l'expression de la susceptibilité fait également intervenir des grandeurs non scalaires.

II-3. Chaînes isotropes alternées classique-quantique

Nous avons déjà mentionné un bref article de Seiden (Se-83) concernant une chaîne isotrope dans laquelle un moment classique alterne avec un moment quantique de spin 1/2 ; les interactions, de type Heisenberg, uniquement entre premiers voisins, couplent par conséquent des spins de natures différentes ; les moments classiques sont égaux entre eux ; il en est de même pour les moments quantiques. Enfin, Seiden fait intervenir une valeur unique de l'interaction d'échange.

Dans ce paragraphe, nous présentons une généralisation de son travail, développée suivant plusieurs axes. Tout d'abord, nous abandonnons

la contrainte que tous les moments de même nature, classiques d'une part, quantiques de l'autre, soient égaux entre eux. Nous permettons également au nombre quantique de spin de prendre des valeurs aléatoires (supérieures à 1/2). Enfin, les interactions d'échange ne sont plus nécessairement égales d'une paire à l'autre. En définitive, nous traitons un modèle dans lequel les moments classiques, les nombres quantiques de spin, les facteurs de Landé associés et les interactions d'échange sont distribués aléatoirement. Nous verrons que l'on peut, sous certaines conditions, introduire des corrélations entre ces diverses distributions (chapitre IV). Naturellement, il sera toujours possible d'adapter l'expression générale de la susceptibilité, obtenue dans ces conditions, à des systèmes parfaitement réguliers, ou à des systèmes dans lesquels seule une partie des paramètres présente un caractère aléatoire.

II-3-1. Modèle

Considérons la chaîne représentée sur la figure II-2. Elle ne possède pas, en général, de symétrie de translation (y compris lorsqu'elle est infinie), en raison du caractère aléatoire de la distribution des paramètres. Nous conserverons néanmoins le terme "cellule élémentaire" pour désigner la séquence courante (S_i,s_i). A la cellule d'indice i sont associés cinq paramètres : la valeur du nombre quantique de spin s_i, le facteur de Landé associé g_i, le moment G_i associé au spin classique S_i, et enfin les interactions de s_i avec S_i et S_{i+1}, notées respectivement $J_i(1+\alpha_i)$ et $J_i(1-\alpha_i)$. Nous remarquons que changer le signe de tous les α_i revient à inverser l'ordre dans la séquence des ions magnétiques, ce qui n'a pas d'effet sur les propriétés magnétiques de la chaîne. Lorsque nous examinerons le cas de la chaîne régulière, nous tiendrons compte de cette remarque, et nous ne considérerons que les valeurs positives du paramètre

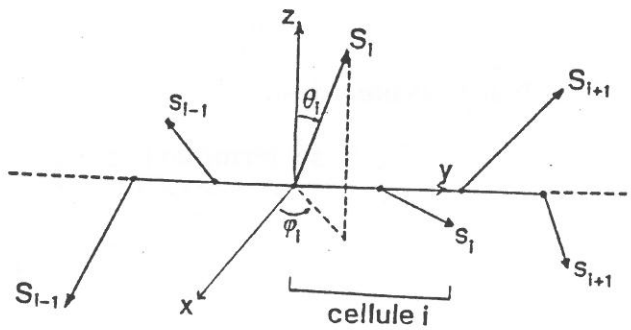


Fig.II-2 : Structure d'une chaîne régulière, alternée, infinie, classique-quantique.

α (alors commun à toutes les cellules).

Avec ces conventions, l'hamiltonien d'échange s'écrit toujours sous la forme (I-3), avec, ici :

$$H_i^{\text{éch.}} = J_i((1+\alpha_i)S_i + (1-\alpha_i)S_{i+1}) \, s_i \quad . \tag{II-12}$$

Cette écriture de $H_i^{\text{éch.}}$, qui permet d'attribuer des valeurs aléatoires aux divers paramètres (J_i, α_i, s_i) correspond donc à l'aspect le plus général du modèle. Dans la mesure où il n'existe pas dans la chaîne de sous-système quantique susceptible de donner lieu à une contribution de type Van Vleck à la susceptibilité initiale, celle-ci s'exprime exclusivement en fonction des corrélations. Nous avons donc, pour la susceptibilité initiale χ_{N+1} d'une chaîne commençant à S_0 et se terminant à S_{N+1} (fig. II-2) :

$$\chi_{N+1} = \beta \sum_{i=0}^{N+1} \left\{ \frac{G_i^2}{3} < S_i^2 > + \frac{g_i^2}{3} < s_i^2 > \right.$$

$$+ \sum_{j=i} \left(G_i G_j < S_i^z S_j^z > + g_i g_j < s_i^z s_j^z > \right)$$

$$\left. + \sum_{j} \left(g_i G_j < s_i^z S_j^z > + G_i g_j < S_i^z s_j^z > \right) \right\} \quad . \tag{II-13}$$

Les auto-corrélations, qui interviennent dans (II-13), se déduisent simplement de $< S_i^2 >$ et $< s_i^2 >$, qui s'évaluent immédiatement :

$$< S_i^2 > = 1 \quad , \tag{II-14}$$

et :

$$< s_i^2 > = s_i(s_i+1) \quad . \tag{II-15}$$

Le calcul des corrélations est beaucoup plus complexe (voir annexe 3). Il est basé sur un procédé voisin de celui qui est décrit dans le paragraphe I-1-1 (méthode de Fisher), c'est-à-dire qu'il repose essentiellement sur

les propriétés d'orthonormalité des fonctions sphériques. Les corrélations ainsi obtenues sont données par :

$$< \mathbf{S}_i.\mathbf{S}_j > = \prod_{k=i}^{j-1} P_k \quad , \tag{II-16}$$

$$< \mathbf{S}_i.\mathbf{s}_j > = \left(\prod_{k=i}^{j-1} P_k \right) Q_{j,1} \quad , \tag{II-17}$$

$$< \mathbf{s}_i.\mathbf{S}_j > = Q_{i,-1} \left(\prod_{k=i+1}^{j-1} P_k \right) \quad , \tag{II-18}$$

$$< \mathbf{s}_i.\mathbf{s}_j > = Q_{i,-1} \left(\prod_{k=i+1}^{j-1} P_k \right) Q_{j,1} \tag{II-19}$$

(pour l'interprétation précise du symbole produit $\prod$ et la définition des quantités P_k, $Q_{i,-1}$, $Q_{j,1}$, voir la remarque 1 et les expressions (A3-26) et (A3-39) de l'annexe 3). Les sommations qui, dans (II-3), portent sur les produits (II-16 à 19), s'évaluent très facilement si la chaîne est régulière. Lorsqu'elle n'est pas régulière, nous pouvons reprendre l'argument développé dans le paragraphe I-3-2a, ce qui suppose que nous n'introduisons pas de corrélations entre les paramètres appartenant à deux cellules distinctes. Nous notons que les paramètres internes à une cellule peuvent être corrélés (par exemple, lorsqu'un même site peut être occupé par divers cations, le nombre quantique de spin est en général aléatoire, mais le facteur de Landé et l'amplitude du moment en dépendent directement – ce type de corrélation ne pose pas de problème particulier du point de vue de cette méthode). La prise en compte, dans cet esprit, des aspects aléatoires, est décrite dans l'annexe 4, où l'on montre que la susceptibilité de la chaîne infinie ramenée à une cellule élémentaire se met sous la forme :

$$\chi = \frac{\beta}{3}\left\{\overline{G^2} + \overline{g^2\, s(s+1)} + 2\,\frac{\overline{GP}\;\overline{G} + \overline{gQ_{-1}}\;\overline{gQ_1} + \overline{gGQ_1} - \overline{P}\;\overline{gGQ_1} + \overline{gQ_{-1}}\;\overline{G} + \overline{GP}\;\overline{gQ_1}}{1 - \overline{P}}\right\} . \qquad \text{(II-20)}$$

Cette expression très générale s'applique bien sûr au cas des chaînes régulières qui vont faire l'objet d'une étude spécifique dans le paragraphe II-3-2. Les aspects aléatoires proprement dits seront examinés dans un paragraphe ultérieur (§II-3-3).

Les discussions qui suivent sont basées sur la notion de longueur de corrélation. Dans le cas aléatoire, l'expression (I-50) doit être modifiée. Nous définissons d'abord une longueur de corrélation associée à chaque spin classique S_i :

$$\xi_i = \left(\frac{1}{2}\,\frac{\sum_{n=0}^{+\infty} n^2\, |\langle S_i . S_{i+n}\rangle|}{\sum_{n=0}^{+\infty} |\langle S_i . S_{i+n}\rangle|}\right)^{\frac{1}{2}} . \qquad \text{(II-21)}$$

Pour une température donnée, ξ_i dépend essentiellement de la distribution des valeurs des interactions d'échange de part et d'autre du spin S_i. De ce fait, ξ_i présente à son tour une distribution aléatoire. Il ne semble pas possible, dans le cas général, de donner une expression analytique de la valeur moyenne $\overline{\xi}$. Si nous nous plaçons dans le cas particulier des chaînes régulières, la relation (II-16) permet d'écrire :

$$\xi_i = \left(\frac{1}{2}\,\frac{|P|\,(1+|P|)}{(1-|P|)^2}\right)^{\frac{1}{2}} , \qquad \text{(II-22)}$$

indépendante de i. En définitive, ξ_i diverge comme $(1-|P|)^{-1}$ à l'approche du zéro absolu. Cet aspect est à rapprocher du dénominateur $1-\overline{P}$ présent dans l'expression générale (II-20) de la susceptibilité. Dans tous les cas, P_i tend vers ± 1 lorsque T tend vers zéro, de sorte que tous les ξ_i, et par conséquent $\overline{\xi}$, divergent au zéro absolu. Quelle que soit la chaîne considérée, la longueur de corrélation tend vers l'infini lorsque la température s'abaisse, sauf s'il existe une proportion p (différente de zéro) d'interactions d'échange nulles. En effet, ces interactions nulles interrompent les corrélations et il est très facile de montrer alors qu'au zéro absolu, la longueur de corrélation tend vers 1/p.

II-3-2. Etude théorique du cas des chaînes régulières

Lorsque nous avons affaire à une chaîne régulière, l'expression (II-20) prend la forme simplifiée :

$$\chi = \frac{\beta}{3}\left(G^2 + g^2 s(s+1) + 2\,\frac{G^2 P + gG(Q_1+Q_{-1}) + g^2 Q_1 Q_{-1}}{1 - P}\right) , \qquad \text{(II-23)}$$

où toute valeur moyenne $\overline{F}$ a été remplacée par la valeur unique F.

Compte tenu de la remarque que nous avons faite sur le signe de α, nous pouvons, dans le cas d'une chaîne régulière, nous restreindre aux valeurs positives ou nulles de ce paramètre sans affecter la généralité de l'étude. Cette expression fait apparaître d'emblée un aspect physique simple : lorsque la température T tend vers l'infini, P, Q_1 et Q_{-1} tendent vers 0. Le produit χT (relatif à une cellule) se réduit alors à la somme des constantes de Curie relatives au spin classique et au spin quantique. A température finie, sa valeur est modifiée en raison des corrélations qui s'établissent entre les directions des moments : entre moments classiques

(terme $G^2P(1-P)^{-1}$), quantiques (terme $g^2Q_1Q_{-1}(1-P)^{-1}$) et enfin entre moments classiques et quantiques (terme $Gg(Q_1+Q_{-1})(1-P)^{-1}$).

L'annexe 5 est consacrée à l'étude détaillée des propriétés de ces chaînes régulières. L'aspect essentiel qui en ressort est l'importance du classement du paramètre α par rapport à l'unité. Lorsque α est inférieur à 1, toute les interactions sont de même signe. Si elles sont ferromagnétiques (J<0), l'état fondamental de la chaîne (fig.II-3) est associé à un moment total infini. En conséquence, la susceptibilité diverge à basse température plus rapidement que n'indiquerait une loi de Curie :

$$\chi \underset{T\to 0}{\sim} \frac{\beta^2(gs)^2}{3} |J|s\,(1-\alpha^2)\,(r+1)^2 \quad , \qquad \text{(II-24)}$$

où r représente le rapport de l'amplitude du moment classique à celle du moment quantique. La divergence suit donc une loi en T^{-2} , loi que l'on retrouve chaque fois que, dans un système isotrope, le rôle de relais est joué par un spin classique.

Lorsque les couplages sont tous antiferromagnétiques ($\alpha<1, J>0$), l'état fondamental de la chaîne est ferrimagnétique et le moment total qui lui est associé est généralement infini (fig.II-4), parce que les moments portés par les deux types de spins n'ont pas la même amplitude ; à basse température, la susceptibilité diverge encore suivant une loi en T^{-2} :

$$\chi \underset{T\to 0}{\sim} \frac{\beta^2(gs)^2}{3} Js\,(1-\alpha^2)\,(r-1)^2 \quad . \qquad \text{(II-25)}$$

La différence essentielle entre (II-24) et (II-25) réside dans le changement de r+1 en r-1 : la divergence est affectée d'un coefficient moindre dans le cas ferrimagnétique que dans le cas ferromagnétique (fig.II-5). Dans cette figure (et dans certaines autres qui suivront), afin de faciliter les comparaisons, nous avons représenté les variations thermiques du

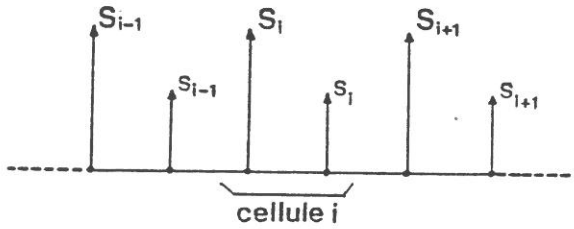


Fig.II-3 : Etat fondamental d'une chaîne régulière, alternée, infinie, classique-quantique avec $J<0$ et $\alpha<1$.

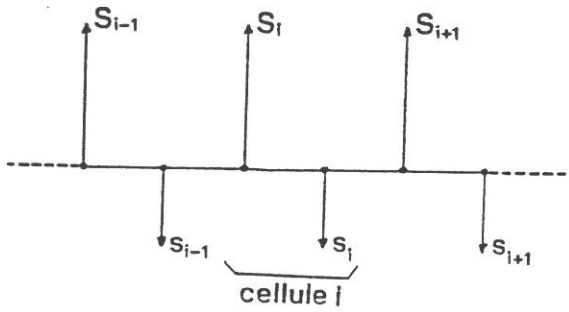


Fig.II-4 : Etat fondamental d'une chaîne régulière, alternée, infinie, classique-quantique avec $J>0$ et $\alpha<1$.

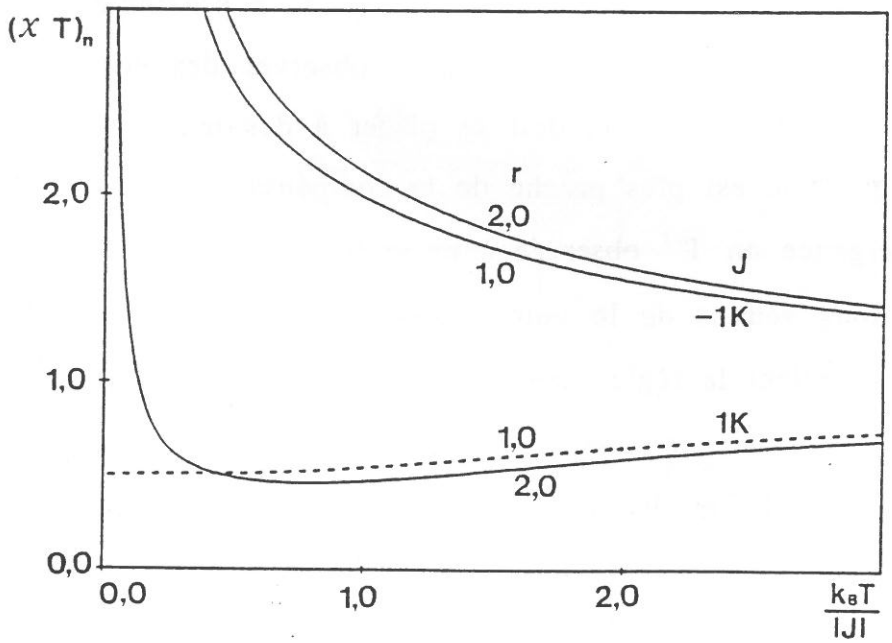


Fig.II-5 : Variation thermique du produit $(\chi T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage de Heisenberg, pour diverses valeurs de r et J ($g=2$, $\alpha=0,5$).

produit χT normalisé à sa valeur pour T infini, c'est-à-dire :

$$(\chi T)_n = \frac{(\chi T)_T}{(\chi T)_{T\to+\infty}} \quad . \qquad \text{(II-26)}$$

A la limite, s'il y a compensation rigoureuse (r=1), le terme dominant seul présent dans (II-23) disparaît et nous devons prendre en considération le terme suivant de l'expression (A5-15) :

$$\chi \underset{T\to 0}{\sim} \frac{\beta(gs)^2}{3s} + \frac{(gs)^2(1-\alpha^2)}{12|J|s} \quad . \qquad \text{(II-27)}$$

La divergence à basse température suit maintenant une loi en T^{-1}. Il est clair que ce comportement, tout en étant décrit par une loi de Curie, n'a rien à voir avec le paramagnétisme de moments libres. Ce risque de confusion avec des impuretés paramagnétiques ne doit pas être ignoré lorsqu'on cherche à interpréter des résultats expérimentaux. Naturellement, une égalité rigoureuse des moments a peu de chances d'être observée et il convient de s'intéresser plutôt à ce qui se passe à proximité de la compensation (fig.II-6). Nous notons que pour observer des écarts significatifs à la loi de type Curie, on doit se placer à des températures d'autant plus basses que l'on est plus proche de la compensation.

La divergence en T^{-1} observée à basse température dans le cas $\alpha < 1$ correspond, nous venons de le voir, à une situation exceptionnelle. Il se trouve qu'elle devient la règle générale pour $\alpha > 1$ sans qu'on puisse, dans ce cas non plus, relier ce comportement à l'existence de moments libres. Dans ce type de chaîne, les moments magnétiques premiers voisins sont couplés tour à tour ferromagnétiquement et antiferromagnétiquement. Quel que soit le signe de J l'état fondamental de la chaîne (fig.II-7) présente un moment total nul, ce qui est à rapprocher du cas $\{\alpha<1,\ J>0,\ r=1\}$. L'étude, qui est détaillée dans l'annexe 5, montre que divergence de la susceptibilité prend, aux très basses températures, la forme :

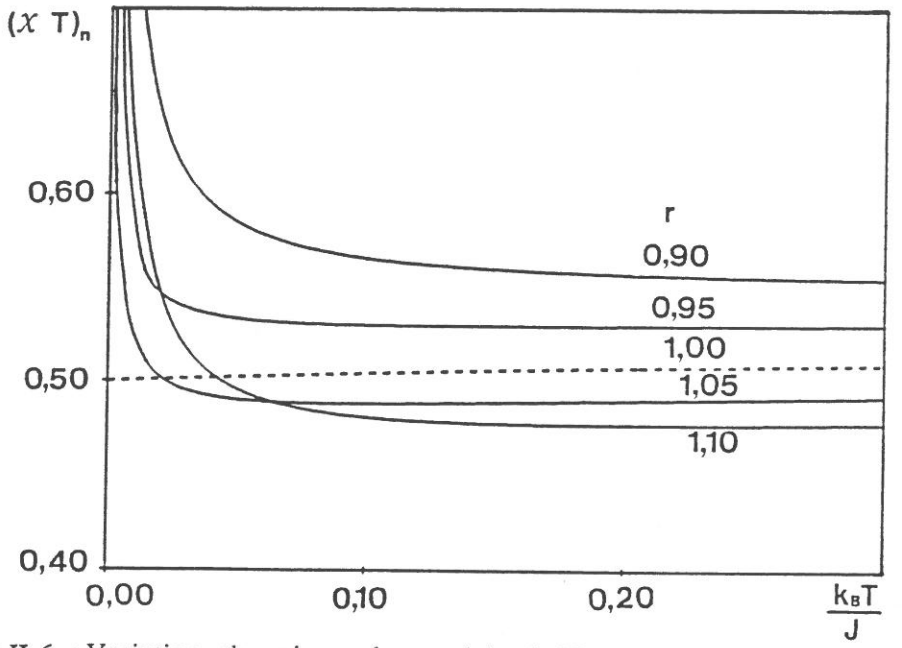


Fig.II-6 : Variation thermique du produit $(\chi T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage de Heisenberg, pour diverses valeurs de r (J>0, g=2, α=0,5).

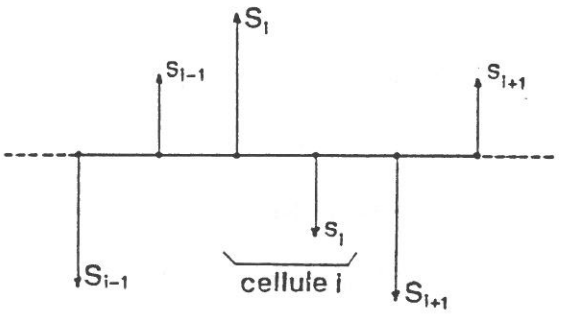


Fig.II-7 : Etat fondamental d'une chaîne régulière, alternée, infinie, classique-quantique avec J>0 et α>1.

$$\chi \underset{T \to 0}{\sim} \frac{\beta(gs)^2}{3s} + \frac{(gs)^2\left(\alpha r - \frac{J}{|J|}\right)^2}{3\alpha(\alpha^2-1)\,|J|s} \quad . \qquad \text{(II-28)}$$

Il est particulièrement intéressant d'examiner en détail les causes de ce comportement. Nous notons tout d'abord, en nous reportant à l'expression générale (II-23), qu'aux basses températures P tend vers -1, tandis que Q_1 et Q_{-1} tendent respectivement vers -s et +s (A5-22 et 27). Dans ces conditions, la divergence de χ (fig.II-8) est associée au fait que l'autocorrélation s(s+1) de chaque spin quantique n'est pas exactement compensée par le bilan, $-s^2$, des corrélations de chacun de ces spins avec ceux qui sont du même type que lui. Il s'agit donc strictement d'un effet quantique dont l'importance s'atténue lorsque s tend vers l'infini.

Il reste à déterminer si la nature classique des spins relais joue un rôle dans cet aspect. Pour examiner ce point, nous avons fait le calcul exact des propriétés d'un tétramère constitué de quatre spins quantiques, et dont les caractéristiques sont précisées sur la figure II-9. L'interaction J (de Heisenberg) est positive, et α est supérieur à 1, ce qui se traduit par un couplage ferromagnétique, pour les paires $\{s_1,s'_2\}$ et $\{s_2,s'_1\}$, et antiferromagnétique, pour les paires $\{s_1,s'_1\}$ et $\{s_2,s'_2\}$. Nous avons examiné la susceptibilité magnétique d'un tel tétramère en attribuant aux spins s_1 et s_2 le nombre quantique 1/2 et en faisant varier le nombre quantique s' commun aux spins s'_1 et s'_2. Par ailleurs, le facteur de Landé et la constante J ont été adaptés de telle sorte que les quantités gs' et Js' soient inchangées lorsqu'on modifie la valeur de s'. Nous avons ainsi affaire, en quelque sorte, à une chaîne très courte, fermée sur elle-même, dont les caractéristiques se rapprochent de celles du problème étudié lorsque s' tend vers l'infini. L'état fondamental du système est toujours un singulet, mais lorsque s' augmente, la densité d'états multi-

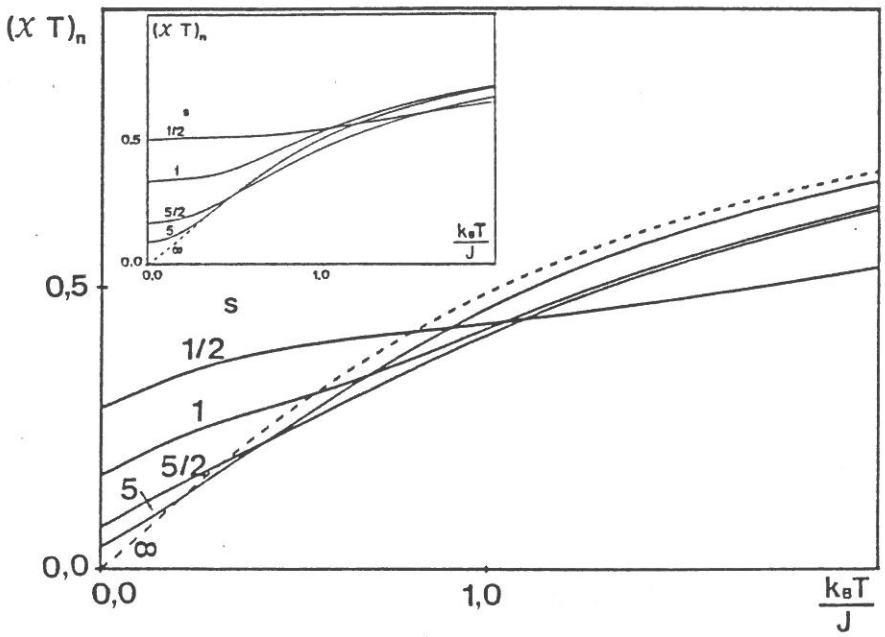


Fig.II-8 : Variation thermique du produit $(\chi T)_n$ d'une chaîne (S,s) présentant un couplage de Heisenberg, pour diverses valeurs de s (J> 0, gs =1, α=1,5 , r=2; tireté : limite classique de s') ; encart : même paramètres sauf r=1.

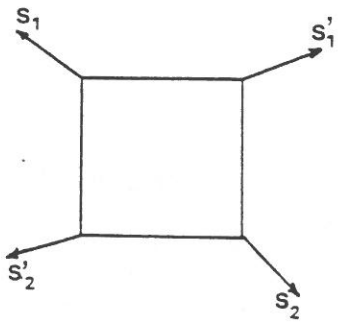


Fig.II-9 : Structure d'un tétramère quantique (s',s).

plets s'accroît au voisinage immédiat du fondamental ; dans ces conditions la susceptibilité passe par un maximum pour une température d'autant plus basse que s' est plus élevé, avant de décroître brusquement vers une valeur finie, correspondant au terme de Van Vleck (fig.II-10). Il a été possible d'étudier la limite s' infini en mettant en oeuvre une méthode numérique directement adaptable à la présence de spins classiques. L'examen des courbes de cette figure montre que, lorsque s' augmente, le maximum de la susceptibilité est de plus en plus aigu, et se rapproche du zéro absolu qu'il atteint lorsque s' devient infini. On peut remarquer que la valeur non nulle de χ croît lorsque le rapport entre les valeurs des nombres quantiques de spin s'écarte de l'unité, c'est-à-dire, puisque la compensation des moments est respectée, lorsque les deux facteurs de Landé s'écartent l'un de l'autre : on peut donc voir dans la divergence de χ, pour la chaîne infinie, une exaltation de la susceptibilité de Van Vleck de la chaîne par la mise en cohérence sur une distance qui tend vers l'infini. Bien qu'il ne s'agisse pas ici d'une chaîne infinie, cette étude confirme qu'à l'approche du zéro absolu, le caractère classique d'une partie des spins est susceptible de modifier de façon significative, et dans le sens d'un fort accroissement, le comportement de la susceptibilité.

Jusqu'à présent, aucune étude théorique n'avait été publiée sur le problème simple des chaînes ferrimagnétiques à couplage de Heisenberg alterné. Les diverses remarques précédentes ayant trait à la limite classique du nombre quantique s' comblent en partie cette lacune.

Application: cas du composé $MnCu(obp)(H_2O)_3,H_2O$

Le modèle qui vient d'être présenté a été développé initialement (Cu-87) en vue d'interpréter les variations thermiques de la suscepti-

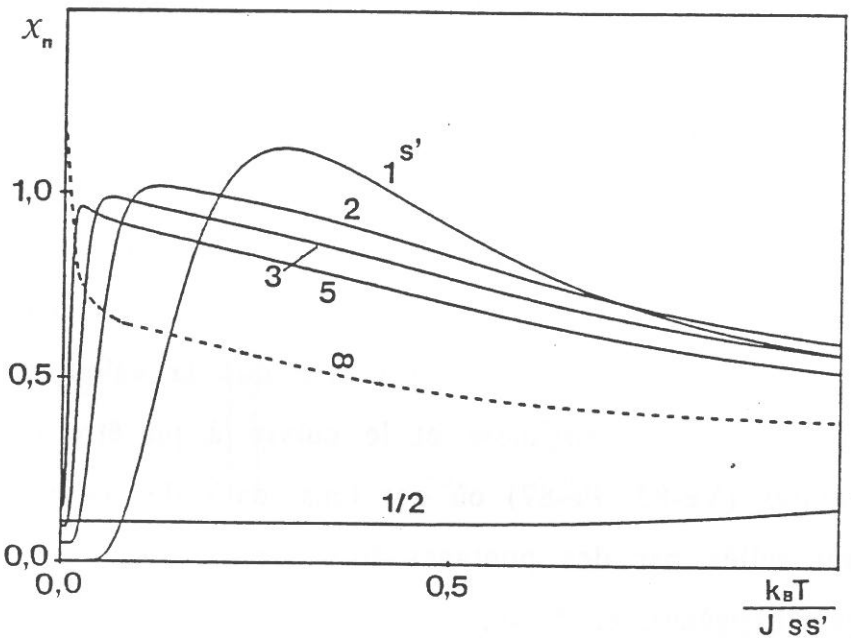


Fig.II-10 : Variation thermique de la susceptibilité d'un tétramère quantique (s',1/2) pour diverses valeurs de s' (J > 0, g=2, g's'=2, α=1,5 , r=2 ; tireté : limité classique de s').

bilité magnétique du composé $MnCu(obp)(H_2O)_3,H_2O$. La structure cristalline de cette substance peut être décrite comme une assemblée de chaînes moléculaires, bien séparées les unes des autres, et présentant une alternance de cations Mn^{2+} et Cu^{2+}. La nature des sites et des ions impliqués permet de faire l'hypothèse que ces ions sont couplés entre premiers voisins par des interactions de type Heisenberg. Cependant, chaque manganèse interagit avec ses deux voisins cuivre à travers des liaisons organiques totalement différentes (fig.II-11), de sorte qu'on attend pour les deux types d'interactions d'échange des valeurs très différentes ($\alpha \neq 0$). De fait, le meilleur paramétrage des résultats expérimentaux (fig.II-12) a conduit aux valeurs 27,9 K pour J et 0,65 pour α. La plus forte des deux interactions (46 K) doit être affectée au pontage le plus court, de type oxamido (Cu-87), faisant intervenir ici deux atomes d'oxygène et deux atomes d'azote. Il se trouve que la valeur de l'interaction d'échange entre le manganèse et le cuivre a pu être déterminée dans des structures (Ve-83, Pe-87) où ces ions, dans des environnements inchangés, sont reliés par des pontages très voisins : de type oxalato (quatre atomes d'oxygène), et de type oxamato (un atome d'azote et trois atomes d'oxygène). Les valeurs correspondantes (respectivement 26 K et 36 K) sont en parfait accord avec la valeur que nous avons obtenue pour une liaison de type oxamido, si on admet une simple variation linéaire de l'interaction avec le nombre d'atomes d'oxygène présents dans le pont.

II-3-3. Etude d'un cas simple de chaînes aléatoires

L'étude générale des chaînes alternées classique-quantique présentant des caractères aléatoires (§II-3.1 et annexe 4) permet d'aborder un nombre considérable de situations particulières (Ge-88). Il n'est pas question, dans ce paragraphe, de toutes les examiner ; nous considérons uniquement le cas où le caractère aléatoire porte sur les seules inter-

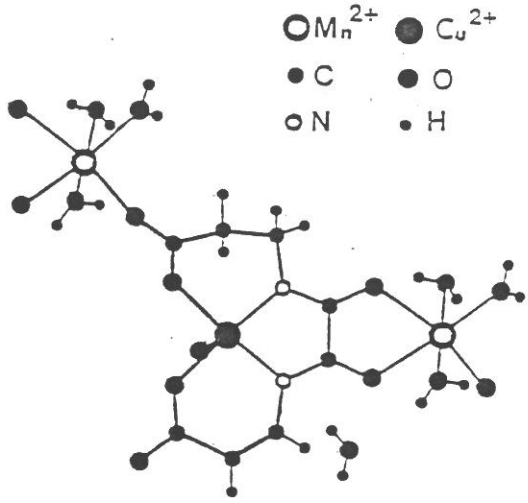


Fig.II-11 : Structure des chaînes ferrimagnétiques dans $MnCu(obp)(H_2O)_3,H_2O$.

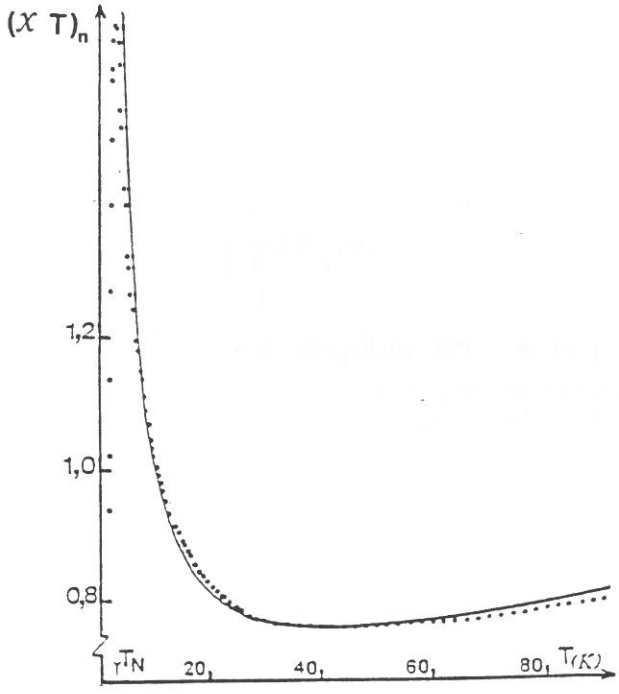


Fig.II-12 : Variation thermique du produit $(\chi T)_n$ du composé $MnCu(obp)(H_2O)_3,H_2O$ en poudre (trait continu : comportement théorique).

actions d'échange, tandis que les caractéristiques des deux types de moments présents dans la structure restent constantes tout au long de la chaîne. Comme la nature des moments est la même dans chaque cellule élémentaire, l'expression (II-20) de la susceptibilité prend la forme simplifiée :

$$\chi = \frac{\beta}{3}\left(G^2 + g^2 s(s+1) + 2\,\frac{G^2\,\overline{P} + gG(\overline{Q_1} + \overline{Q_{-1}}) + g^2\,\overline{Q_1}\,\overline{Q_{-1}}}{1 - \overline{P}} \right) , \qquad \text{(II-29)}$$

où les quantités $\overline{P}$ et $\overline{Q_{\pm 1}}$ sont données par les relations (A3-26 et 39) de l'annexe 3. Il est pratique, pour la discussion qui va suivre, d'introduire les notations suivantes :

$$J_{\pm} = J(1 \pm \alpha) \quad , \qquad \text{(II-30)}$$

ainsi que les paramètres j et ϕ reliés à J et α par :

$$J_{\pm} = \sqrt{2}\, j \cos\left(\phi \pm \frac{\pi}{4} \right) . \qquad \text{(II-31)}$$

La signification de j et ϕ est indiquée sur la figure II-13 où nous avons numéroté I, II, III, IV, les quatre quadrants du plan (J_+, J_-). Les deux interactions d'échange relatives à chaque cellule élémentaire sont ainsi représentées par un point, de telle sorte que la distribution aléatoire de ces interactions tout au long de la chaîne se traduit par un nuage dans le plan (J_+, J_-). C'est la disposition de ce nuage par rapport aux quatre quadrants qui détermine, pour l'essentiel, le comportement magnétique de la chaîne à très basse température. En effet, en appelant p_I (p_{II}, etc ...) la probabilité pour qu'un point représentatif se trouve dans le quadrant I (II, etc ...), nous pouvons établir les comportements suivants (annexe 7) :

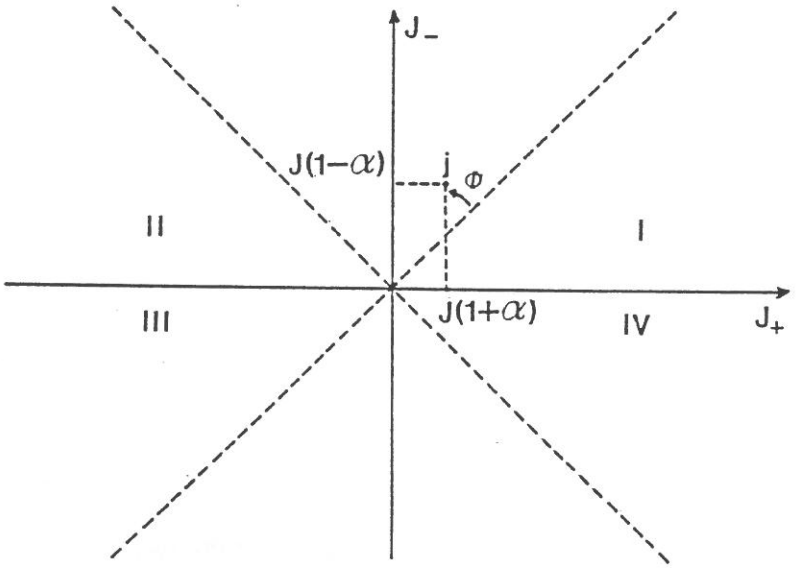


Fig.II-13 : Définition des paramètres ϕ et j et numérotation des quatre quadrants dans le plan (J_+,J_-).

$$\overline{P} \underset{T \to 0}{\to} 1 - 2(p_{II} + p_{IV}) \quad , \tag{II-32}$$

$$\overline{Q_\varepsilon} \underset{T \to 0}{\to} -\frac{1}{2}[p_I - p_{III} + \varepsilon(p_{II} - p_{IV})] \quad . \tag{II-33}$$

Ce qui suit concerne l'étude de deux situations particulières. La première d'entre elles correspond au cas où J_+ et J_- peuvent prendre indépendamment l'un de l'autre des valeurs positives ou négatives. Le nuage appartient alors aux quatre quadrants de sorte que $\overline{P}$ tend vers une valeur inférieure à 1 lorsque T tend vers 0. Le terme $(1-\overline{P})^{-1}$ ne diverge pas et le produit χT tend vers une limite finie au zéro absolu (A7-18). Du point de vue de l'expérimentateur, un tel comportement peut, de nouveau, suggérer une loi de Curie, et conduire à l'hypothèse qu'il existe des moments magnétiques libres (éventuellement sous forme d'impuretés). Nous sommes en fait en présence d'une situation qui nécessite une interprétation plus subtile. Considérons une portion de chaîne contenant N cellules élémentaires (2N spins). Au zéro absolu, les moments sont orientés suivant une direction commune, mais leurs sens relatifs dépendent de la séquence des interactions d'échange. Cette portion possède donc un moment résultant **M**, dont l'amplitude croît avec N suivant une loi aléatoire qui se rapproche de la forme $AN^{1/2}$ lorsque N tend vers l'infini (modèle de la marche au hasard), en raison de la présence de couplages antiferromagnétiques. Par conséquent, $\mathbf{M}^2/(3k_BN)$ qui est la constante de Curie rapportée à une cellule unique, pour une telle fraction de chaîne, présente une limite non nulle, lorsque N tend vers l'infini. C'est parce que cette limite est finie que le comportement est décrit par une loi semblable à une loi de Curie.

Le fait que la limite de $\overline{P}$ soit différente de 1 au zéro absolu, a conduit dans le cas que nous venons d'étudier, à une divergence en T^{-1} de la

susceptibilité χ. Pour que $\overline{P}$ tende vers 1, il faut que, d'après (II-32), p_{II} et p_{IV} soient nulles. En d'autres termes, les interactions, au sein d'une même cellule élémentaire doivent être toutes deux ferromagnétiques ou toutes deux antiferromagnétiques, tout en pouvant changer simultanément de nature, de façon aléatoire d'une cellule à l'autre. L'examen détaillé de ce cas (annexe 7) montre que nous avons :

$$1-\overline{P} \underset{T\to 0}{\longrightarrow} \frac{k_B T}{s}\overline{\left(\frac{1}{|J_+|}+\frac{1}{|J_-|}\right)} \quad . \qquad \text{(II-34)}$$

Il en résulte une divergence en T^{-2} de la susceptibilité :

$$\chi \underset{T\to 0}{\sim} \frac{\beta^2 (gs)^2}{3} \frac{(r-(p_I-p_{III}))^2}{\overline{\left(\frac{1}{|J_+|}+\frac{1}{|J_-|}\right)\frac{1}{s}}} \quad . \qquad \text{(II-35)}$$

Si nous considérons que le comportement de la chaîne est analogue à celui d'un ensemble de sections indépendantes de longueur ξ (longueur de corrélation), la susceptibilité présente à basse température un comportement de la forme :

$$\chi \underset{T\to 0}{\sim} \frac{1}{\xi}\frac{\beta}{3}(\xi\overline{M})^2 \quad , \qquad \text{(II-36)}$$

où ξ est mesuré en nombre de cellules élémentaires et $\overline{M}$ représente le moment moyen porté par chaque cellule, qui figure effectivement au numérateur de l'expression (II-35). Ainsi, la loi de divergence de la susceptibilité permet d'établir que, même dans le cas aléatoire, la longueur de corrélation croît comme T^{-1} aux basses températures. Ce résultat peut être étendu à tous les types de distributions des interactions d'échange. Il semble constituer une caractéristique générale des chaînes présentant un couplage de Heisenberg et des relais classiques. Nous reviendrons sur

cet aspect au cours de l'étude d'une catégorie encore plus générale de chaînes, qui sera présentée à la fin de ce chapitre.

Les divers comportements que nous venons de décrire sont illustrés par les courbes de la figure II-14. Les trois ensembles de courbes dénotés a, b, et b' renvoient à trois distributions particulières des paramètres J_+ et J_-. Dans tous les cas, le facteur G est pris égal à l'unité et le nombre quantique s à 1/2, g prenant diverses valeurs. Les courbes a_3 et b'_3 en tireté correspondent au cas de compensation (égalité des moments portés par les deux types d'ions). Nous remarquons que, si la distribution est symétrique par rapport aux axes J_+ et J_- les quantités $\overline{P}$ et $\overline{Q}$ sont nulles, de sorte que le produit χT devient indépendant de la température. Nous obtenons ainsi le résultat très surprenant que la chaîne se comporte rigoureusement comme si ses moments étaient sans interaction, ce qui ne correspond pas, bien sûr, à la situation réelle. Il est exclu, en pratique, que la distribution des interactions puisse présenter de telles symétries. Néanmoins, on doit tenir compte que certaines chaînes peuvent s'approcher de ces conditions, et nous avons ici un nouvel exemple des difficultés liées à l'interprétation des courbes de susceptibilité dès que la structure cristallographique présente des aspects aléatoires.

II-4. Généralisation : chaque spin quantique est remplacé par un sous-système quantique isotrope

L'étude de la chaîne aléatoire isotrope, dans laquelle un spin classique alterne avec un spin quantique, peut être généralisée pour s'appliquer à un ensemble beaucoup plus vaste de systèmes isotropes. Le paragraphe qui suit est consacré à cette généralisation ; il concerne l'étude de la catégorie des chaînes définies par les trois conditions suivantes : (i) les

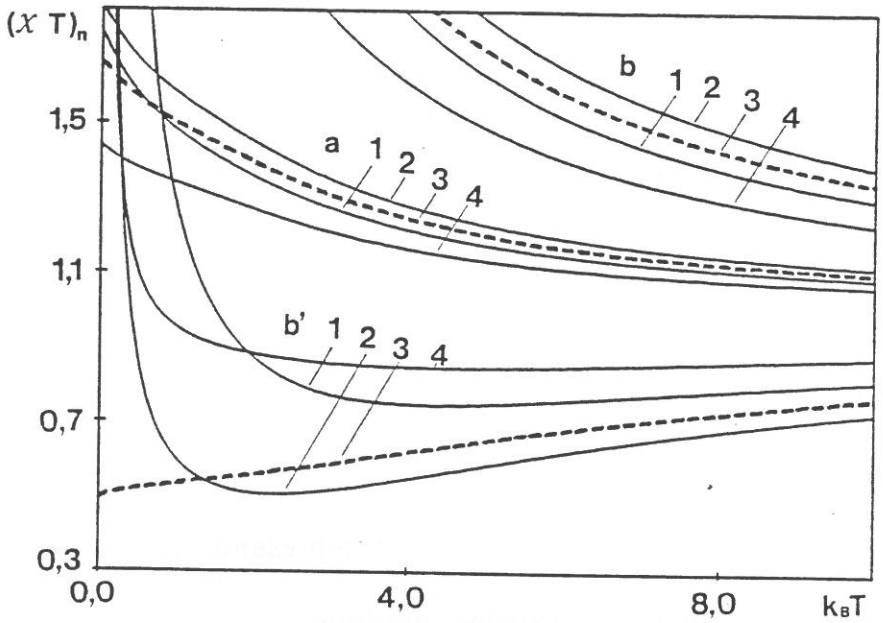


Fig.II-14 : Variation thermique du produit $(\chi T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage de Heisenberg à caractère aléatoire (G=1, 1 : g=0,5 , 2 : g=1,0 : 3 : g=2,0 , 4 : g=4,0 ; cas a : $-7 \leqslant J_+$, $J_- \leqslant 3$; cas b : $-11 \leqslant J_+$, $J_- \leqslant -1$; cas b' : $1 \leqslant J_+$, $J_- \leqslant 11$) ; la courbe en tireté correspond au cas r=1).

propriétés de chacun des ions élémentaires et les interactions d'échange (qui peuvent inclure, outre les termes bilinéaires habituels, des contributions biquadratiques ou même d'ordre plus élevé) sont strictement isotropes ; (ii) la structure générale de la chaîne est décrite par une séquence alternée de sous-systèmes $\ldots \psi_{i-1}\ \zeta_i\ \psi_i\ \zeta_{i+1}\ \psi_{i+1} \ldots$ où chaque ζ_i se réduit à un spin classique et chaque ψ_i est constitué de plusieurs spins classiques ou quantiques ; (iii) chaque ζ_i ou ψ_i n'interagit qu'avec ses premiers voisins.

Comme précédemment, en raison de son caractère classique, le sous-système ζ_i est défini par l'amplitude G_i du moment qu'il porte, et son état est décrit par la direction du vecteur unitaire $\mathbf{S}_i$ qui dirige ce moment. D'autre part, nous appelons n_i le nombre des spins contenus dans le système ψ_i (le cas échéant, des moments orbitaux peuvent aussi être inclus dans cette énumération – ils seront formellement traités comme des spins). Le spin courant de ψ_i est représenté par le vecteur $s_{i,\lambda}$ (avec $\lambda = 1, \ldots, n_i$). Pour des raisons pratiques, n_i devra être fini et, de toute façon, il ne devra pas être trop élevé afin de permettre une étude analytique ou numérique complète des propriétés du sous-système ψ_i lorsqu'il est soumis à l'influence de ses voisins ζ_i et ζ_{i+1} (lesquels sont alors considérés comme des sources extérieures de champ). Par ailleurs, il faut souligner que le traitement mathématique que nous allons présenter ici est compatible avec toutes distributions aléatoires portant sur les aspects numériques et les configurations des divers sous-systèmes : valeurs des moments classiques G_i, nombres de spins n_i, nombres quantiques $s_{i,\lambda}$ associés à chacun d'eux, structure du réseau des interactions et valeurs des paramètres correspondants. De plus, tous les

paramètres et toutes les caractéristiques associés à un même indice i peuvent être corrélés entre eux.

II-4-1 . Modèle

Considérons la chaîne finie décrite par la séquence (voir fig.II-15)

$$\zeta_0\psi_0\ \zeta_1\psi_1 \cdots \zeta_i\psi_i\ \zeta_{i+1}\psi_{i+1}\ \cdots\ \psi_N\zeta_N\ ;$$

elle est associée à l'hamiltonien :

$$H_N(B) = \sum_{i=0}^{N-1} H(\psi_i, S_i, S_{i+1}, B) - \sum_{i=0}^{N} G_i S_i^z B \quad , \qquad \text{(II-37)}$$

où $H(\psi_i, S_i, S_{i+1}, B)$ est l'hamiltonien du sous-système ψ_i soumis à l'action de ses voisins ζ_i et ζ_{i+1}, et à un champ magnétique **B**, appliqué suivant la direction Oz. La fonction de partition correspondante s'écrit :

$$Z_N(B) = \int dS_0\ U_0 \int dS_1\ V_0 U_1 \cdots \int dS_i\ V_{i-1} U_i \cdots \int dS_N\ V_{N-1} U_N \quad , \qquad \text{(II-38)}$$

où :

$$U_i = \exp(\beta G_i S_i^z B) \quad , \quad V_i = \mathrm{Tr}(\exp(-\beta H(\psi_i, S_i, S_{i+1}, B))) \quad . \qquad \text{(II-39)}$$

Comme précédemment, $\int dS_i$ signifie que nous intégrons sur toutes les directions possibles du vecteur S_i. Avec ces conventions, la susceptibilité en champ nul, pour l'ensemble de la chaîne, peut être mise sous la forme

$$\chi_N = \frac{1}{\beta} \sum_{i=0}^{N} \left(\{U_i''\} + \{V_i''\} + 2 \left(\sum_{j>i} \left(\{U_i', U_j'\} + \{V_i', V_j'\} \right) + \sum_j \{U_i', V_j'\} \right) \right)_{B=0} \quad . \qquad \text{(II-40)}$$

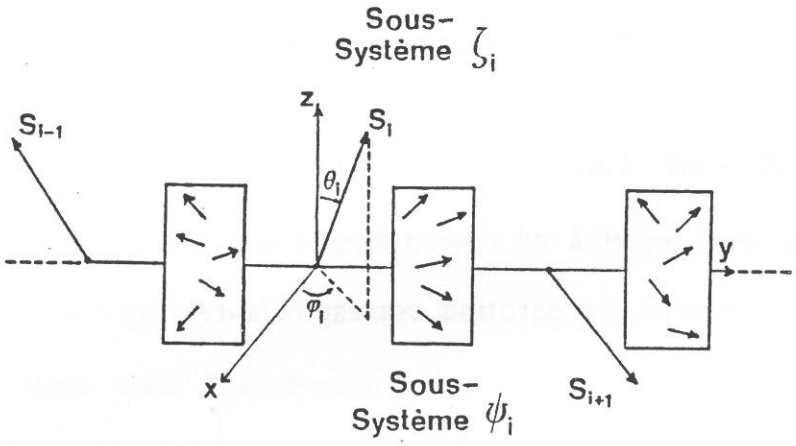


Fig.II-15 : Structure d'une chaîne comportant un spin classique alternant avec un sous-système quantique (et/ou classique).

Dans cette expression, le crochet courant $\{W_i^{(\nu_i)}, W_j^{(\nu_j)}\}_{B=0}$, où W_i signifie U_i ou V_i, est obtenu de la façon suivante : nous remplaçons dans l'expression (II-38) les quantités W_i, W_j, par leurs dérivées d'ordre ν_i, ν_j, par rapport au champ, calculées pour B=0. Nous effectuons ensuite toutes les intégrations par rapport aux dS_i, et le résultat obtenu est divisé par $Z_N(0)$. Les expressions de U_i, U_i' et U_i'' calculées dans l'annexe 8 restent valables ici. Le calcul des termes V_i, V_i' et V_i'' est nettement plus compliqué parce que nous devons tenir compte de toutes les configurations que peut présenter le système ψ_i. Nous notons tout d'abord que, si les directions de S_i et S_{i+1} sont fixées et si nous excluons des situations qui pourraient être "pathologiques", la valeur propre courante (indicée par u) $E_{i,u}(B)$ de l'hamiltonien $H(\psi_i, S_i, S_{i+1}, B)$ peut être développée en série par rapport aux composantes du champ appliqué :

$$E_{i,u}(B) = E_{i,u}(0) + \sum_{\delta} \left(\frac{\partial E_{i,u}(B)}{\partial B_\delta} \right)_{B=0} B_\delta + \frac{1}{2} \sum_{\delta,\delta'} \left(\frac{\partial^2 E_{i,u}(B)}{\partial B_\delta \, \partial B_{\delta'}} \right)_{B=0} B_\delta \, B_{\delta'} + \dots \quad \text{(II-41)}$$

En raison du caractère isotrope du système ψ_i et des actions qu'il subit de la part de ses voisins ζ_i et ζ_{i+1}, les valeurs propres $E_{i,u}(B)$ ne dépendent que de l'angle Θ_i que forment entre eux les moments S_i et S_{i+1}. Comme ces vecteurs appartiennent à un espace à trois dimensions, le signe de Θ_i est sans signification, de sorte que $E_{i,u}(B)$ peut s'exprimer en fonction de $\cos\Theta_i$. Il en est de même pour tous les coefficients qui apparaissent dans le développement (II-41). Pour simplifier les notations, cette dépendance ne sera pas mentionnée explicitement dans les formules qui suivent. Le terme du premier ordre fait intervenir l'amplitude du gradient $E_{i,u}^g$ en

champ nul de $E_{i,u}(B)$ et le vecteur unitaire correspondant $e^{g}_{i,u}$. Le terme du second ordre peut être exprimé au moyen des valeurs propres $E^{\delta}_{i,u}$ (δ=1,2,3) du tenseur des dérivées secondes, et des vecteurs propres unitaires correspondants $e^{\delta}_{i,u}$. Le même argument d'isotropie permet de montrer que $e^{\delta}_{i,u}$ et deux des vecteurs, disons $e^{1}_{i,u}$ et $e^{2}_{i,u}$, sont des fonctions linéaires de S_i et S_{i+1}, avec des coefficients dépendant uniquement de $\cos\Theta_i$. Appelons $C^{\delta}_{i,u}$ le cosinus directeur de $e^{\delta}_{i,u}$ (δ=1,2,3,g) suivant la direction Oz. Nous pouvons écrire :

$$C^{\delta}_{i,u} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\left(f^{\delta}_{i,u}(\cos\Theta_i)\, Y^0_1(S_i) + g^{\delta}_{i,u}(\cos\Theta_i)\, Y^0_1(S_{i+1})\right), (\delta=1,2 \text{ ou } g) \quad . \qquad \text{(II-42)}$$

Avec ces notations, nous avons :

$$V_i(0) = \sum_u \exp(\,-\beta E_{i,u}(0)\,) \quad , \qquad \text{(II-43)}$$

$$V'_i(0) = -\beta \sum_u C^{g}_{i,u}\, E^{g}_{i,u}\, \exp(\,-\beta E_{i,u}(0)\,) \quad , \qquad \text{(II-44)}$$

$$V''_i(0) = -\beta \sum_u \left(-\beta(C^{g}_{i,u}\, E^{g}_{i,u})^2 + \sum_{\delta=1}^{3} (C^{\delta}_{i,u})^2\, E^{\delta}_{i,u}\right) \exp(\,-\beta E_{i,u}(0)\,) \quad , \qquad \text{(II-45)}$$

où $(C^{3}_{i,u})^2$ se déduit directement de $C^{1}_{i,u}$ et $C^{2}_{i,u}$.

En combinant (II-42 et 44), nous pouvons mettre V'_i sous la forme :

$$V'_i(0) = -\beta \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\left(a_i(\cos\Theta_i)\, Y^0_1(S_i) + b_i(\cos\Theta_i)\, Y^0_1(S_{i+1})\right) \quad . \qquad \text{(II-46)}$$

Nous supposons* que les diverses fonctions de $\cos\Theta_i$ qui interviennent

* Cette hypothèse est acceptable à température finie, dans la mesure où nous avons écarté les situations dites "pathologiques". Elle interdit toutefois d'utiliser cette méthode pour effectuer directement une étude au zéro absolu, température pour laquelle les séries ne convergent pas. Les expressions à 0 K seront déduites par passage à la limite, à partir des résultats obtenus à température finie.

dans le calcul, peuvent être développées sur la base des polynômes de Legendre $\mathcal{P}_\ell(\cos\Theta_i)$. Ainsi, pour toute fonction utile, de la forme $A(\cos\Theta_i)$, nous avons le développement :

$$A(\cos\Theta_i) = \sum_{\ell=0}^{+\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} A_\ell \, Y_\ell^m(S_i) \, Y_\ell^{-m}(S_{i+1}) \quad . \qquad \text{(II-47)}$$

En introduisant dans (II-40) les expressions (A8-24 à 26) de U_i, $\dot{U}_i$ et $\ddot{U}_i$ et (A8-27 à 29) de V_i, $\dot{V}_i$ et $\ddot{V}_i$, et en tenant compte de la convention (II-47), nous obtenons une expression extrêmement lourde. Mais, les propriétés d'orthonormalité des harmoniques sphériques permettent (annexe 8) de la réduire à la forme :

$$\chi = \overline{\chi^{VV}} + \frac{\beta}{3}\left\{\overline{G^2} + \overline{M^2} + 2\,\frac{\overline{GP}\;\overline{G} + \overline{\mathcal{G}_{-1}}\;\overline{\mathcal{G}_1} + \overline{G\mathcal{G}_1} - \overline{P}\;\overline{G\mathcal{G}_1} + \overline{\mathcal{G}_{-1}}\;\overline{G} + \overline{GP}\;\overline{\mathcal{G}_1}}{1 - \overline{P}}\right\} \quad . \qquad \text{(II-48)}$$

Cette expression représente la susceptibilité magnétique en champ nul, χ, rapportée à la cellule élémentaire $[\zeta_i, \psi_i]$. Comme pour les autres chaînes, elle a été obtenue en prenant la limite de la quantité χ_N/N, lorsque N tend vers l'infini. A température finie, la longueur de corrélation ξ est limitée, et deux sous-systèmes séparés par une distance nettement supérieure à ξ sont totalement décorrélés. Dans ces conditions, la limite de χ_N/N est bien déterminée et prend une valeur finie. D'une façon générale, la notation $\overline{A}$ renvoie à la valeur moyenne de toute quantité présentant une distribution aléatoire A_i, telle qu'elle est définie dans l'annexe 4

(A4-6).

Mise à part la quantité χ^{VV}, l'expression (II-48) est très semblable à l'expression (II-20) qui en constitue un cas particulier : le système quantique ψ_i est alors réduit à un spin quantique. Toutefois, si P (rel. A8-41) représente toujours la corrélation entre spins classiques, $\mathcal{Q}_1$ et $\mathcal{Q}_{-1}$ (A8-42) n'ont pas des significations aussi simples que les termes correspondants Q_1 et Q_{-1} (II-20) : $\mathcal{Q}_{i,1}$ (respectivement $\mathcal{Q}_{i,-1}$) représente la corrélation entre le moment total du système quantique ψ_i et le spin classique S_{i+1} (respectivement S_i). Si le système ψ_i se réduit à un spin caractérisé par le facteur de Landé g_i, $\mathcal{Q}_{i,\pm 1}$ devient simplement $g_i Q_{i,\pm 1}$.

D'autre part, la quantité $\overline{M^2}$ est la valeur moyenne des M_i^2, chaque M_i^2 étant lui-même la moyenne thermodynamique du carré du moment (en champ nul) pour le système ψ_i soumis à l'action fluctuante de ses voisins S_i et S_{i+1} :

$$M_i^2 = \frac{\displaystyle\int_{-1}^{+1} dx \sum_u \left([\nabla_B E_{i,u}(B)]^2 \right)_{B=0} \exp(-\beta E_{i,u}(0))}{\displaystyle\int_{-1}^{+1} dx \sum_u \exp(-\beta E_{i,u}(0))} \quad . \qquad \text{(II-49)}$$

Le paramètre d'intégration x renvoie au cosinus de l'angle Θ_i dont dépendent les diverses valeurs propres $E_{i,u}(B)$. Dans le cas particulier où le système se réduit à un spin unique, $\overline{M^2}$ est simplement remplacé par la quantité $\overline{g^2 s(s+1)}$.

La contribution supplémentaire $\overline{\chi^{VV}}$ correspond à la valeur moyenne

du terme courant :

$$\chi_i^{VV} = -\frac{1}{3}\frac{\displaystyle\int_{-1}^{+1} dx \sum_u \left(\nabla_B^2 E_{i,u}(B)\right)_{B=0} \exp(-\beta E_{i,u}(0))}{\displaystyle\int_{-1}^{+1} dx \sum_u \exp(-\beta E_{i,u}(0))} \quad . \qquad \text{(II-50)}$$

Dans cette expression, la présence de l'opérateur laplacien (par rapport aux coordonnées du champ appliqué), portant sur les énergies propres, montre que χ_i^{VV} résulte de la perturbation au second ordre des niveaux d'énergie, sous l'action du champ. Il s'agit donc d'une grandeur qui s'apparente à la susceptibilité Van Vleck : c'est en fait cette susceptibilité, prise en valeur moyenne sur toutes les orientations possibles (affectées de leurs poids statistiques) des deux voisins S_i et S_{i+1} du sous-système ψ_i. Naturellement, χ_i^{VV} s'annule si tous les spins du sous-système ψ_i possèdent le même facteur de Landé.

Si nous nous intéressons maintenant au comportement à basse température, nous observons encore que le produit χT ne diverge que si la quantité $\overline{P}$ tend vers 1. Cette condition est réalisée si, pour chaque sous-système ψ_i, la plus basse des valeurs propres $E_{i,u}(0)$, qui est une fonction de l'angle Θ_i, est minimale pour $\Theta_i=0$, c'est-à-dire pour un arrangement parallèle des vecteurs S_i et S_{i+1}. Lorsque cette condition est réalisée, des phénomènes de compensation peuvent encore se produire, susceptibles de conférer au facteur de $(1-\overline{P})^{-1}$ un coefficient nul au zéro absolu. Il est impossible, tant que les sous-systèmes ne sont pas spécifiés, d'étudier en détail ces phénomènes.

L'ensemble de cette étude peut s'étendre, moyennant les procédés

d'adaptation habituels, à des chaînes dans lesquelles, tout ou partie des spins quantiques deviennent classiques. Lorsque tous les spins sont classiques, la contribution $\overline{\chi^{VV}}$ disparaît.

D'un point de vue pratique, il ressort de l'annexe 8 que l'étude de la susceptibilité de ces chaînes nécessite la construction et la diagonalisation de l'hamiltonien de chacun des sous-systèmes quantiques ψ_i, exprimé en fonction de l'angle Θ_i que forment entre eux $\mathbf{S}_i$ et $\mathbf{S}_{i+1}$. Elle impose aussi d'évaluer les dérivées première et seconde des énergies propres en fonction du champ appliqué suivant trois directions spécifiques, orthogonales deux à deux, et liées au plan défini par ces deux vecteurs. Enfin, nous sommes conduits à calculer les coefficients du développement en polynômes de Legendre de ces diverses quantités, pondérées par le facteur de Boltzmann. En fait, il se trouve que seuls les deux premiers coefficients sont utiles ; cela simplifie considérablement les calculs qui peuvent être effectués de façon analytique ou à l'aide d'un ordinateur, selon la complexité des systèmes quantiques considérés.

Avant d'aborder l'étude de quelques cas spécifiques, on peut établir un résultat important dont la validité est indépendante de la nature des sous-systèmes quantiques considérés, y compris lorsqu'ils présentent des caractères aléatoires. La longueur de corrélation diverge, au zéro absolu, comme $(1-\overline{P})^{-1}$. D'après la relation (A8-41), P_i est simplement le rapport $V_{i,1}(0)/V_{i,0}(0)$ des deux premiers coefficients du développement en polynômes de Legendre de la quantité $V_i(0)$ définie dans l'annexe 8. En se reportant précisément à l'expression (A8-11), et en supposant que l'état fondamental de l'hamiltonien $H(\psi_i,\mathbf{S}_i,\mathbf{S}_{i+1},0)$ présente un fondamental

singulet, la sommation sur u peut être ignorée dans la limite des basses températures de sorte que l'on peut écrire :

$$V_i(0) \underset{T \to 0}{\sim} \exp(-\beta E_{i,0}(0)) \quad , \qquad \text{(II-51)}$$

où $E_{i,0}(0)$ représente l'énergie du fondamental. Ce niveau d'énergie dépend de l'angle Θ_i que forment entre eux les spins classiques premiers voisins S_i et S_{i+1}. Si le sous-système quantique ψ_i favorise un arrangement parallèle de ces deux spins, $E_{i,0}(0)$ est minimale pour la valeur 1 de $\cos\Theta_i$. En posant :

$$x_i = \cos\Theta_i \quad , \qquad \text{(II-52)}$$

on peut, pour Θ_i voisin de 0, écrire :

$$E_{i,0}(0) = a_i - x_i b_i^{-1} \quad , \qquad \text{(II-53)}$$

avec b_i positif. Dans ces conditions, on a :

$$V_{i,0}(0) = 2\pi \int_{-1}^{+1} dx_i \, \exp(-\beta(a_i - b_i^{-1} x_i)) \quad , \qquad \text{(II-54)}$$

$$V_{i,1}(0) = 2\pi \int_{-1}^{+1} dx_i \, x_i \, \exp(-\beta(a_i - b_i^{-1} x_i)) \quad , \qquad \text{(II-55)}$$

de sorte que :

$$P_i = \frac{V_{i,1}(0)}{V_{i,0}(0)} = \mathrm{th}(\beta b_i^{-1}) - \frac{b_i}{\beta} \quad . \qquad \text{(II-56)}$$

En raison des diverses approximations introduites, cette expression n'est valable que dans la limite des basses températures, ce qui nous autorise à écrire également :

$$\frac{V_{i,1}(0)}{V_{i,0}(0)} \underset{T \to 0}{\sim} 1 - b_i T \quad . \qquad \text{(II-57)}$$

Si le sous-sytème ψ_i avait favorisé un arrangement antiparallèle des

spins classiques premiers voisins, le même raisonnement aurait conduit à l'expression :

$$\frac{V_{i,1}(0)}{V_{i,0}(0)} \underset{T \to 0}{\sim} -1 + b_i T \quad , \qquad \text{(II-58)}$$

avec b_i encore positif. Ainsi, quel que soit le cas envisagé, nous avons :

$$|P_i| \underset{T \to 0}{\sim} 1 - b_i T \quad , \qquad \text{(II-59)}$$

et :

$$\overline{|P|} \underset{T \to 0}{\sim} 1 - \bar{b}\, T \quad , \qquad \text{(II-60)}$$

de sorte que la longueur de corrélation diverge comme $(\bar{b}\, T)^{-1}$. Il est à noter que ce résultat est indépendant des sous-systèmes quantiques ψ_i considérés et de leur caractère éventuellement aléatoire.

II-4-2 . <u>Etude de quelques cas spécifiques</u>

Il se trouve que tout un ensemble de chaînes dont la structure semble simple a priori, nécessitent néanmoins, pour l'étude de leurs propriétés thermodynamiques, la mise en oeuvre, dans toute sa complexité, du modèle que nous venons de présenter. Dans ce qui suit, nous examinons succinctement trois de ces situations.

<u>Exemple 1 :</u>

Chaque sous-système quantique est constitué de deux spins de nombre quantique 1/2 (fig.II-16) ; on attribue à leur facteur de Landé g la valeur 2 (dans ces exemples, nous n'étudierons pas les phénomènes liés à la compensation). Ils sont liés entre eux par une interaction d'échange d'amplitude j. Chacun de ces spins est couplé à chacun des deux spins classiques premiers voisins par une interaction d'amplitude J. Le moment porté par les spins classiques est pris égal à 0,5. Nous ne consi-

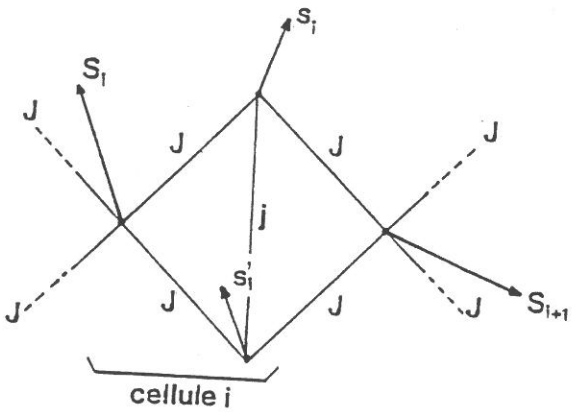


Fig.II-16 : Structure d'une chaîne comportant une alternance de spins classiques et de paires de spins quantiques, présentant un couplage de Heisenberg (exemple1).

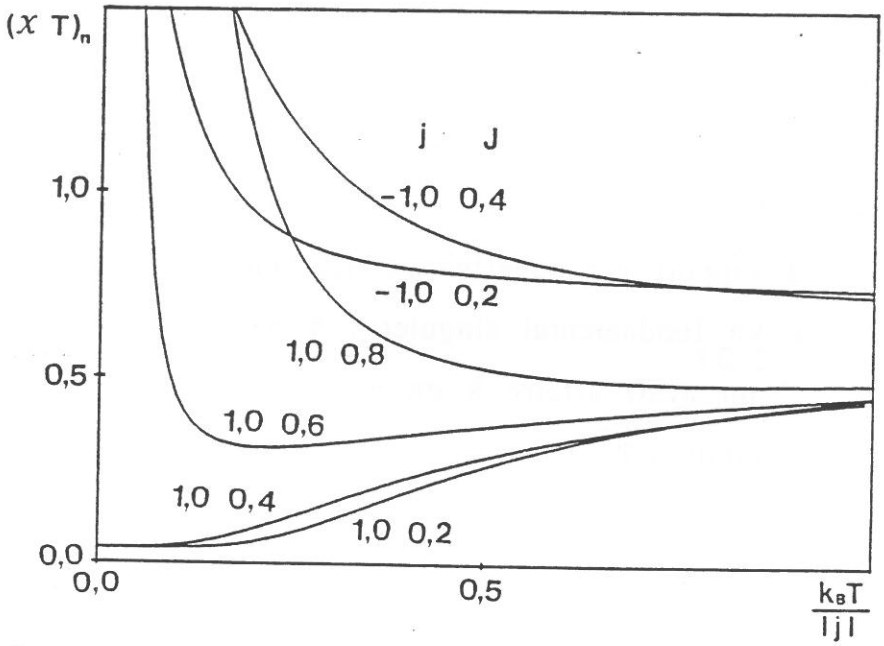


Fig.II-17 : Variation thermique du produit $(\chi T)_n$ d'une chaîne définie sur la figure II-16, présentant un couplage de Heisenberg, pour diverses valeurs de j et J (exemple1 ; G=0,5 , g=2).

dérons ici que les valeurs positives de J qui favorisent un arrangement antiparallèle entre les spins quantiques et les spins classiques.

Lorsque j est négative, il n'y a pas de frustrations : le couplage entre les spins quantiques agit dans le même sens que le couplage entre spins de natures différentes. Le comportement dans tout le domaine de température est assez semblable à celui d'une chaîne ferrimagnétique présentant une simple alternance de spins. Lorsque j est positive, chaque paire de spins quantiques a tendance à présenter un arrangement antiparallèle ; cette tendance est contrariée par l'interaction J qui tend à les orienter dans le même sens (ce serait vrai d'ailleurs même si J était négative) : nous avons affaire à une chaîne ferrimagnétique présentant un comportement frustré. Lorsque le rapport j/J est inférieur à 1/2, le champ d'échange exercé par les spins classiques l'emporte : tout se passe alors aux basses températures comme si on avait affaire à une chaîne constituée d'une simple alternance de spins classiques et de spins quantiques (s=1) : en dehors de la compensation, le produit χT diverge au zéro absolu. Lorsque ce rapport est supérieur à 1/2, chaque paire de spins quantiques présente un fondamental singulet : à basse température, tout se passe comme si on avait affaire à un ensemble de spins classiques indépendants ; le produit χT tend vers une limite finie au zéro absolu. Ces comportements sont illustrés par les courbes de la figure II-17.

Exemple 2 :

Le sous-système quantique est inchangé ; mais chacun des deux spins qui le constituent est couplé à un seul des spins classiques premiers voisins, par une interaction d'échange d'amplitude J (fig.II-18) : quel que soit le signe des interactions, il n'existe pas ici de possibilités de frustration. Deux cas seulement sont à considérer. Si l'interaction j est positive, la résultante des moments classiques, et celle des moments

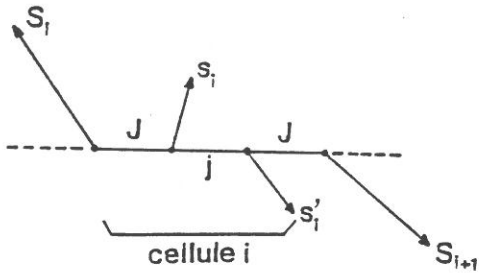


Fig.II-18 : Structure d'une chaîne comportant une alternance de spins classiques et de paires de spins quantiques, présentant un couplage de Heisenberg (exemple2).

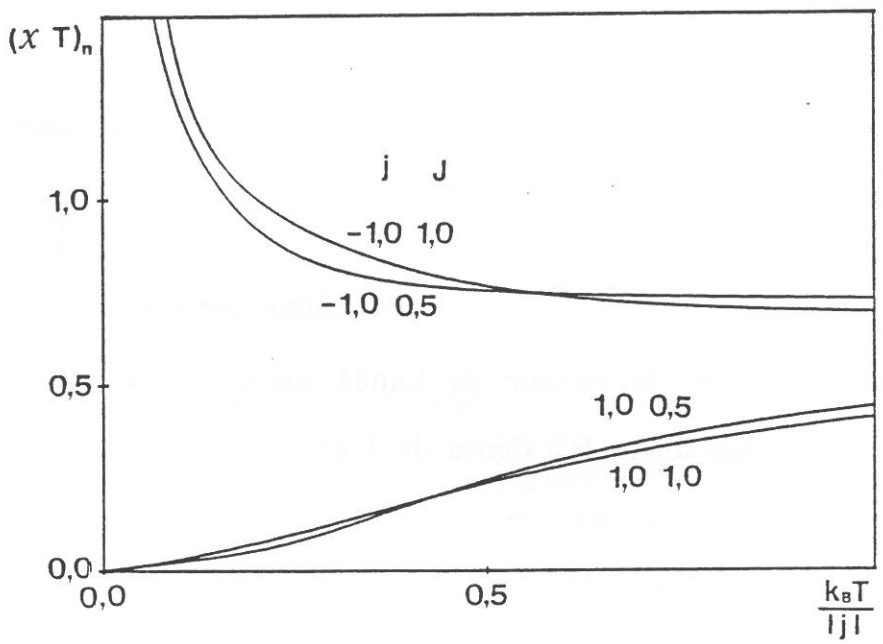


Fig.II-19 : Variation thermique du produit $(\chi T)_n$ d'une chaîne définie sur la figure II-18, présentant un couplage de Heisenberg, pour diverses valeurs de j et J (exemple2 ; G=0,5 , g=2).

quantiques sont toutes deux nulles dans l'état fondamental, et cela quel que soit le signe de J : le produit χT tend vers 0 au zéro absolu. Si l'interaction j est négative, les moments classiques et les moments quantiques présentent séparément une résultante non nulle au zéro absolu : tout se passe aux basses températures, comme si on avait affaire à une chaîne ferrimagnétique constituée de la simple alternance d'un spin classique et d'un spin quantique (s=1) ; le comportement est essentiellement lié au signe de l'interaction J. Ces résultats sont illustrés par les courbes de la figure II-19.

Exemple 3 :

Le système quantique se réduit à un seul spin, de nombre quantique 1/2, couplé à ses voisins classiques par l'interaction J (fig.II-20). Mais, nous tenons compte en plus du couplage de type Russel-Saunders

$$H_i^{R-S} = \lambda\, \ell_i . s_i \quad , \qquad \text{(II-61)}$$

entre chaque spin quantique s_i et le moment orbital associé ℓ_i (le nombre quantique ℓ et le facteur de Landé associé, γ , sont pris égaux à l'unité). Quels que soient les signes de J et de λ, à condition de ne pas se trouver dans une situation de compensation, le produit χT diverge au zéro absolu (fig.II-21).

Une étude similaire pourrait être réalisée en attribuant au spin s un nombre quantique quelconque et en remplaçant le moment orbital ℓ par un autre spin quantique s' couplé à s (et à lui exclusivement) par une interaction d'échange de type Heisenberg. L'aspect mathématique serait légèrement modifié. Une telle structure serait l'équivalent monodimensionnel de la situation rencontrée dans les grenats de terres rares (Pa-58,

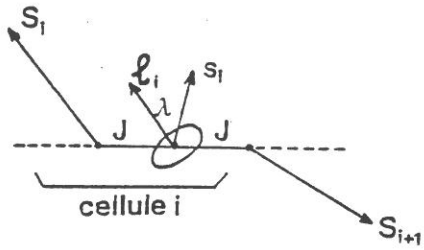


Fig.II-20 : Structure d'une chaîne comportant une alternance de spins classiques et de spins quantiques, présentant un couplage de Heisenberg (les spins quantiques présentent également un couplage de Russel-Saunders isotrope ; exemple 3).

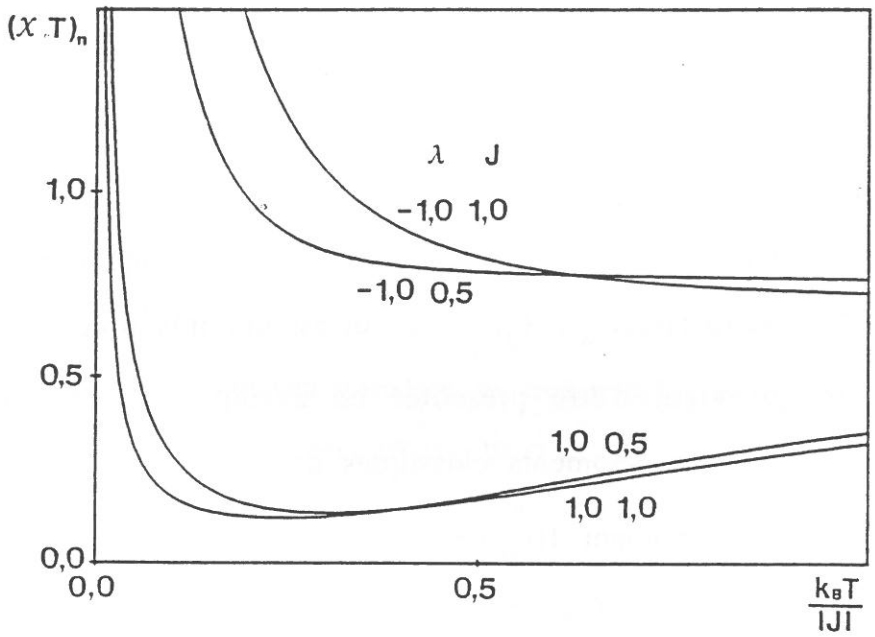


Fig.II-21 : Variation thermique du produit $(\chi T)_n$ d'une chaîne définie sur la figure II-20, présentant un couplage de Heisenberg, pour diverses valeurs de J et λ (exemple3 ; G=0,5 , g=2).

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
SCIENCES
TALENCE

Wo-62, Né-64) : une partie des spins contribue au comportement coopératif, tandis que l'autre partie est constituée de spins sans interaction entre eux, simplement soumis au champ d'échange créé par les premiers (§III-1).

La première de ces trois études est, à notre connaissance, le premier exemple de traitement exact d'un comportement frustré dans le cas d'une chaîne présentant des interactions isotropes entre spins quantiques. De même pour la troisième, qui prend en considération le couplage de Russel-Saunders, en tenant compte de sa véritable nature d'interaction isotrope entre moments cinétiques quantiques. Ces études qui portent sur des situations particulièrement simples soulignent l'efficacité de la méthode proposée ainsi que l'étendue des domaines qu'elle permet d'explorer.

Application : cas du composé $MnCu_2(bapo)(H_2O)_4,2H_2O$

Récemment Georges et Kahn ont appliqué ce modèle général au composé $MnCu_2(bapo)(H_2O)_4,2H_2O$, qui correspond très précisément à la deuxième étude qui vient d'être présentée en exemple (Pe-84). Les ions Mn^{2+} sont assimilés à des moments classiques de $5\mu_B$, tandis que les ions Cu^{2+} (de spin 1/2, de moment $1\mu_B$) s'insèrent entre les manganèse selon la séquence linéaire ... Mn^{2+} Cu^{2+} Cu^{2+} Mn^{2+}... . Le meilleur paramétrage des courbes expérimentales dont la qualité est excellente sur un très grand domaine de température conduit aux valeurs 100,0 K ± 5 K et 50,1 K ± 5 K pour les interactions cuivre-cuivre et cuivre-manganèse respectivement (fig.II-22), avec une valeur légèrement supérieure à 2 pour le facteur de Landé de l'ion Cu^{2+} (Ge-89b).

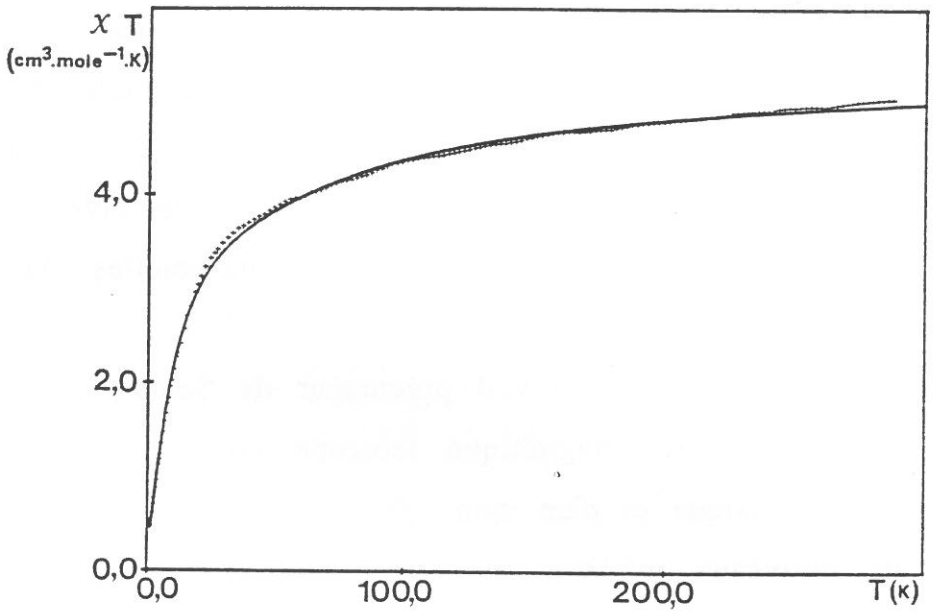


Fig.II-22 : Variation thermique du produit $(\chi T)_n$ du composé $MnCu_2(bapo)(H_2O)_4,2H_2O$ en poudre (trait continu : comportement théorique).

II-5. Conclusion

Les études présentées dans ce chapitre constituent des progrès déterminants dans la compréhension et la prévision du comportement de diverses catégories de chaînes présentant des couplages isotropes. Ces progrès ont été accomplis dans au moins trois directions différentes.

S'agissant tout d'abord de chaînes de spins classiques, nous avons pu prendre en compte non seulement la possibilité d'une distribution aléatoire des espèces cationiques, mais aussi les corrélations entre les types de cations occupant des sites voisins. Cette prise en compte s'est traduite, en définitive, par le remplacement formel de diverses grandeurs scalaires par des grandeurs vectorielles et matricielles, dans l'expression générale de la susceptibilité.

D'autre part, partant d'un travail précurseur de Seiden (Se-83), qui concernait une chaîne ferrimagnétique isotrope constituée par l'alternance d'un spin classique et d'un spin 1/2, nous avons développé toute une série de nouveaux modèles qui présentent désormais un champ d'application considérable : passage d'un spin 1/2 à un spin de nombre quantique arbitrairement grand ; introduction d'une alternance dans les interactions d'échange, venant se superposer à l'alternance des spins, caractéristique de la structure ferrimagnétique ; enfin, développement d'un modèle dans lequel tous les paramètres associés à une cellule prennent un caractère aléatoire.

Ces diverses extensions ouvraient la voie à un modèle beaucoup plus général encore, dans lequel chacun des spins quantiques est remplacé par un sous-système quantique soumis à la seule condition de présenter des propriétés internes isotropes, et d'être couplé par des interactions, isotropes elles aussi, aux spins classiques qui tiennent le rôle de relais. Ici encore, les spins classiques et les sous-systèmes quanti-

ques peuvent présenter toutes sortes de caractères aléatoires.

La plupart de ces modèles se sont révélés indispensables pour l'interprétation de divers résultats expérimentaux qui ont été présentés incidemment.

Chapitre III

ETUDE DE DIVERS TYPES DE CHAINES CARACTERISEES PAR UN COUPLAGE Z-Z ENTRE LES MOMENTS MAGNETIQUES

Le chapitre précédent a été consacré à l'étude de chaînes caractérisées par un hamiltonien strictement isotrope en champ nul. L'expression la plus élémentaire du couplage spin-spin est alors de type Heisenberg. Mais nous avons vu qu'il était possible, dans certains cas, d'inclure des couplages plus complexes (par exemple, biquadratique). Dans le présent chapitre, nous mettons au contraire l'accent sur des problèmes caractérisés par le rôle prépondérant que joue une anisotropie uniaxiale. A cet effet, nous orientons l'axe Oz du repère, suivant l'axe d'anisotropie. Dans ces conditions, le couplage entre deux spins s et s' prend la forme générale :

$$H^{\text{éch.}}(s,s') = J_{//} s^z s'^z + J_{\perp}(s^x s'^x + s^y s'^y) \quad . \qquad \text{(III-1)}$$

Si $J_{\perp}$ diffère de $J_{//}$, mais n'est pas nul, cet hamiltonien ne permet pas d'employer une méthode par récurrence lorsque les spins sont des opérateurs quantiques. Lorsque ce sont des vecteurs classiques, il semble qu'un traitement analytique récurrent soit possible au moyen des fonctions sphéroïdales (Fl-78). Mais la manipulation de ces fonctions est

extrêmement lourde. De plus, un certain nombre de comportements, parmi les plus caractéristiques, sont simplement liés au fait qu'il existe une anisotropie uniaxiale. Nous pouvons donc choisir la situation la plus simple, et annuler purement et simplement $J_\perp$, ce qui réduit considérablement les difficultés liées à l'aspect mathématique lorsqu'il s'agit de spins classiques, et permet une solution analytique du problème si les spins sont quantiques. Le couplage résultant est parfois appelé "couplage d'Ising". Nous préférerons l'appellation "couplage z-z", le terme "Ising" renvoyant en principe, non pas à des couplages, mais à des systèmes à deux états (ou bistables), indépendamment des mécanismes qui les couplent. Il est également possible, sans remettre en cause l'existence d'une solution analytique, d'introduire dans l'hamiltonien de la chaîne des termes d'anisotropie locale, à condition qu'ils soient associés à la même direction que le couplage anisotrope.

Au cours de ce chapitre, nous examinerons diverses chaînes ferrimagnétiques dont la cellule élémentaire contient deux types de spins, l'un au moins étant quantique. Il devient pertinent, ici, dans l'étude des susceptibilités et des aimantations, de distinguer les cas où un champ extérieur est appliqué suivant la direction Oz ou normalement à cette direction. Les susceptibilités correspondantes seront appelées respectivement susceptibilité parallèle, $\chi_{//}$, et susceptibilité perpendiculaire, $\chi_\perp$. Nous verrons que les comportements magnétiques diffèrent considérablement avec la nature des moments et leurs degrés de liberté. Ces différences seront particulièrement intéressantes lorsque nous nous intéresserons au cas où les deux moments magnétiques de chaque cellule, bien que différents dans leur nature, présentent la même amplitude (phénomène de compensation – paragraphes III-1, III-2 et III-3). Le paragraphe III-4 sera consacré principalement à l'examen des conséquences d'une distribution aléatoire des interactions d'échange. Au cours

du paragraphe III-5, nous étudierons l'influence de l'anisotropie locale, ce qui permettra, en particulier, de relier entre eux divers phénomènes discutés dans les paragraphes III-1, 2 et 3. Enfin, le paragraphe III-6 sera consacré à une extension de ce modèle à des chaînes de structures complexes (chaînes doubles, ramifiées etc ...) et par ce biais, à une approche des effets du couplage toujours présent entre deux chaînes.

III-1. Chaînes régulières alternées quantique-quantique (s',1/2) présentant un couplage z-z, sans anisotropie locale

Dans ce type de chaîne (fig.III-1), la cellule élémentaire est constituée de deux spins quantiques : s=1/2, et s'=1/2, 1, 3/2... . La source unique d'anisotropie réside dans le couplage d'échange dont l'hamiltonien prend la forme (I-3), avec, ici :

$$H_i^{\text{éch.}} = J(s_i^z s'^z_i + s'^z_i s^z_{i+1}) \quad . \qquad \text{(III-2)}$$

Dans ce contexte, il n'est pas possible d'obtenir une expression analytique de la susceptibilité perpendiculaire. Nous considérerons donc uniquement l'action d'un champ extérieur d'amplitude B, appliqué suivant la direction Oz. Pour chaque paire, l'hamiltonien d'interaction avec le champ s'écrit :

$$H_i^{\text{mag.}}(m_i,m'_i) = - (gm_i + g'm'_i) B \quad , \qquad \text{(III-3)}$$

où m_i et m'_i sont les composantes de s_i et s'_i suivant la direction Oz.

Si, pour traiter le problème ainsi posé, nous nous en tenons étroitement à la méthode développée dans le paragraphe I-2, nous sommes conduits à mettre en place des matrices de transfert qui ne sont pas carrées dans le cas général (alternativement de dimensions

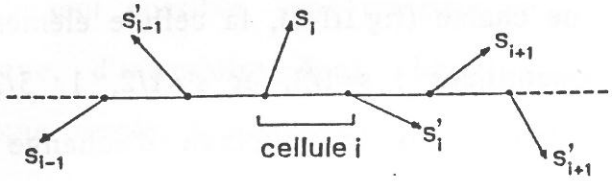


Fig.III-1 : Structure d'une chaîne régulière, alternée, infinie, quantique-quantique.

(2s'+1)x(2s+1) et (2s+1)x(2s'+1)). En revanche, si nous traitons globalement chacune des cellules, en définissant les composantes du vecteur Z(B) (voir §I-2-1) par référence aux composantes du spin s_i ou du spin s'_i sur la direction Oz , les matrices deviennent carrées, respectivement (2s+1)x(2s+1) ou (2s'+1)x(2s'+1). Nous pouvons noter ici que les calculs ne sont pas fondamentalement modifiés si nous introduisons une alternance dans les couplages entre premiers voisins. Cette facilité a été mise à profit par Sapina et al. (Sa-88) pour interpréter les propriétés magnétiques du composé $MnCo(EDTA),6H_2O$ qui présente des chaînes $\cdots Mn^{2+} - Co^{2+} - Mn^{2+} - Co^{2+}\cdots$, avec alternance dans la structure des chemins d'interaction d'échange et, par conséquent, dans les valeurs correspondantes du couplage. Naturellement, dans la mesure où nous sommes confrontés à un problème de recherche de valeurs propres, nous aurons toujours avantage à nous baser sur les spins de plus petit nombre quantique. S'agissant ici des spins s_i de nombre quantique 1/2, nous aurons simplement à déterminer les valeurs propres d'une matrice 2x2. Le calcul des éléments de la matrice de transfert est développé dans l'annexe 9 ; nous avons introduit les conventions suivantes :

$$x = \frac{\beta}{2} J \quad , \quad y = \frac{\beta}{2}\frac{gr}{2s'} \quad , \quad \tilde{S} = 2s'+1 \quad , \qquad \text{(III-4)}$$

où r est le rapport des moments magnétiques présents dans la cellule élémentaire :

$$r = \frac{2g's'}{g} \quad . \qquad \text{(III-5)}$$

De plus,

$$\Pi(x) = \frac{sh\left(\tilde{S}(yB-x)\right)}{sh(yB-x)} \frac{sh\left(\tilde{S}(yB+x)\right)}{sh(yB+x)} \quad , \qquad \text{(III-6)}$$

$$S = \sum_{\varepsilon=\pm 1} \exp\left(\varepsilon\beta\frac{g}{2}B\right) \frac{sh\left(\tilde{S}[yB - \varepsilon x]\right)}{sh(yB - \varepsilon x)} \quad , \qquad \text{(III-7)}$$

$$P = \Pi(x) - \Pi(0) \quad , \tag{III-8}$$

$$R = \sqrt{S^2 - 4P} \quad , \tag{III-9}$$

de sorte que la valeur propre $v_1(B)$ de plus grand module s'écrit :

$$v_1(B) = \frac{1}{2}(S + R) \quad . \tag{III-10}$$

L'expression de la susceptibilité parallèle en champ nul fait intervenir les dérivées (par rapport à B) S"(0) et P"(0) dont les expressions sont données en annexe :

$$\chi_{//} = \frac{1}{\beta R(0)}\left(S''(0) - \frac{2P''(0)}{S(0) + R(0)}\right) \quad , \tag{III-11}$$

Les courbes de la figure III-2 illustrent le comportement de diverses chaînes (s'=1/2, 1, 3/2, 2, 5/2) pour une interaction d'échange antiferromagnétique (J=1 K) et un rapport des moments r égal à 2. Nous observons que, non seulement la susceptibilité parallèle mais aussi le produit $\chi_{//}T$ divergent au zéro absolu. Ce fait est normal puisque, r étant différent de 1, la chaîne possède un moment magnétique infini dans son niveau fondamental, qui est doublement dégénéré. Comme précédemment, nous pouvons aussi nous intéresser en particulier au cas où, le couplage restant antiferromagnétique, les moments se compensent deux à deux (r=1). Si tous les spins s'_i ont pour nombre quantique 1/2, nous tombons dans le cas élémentaire de l'antiferromagnétisme, avec un produit $\chi_{//}T$ qui tend exponentiellement vers 0 au zéro absolu (fig.III-3).

Sur la même figure, nous avons représenté les comportements correspondant à des chaînes dans lesquelles les spins 1/2 alternent avec des spins de nombre quantique s'= 1, 3/2, 2, 5/2. Le plus remarquable dans ce réseau est que, pour s' supérieur ou égal à 5/2, le produit $\chi_{//}T$ lui-même diverge au zéro absolu, bien que le niveau fondamental de la

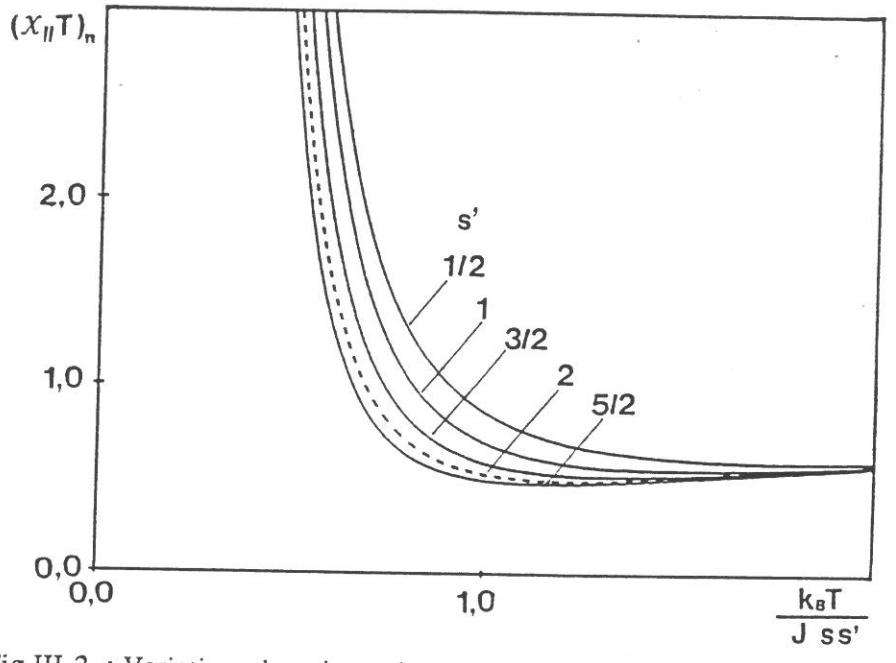


Fig.III-2 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (s',1/2) présentant un couplage z-z, pour diverses valeurs de s' (J> 0, g=2, r=2).

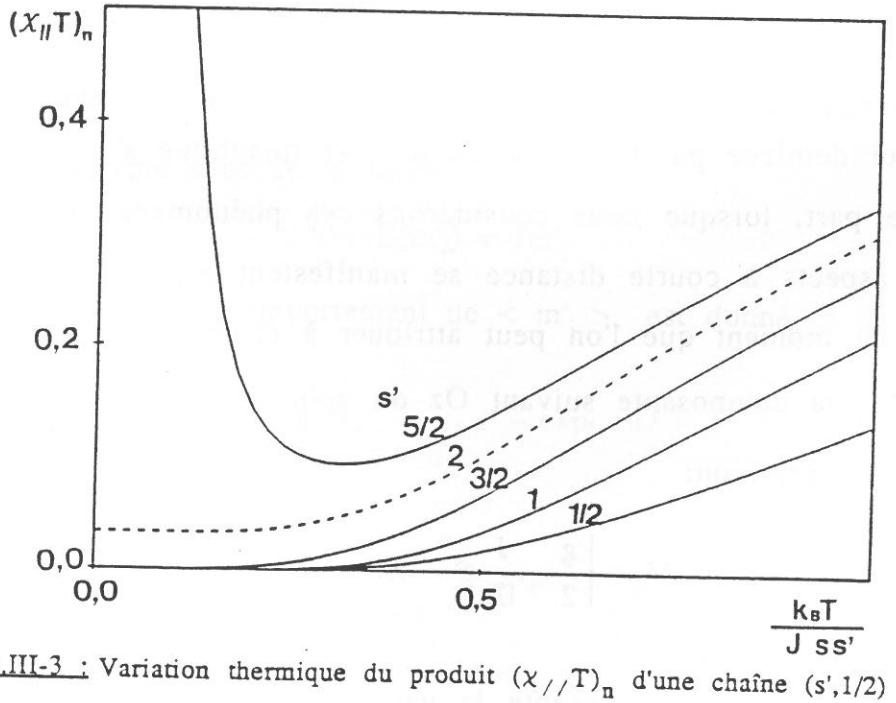


Fig.III-3 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (s',1/2) présentant un couplage z-z, pour diverses valeurs de s' (J> 0, g=2, r=1).

chaîne présente un moment nul. Pour s' égal à 2, le produit $\chi_{//}T$ tend vers une valeur finie, non nulle, mais la susceptibilité parallèle diverge encore. Seules les valeurs de s' égales à 1 et 3/2 donnent le comportement qu'on pouvait naïvement prévoir pour ce type de chaîne à moments compensés.

Cet ensemble de résultats peut s'analyser en confrontant les aspects liés aux corrélations à courte et à longue distance. Nous avons donné une définition mathématique de la longueur de corrélation, ξ, dans le cas d'une chaîne régulière (I-50) : moyenne quadratique des distances pondérée par les valeurs absolues des corrélations correspondantes. Dans le cas des chaînes alternées, nous pouvons introduire une définition analogue en ne faisant intervenir qu'une seule des deux catégories de spin. Dans le cas présent, nous avons établi (annexe 10) que la longueur de corrélation ξ diverge exponentiellement aux basses températures (A10-13) :

$$\xi \underset{T \to 0}{\sim} \frac{1}{2(2s'+1)} \exp(\beta |J| s') \quad , \qquad \text{(III-12)}$$

selon une loi dominée par la valeur du nombre quantique s'.

D'autre part, lorsque nous considérons ces phénomènes de compensation, les aspects à courte distance se manifestent essentiellement dans l'amplitude du moment que l'on peut attribuer à chaque cellule. En désignant par m'_i la composante suivant Oz du spin s'_i, cette amplitude est donnée par l'expression:

$$M_i = \left| \frac{g}{2} - \frac{J}{|J|} g' < m'_i >_\uparrow \right| \quad , \qquad \text{(III-13)}$$

où le symbole $< m'_i >_\uparrow$ représente la valeur moyenne de m'_i lorsque le spin s_i est orienté dans le sens de l'axe Oz. De plus, nous nous restreignons à J positive, puisque la notion de compensation n'a de sens que

dans le cas d'un couplage antiferromagnétique. Nous aurions pu remplacer $< m'_i >_\uparrow$ par $< m'_i >_\downarrow$, en faisant référence au cas où s_i est orienté en sens inverse de Oz, à condition de changer le signe du dernier terme du second membre. Dans le cas du couplage antiferromagnétique et lorsque les deux moments sont égaux, nous avons :

$$M_i = \frac{g}{2} \left| 1 - \frac{< m'_i >_\uparrow}{s'} \right| \quad . \qquad \text{(III-14)}$$

La valeur moyenne $< m'_i >_\uparrow$ découle immédiatement de la statistique de Boltzmann. Lorsque la température s'abaisse, les spins s_i et s'_i s'orientent de façon de plus en plus marquée suivant l'un ou l'autre des sens de l'axe Oz. Ce comportement est plus prononcé pour le spin de plus faible nombre quantique, car la séparation de ses niveaux d'énergie dans le champ créé par ses voisins est plus importante. Nous pouvons donc considérer qu'à très basse température chaque spin s'_i est soumis à l'action de ses deux voisins s_i et s_{i+1} disposés rigoureusement dans le sens de Oz. Les niveaux d'énergie sont de la forme :

$$E(m'_i) = Jm'_i \quad . \qquad \text{(III-15)}$$

Il en résulte que le comportement de $< m'_i >_\uparrow$ est donné, à basse température, par :

$$< m'_i >_\uparrow \underset{T \to 0}{\sim} - s' + \exp(-\beta J) \quad , \qquad \text{(III-16)}$$

de sorte que :

$$M_i \underset{T \to 0}{\sim} \frac{g}{2s'} \exp(-\beta J) \quad . \qquad \text{(III-17)}$$

Nous pouvons maintenant considérer qu'à température suffisamment basse la chaîne, présentant la longueur de corrélation ξ, se comporte pratiquement comme un ensemble de blocs indépendants, rigides, conte-

nant chacun ξ cellules et possédant par conséquent un moment d'amplitude ξM_i. La susceptibilité magnétique $\chi_{//}$ d'un tel bloc est donnée par la loi de Curie :

$$\chi_{//} \underset{T \to 0}{\sim} \beta(\xi M_i)^2 \quad . \qquad \text{(III-18)}$$

En rapportant la susceptibilité à une cellule élémentaire, nous obtenons :

$$\chi_{//} \underset{T \to 0}{\sim} \beta \xi M_i^2 \quad , \qquad \text{(III-19)}$$

Compte tenu des comportements propres à ξ et à M_i, nous avons en définitive :

$$\chi_{//} T \underset{T \to 0}{\sim} \exp(\ \beta J(s'-2)\ ) \quad . \qquad \text{(III-20)}$$

Le comportement de $\chi_{//}T$ à basse température est déterminé par le classement de s' par rapport à 2 ; il apparaît ainsi comme le résultat d'une compétition entre la divergence de la longueur de corrélation et l'évanescence du moment attribué à chaque paire. Pour les valeurs de s' supérieures à 2, la divergence de ξ l'emporte ; pour les valeurs inférieures à 2, c'est l'évanescence du moment qui l'emporte ; pour s' égal à 2, les deux régimes exponentiels se compensent, mais la susceptibilité diverge encore suivant une loi en T^{-1}, bien que la chaîne ait alors un moment nul dans chacun des états qui constituent son doublet fondamental.

Le fait que la susceptibilité puisse diverger au zéro absolu, alors que le moment magnétique associé à la chaîne est nul, est un des aspects les plus intéressants de l'étude des chaînes ferrimagnétiques. Nous l'avons déjà rencontré dans le cas des chaînes isotropes (§II-3-2). Pour éclaircir ce fait qui peut apparaître comme une contradiction, nous avons ici la possibilité d'étudier le comportement de l'aimantation suivant l'axe

Oz, $\mathcal{M}_{//}$, en fonction du champ appliqué, à basse température, et pour diverses valeurs du nombre quantique s'. Pour s' inférieur ou égal à 3/2, l'aimantation commence par augmenter linéairement avec le champ appliqué, avec une pente initiale qui croît avec la température, en accord avec la variation thermique de $\chi_{//}$ (fig.A10-3, 4 et 5). Pour s' égal à 2, nous observons encore une variation linéaire ; mais, en représentant la variation du produit $\mathcal{M}_{//}T$ en fonction de B, nous observons que toutes les courbes obtenues ont la même pente initiale, pour T suffisamment faible, en accord avec la divergence en T^{-1} de la susceptibilité initiale ; d'autre part, la variation de l'aimantation s'écarte d'une loi de proportionnalité pour des valeurs du champ d'autant plus faibles que la température est plus basse, pour suivre ensuite une loi affine (fig.A10-6). Nous sommes encore en présence d'un comportement d'apparence paramagnétique, sans qu'interviennent des moments magnétiques libres. D'autres exemples ont déjà été signalés dans ce mémoire ; dans chaque cas un mécanisme différent se trouvait à l'origine du phénomène.

Pour s' supérieur à 2, le domaine de validité de la loi de proportionnalité se réduit encore plus brutalement lorsqu'on abaisse la température (fig.III-4) ; pour des valeurs plus fortes du champ, l'aimantation prend une valeur constante (qui décroît rapidement, elle aussi, avec T), donnant l'impression qu'il existe un phénomène de saturation. Le paradoxe de la susceptibilité infinie (au zéro absolu) est ainsi levé par le fait que cette valeur n'est valable qu'en champ strictement nul.

En fait, l'aimantation reste faible jusqu'à ce que le champ atteigne la valeur critique de transition métamagnétique. L'expression du champ critique au zéro absolu B_c n'est pas la même selon la nature des moments qui, à la transition, changent d'orientation sous l'effet du champ : si r est supérieur à 1, le renversement concerne les moments associés aux spins

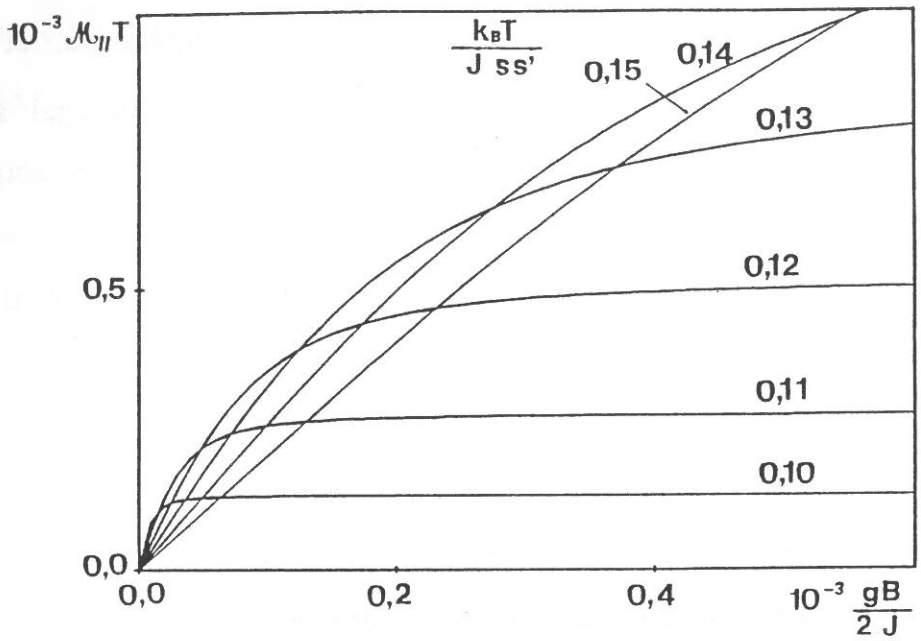


Fig.III-4 : Variation du produit $\mathcal{M}_{//}T$ d'une chaîne (5/2,1/2) présentant un couplage z-z, en fonction du champ réduit gB/2J, pour diverses valeurs du rapport k_BT/Jss' ($J>0$, g=2, r=1).

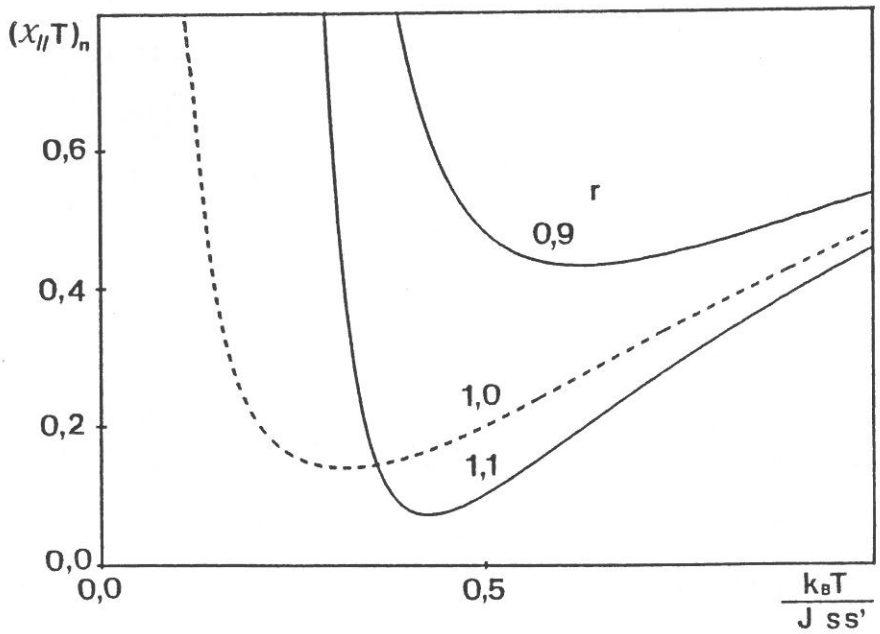


Fig.III-5 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (5/2,1/2) présentant un couplage z-z, pour diverses valeurs de r ($J>0$, g=2).

1/2 et le champ critique est donné par :

$$B_c = \frac{2Js'}{g} \quad , \quad r>1 \quad . \tag{III-21}$$

Dans le cas contraire, ce sont les moments associés aux spins s' qui basculent, et nous avons :

$$B_c = \frac{2Js'}{gr} \quad , \quad r<1 \quad . \tag{III-22}$$

Dans la pratique, il n'est pas possible de rencontrer des matériaux présentant ce type de comportement associé à une stricte égalité des moments. En revanche, nous pouvons imaginer un même ion occupant, alternativement le long de la chaîne, deux types de sites se distinguant essentiellement par l'anisotropie locale. Si l'un d'entre eux favorise la direction Oz, de telle sorte que, à basse température, seules les valeurs extrêmes des projections soient accessibles, nous nous trouvons dans une situation de nature à donner lieu à l'un ou l'autre des phénomènes que nous venons de décrire. Nous pouvons noter cependant que la contribution orbitale risque d'être légèrement différente dans les deux sites (§I-3-3) de sorte que nous devons nous intéresser aux valeurs de r légèrement différentes de l'unité.

La figure III-5 représente la variation thermique du produit $\chi_{//}T$ pour s' égal à 5/2 et des valeurs de r voisines de 1. Le fait remarquable est que les valeurs de r, symétriques par rapport à l'unité, conduisent à des comportements très différents de la susceptibilité. Le minimum du produit $\chi_{//}T$, caractéristique de ce type de chaîne, se creuse lorsque r est légèrement supérieur à 1, alors qu'il s'estompe pour les valeurs légèrement inférieures. Cette variation peut paraître surprenante dans la mesure où la valeur du moment associé à chaque paire est, dans l'exemple

choisi, la même au zéro absolu. En fait, pour r égal à 1, la compensation des moments a lieu rigoureusement à 0 K. Nous avons vu que, à l'approche du zéro absolu, le spin qui tarde le plus à s'aligner suivant la direction Oz est celui qui présente le plus grand nombre quantique. S'il porte le moment le plus faible (r inférieur à 1), la compensation ne se produit jamais et la susceptibilité diverge plus rapidement que si les moments étaient égaux. Dans le cas contraire (r supérieur à 1), la compensation pourra se produire à une température finie, indépendamment de la valeur que prend alors la longueur de corrélation, et nous pouvons prévoir en principe une annulation de la susceptibilité. En fait, cette annulation n'est pas exactement atteinte parce que la notion de moment associé à chaque paire, utilisée dans notre modèle, reste une approximation. Ainsi, lorsque r est à peine supérieur à l'unité, nous pouvons prévoir pour le produit $\chi_{//}T$ un comportement extrêmement complexe : jusqu'à des températures relativement faibles, il varie comme dans le cas où il y a stricte compensation, avec le minimum habituel, puis il présente une croissance accélérée vers les basses températures ; ensuite, le moment associé à chaque paire passe par une valeur proche de 0, de sorte que la susceptibilité décroît brusquement jusqu'à une valeur pratiquement nulle, pour croître à nouveau très rapidement à l'approche du zéro absolu (Cu-86). Ce comportement est illustré par la figure III-6.

Nous pouvons voir dans ce comportement l'analogue du phénomène de compensation observé dans divers composés ferrimagnétiques, en particulier dans certains grenats de terres rares (Pa-58). Mais il reste à expliquer pourquoi, dans le cas monodimensionnel, le phénomène exige des conditions très restrictives sur les moments magnétiques, alors qu'elles ne s'imposent pas dans les grenats. Dans ces composés, les ions fer(III) constituent un réseau d'interactions fortes ; les ions de terre rare, pratiquement sans interaction entre eux, sont soumis à un champ

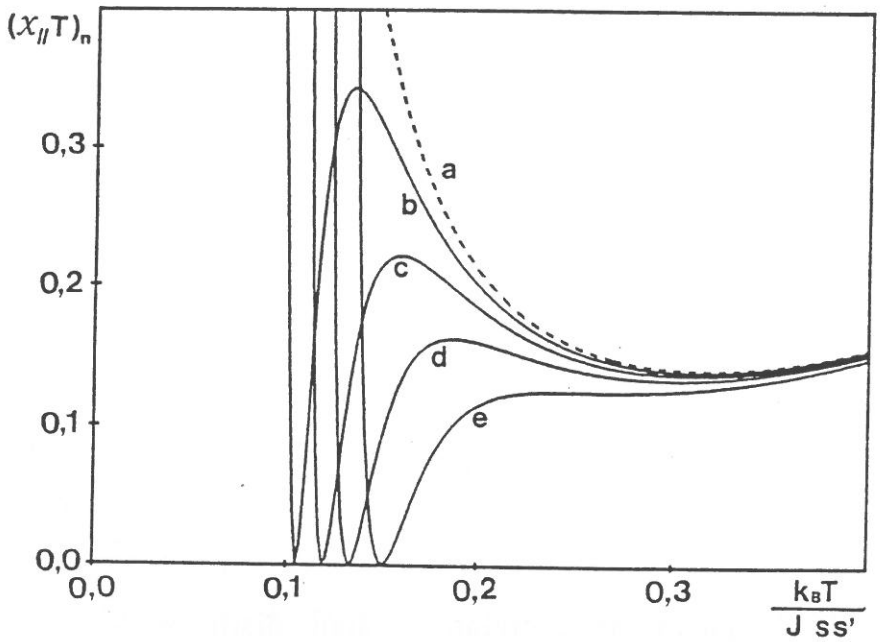


Fig.III-6 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (5/2,1/2) présentant un couplage z-z, pour diverses valeurs de r au voisinage de la compensation (J> 0 , g=2 ; a : r=1,0000 , b : r=1,0002 , c : r=1,0005 , d : r=1,0010 , e : r=1,0020).

moléculaire créé par les ions fer(III). Leur comportement est semblable à celui de moments paramagnétiques dans un champ appliqué ; il est donc caractérisé par une décroissance très rapide de leur aimantation moyenne avec la température, permettant ainsi une compensation avec le sous-réseau fer. Dans le cas des chaînes que nous étudions, nous ne pouvons pas envisager d'avoir à la fois une longueur de corrélation importante et une corrélation entre premiers voisins sensiblement réduite par rapport à sa valeur au zéro absolu. Cette impossibilité est directement liée à l'aspect monodimensionnel des systèmes que nous étudions.

Nous pouvons cependant envisager des structures en chaîne permettant d'avoir un effet de compensation échappant à des conditions aussi restrictives. Il faut pour cela qu'une partie des spins, réellement constitués en chaîne (supposée ferromagnétique), assure la divergence de la longueur de corrélation à basse température, tandis que d'autres spins, sans interaction entre eux, sont seulement soumis au champ d'échange (supposé de nature antiferromagnétique) créé par les premiers. Dans ces conditions, les interactions qui sont à l'origine de la croissance de la longueur de corrélation, sont distinctes de celles qui assurent le couplage entre les moments d'une même paire, et si les seconds portent un moment plus fort que les premiers, on reconstitue un système qui, tout en ne donnant pas d'ordre à longue distance, doit présenter un phénomène de compensation assez comparable à celui des grenats.

III-2. Chaînes régulières alternées quantique-quantique (s',s), présentant un couplage z-z, sans anisotropie locale

Nous venons de voir que, dans le cas de la chaîne alternée (s',1/2) et près de la compensation, les variations de la susceptibilité à basse

température dépendent du classement de s' par rapport à 2. Il est intéressant, par conséquent, d'explorer ce comportement dans le cas plus général d'une chaîne alternée (s',s). Compte tenu des rôles symétriques joués par les deux sites, il suffira de se limiter au domaine $s \leqslant s'$.

Pour s égal à 1/2, l'étude était basée sur la résolution d'une équation du second degré (problème séculaire d'une matrice 2x2). Pour s égal à 1, l'équation séculaire est du troisième degré ; il est encore possible d'utiliser la méthode analytique de Cardan pour obtenir la valeur propre dominante et ses dérivées pertinentes. Pour les valeurs de s supérieures à 1, nous devons faire appel à une méthode numérique. En fait, nous avons établi l'expression générale de la matrice de transfert, et nous avons mis en place un programme de résolution numérique que nous avons appliqué à toutes les valeurs du couple (s',s). Les résultats relatifs au cas où les moments sont compensés, sont donnés dans l'annexe 11. Nous en avons résumé l'essentiel sur la carte de la figure III-7 qui fait apparaître, dans le plan (s',s), la limite du produit $\chi_{//}T$ au zéro absolu.

Nous observons ainsi que si les deux spins sont identiques, $\chi_{//}T$ tend vers 0 à basse température : c'est le comportement bien connu des chaînes antiferromagnétiques à couplage z-z lorsque le champ est appliqué suivant la direction du couplage. Un comportement semblable est observé lorsque les deux nombres quantiques, mêmes différents l'un de l'autre, sont tous les deux inférieurs à 2. Dès que l'un au moins des deux nombres quantiques est supérieur à 2, le produit $\chi_{//}T$ diverge (sauf s'ils sont égaux). Enfin, lorsque l'un d'entre eux est égal à 2 et que l'autre est inférieur à cette valeur, nous nous trouvons une fois de plus dans la situation où le produit $\chi_{//}T$ tend vers une valeur non nulle, donnant lieu ainsi à un comportement qui rappelle le paramagnétisme de moments libres.

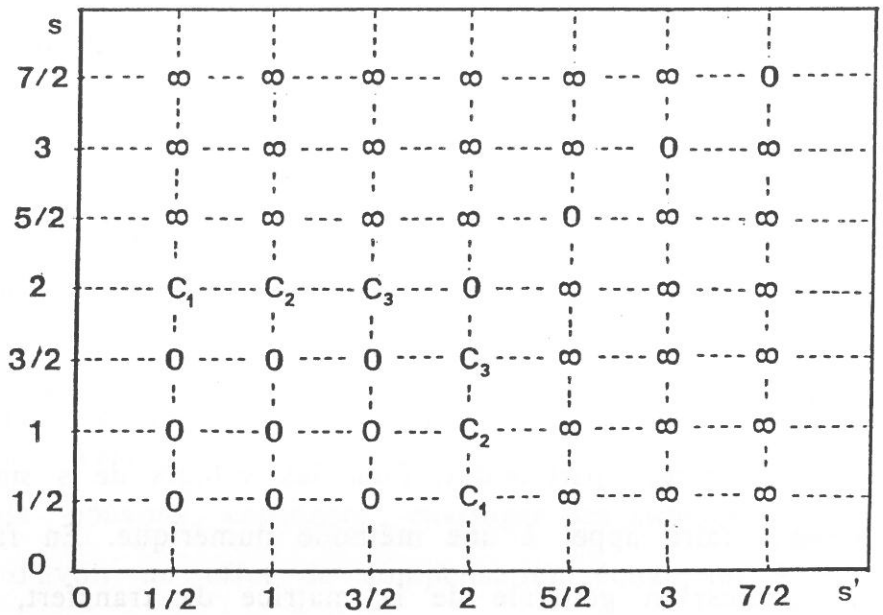


Fig.III-7 : Carte des comportements du produit $(\chi_{//}T)_n$ à T=0 K, pour une chaîne (s',s) présentant un couplage z-z (J > 0, r=1) ; le symbole 0 à la rencontre de deux valeurs de s et s' signifie que le produit $(\chi_{//}T)_n$ tend vers 0 au zéro absolu ; le symbole ∞ signifie qu'il diverge, et C qu'il tend vers une limite finie.

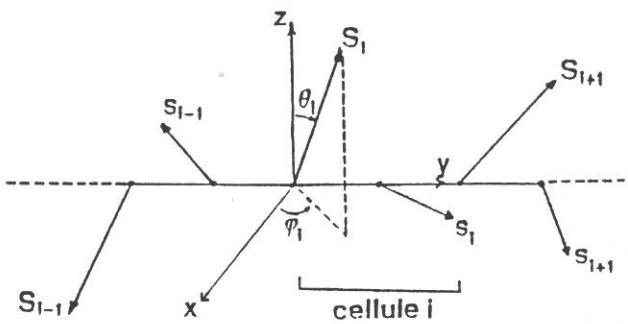


Fig.III-8 : Structure d'une chaîne régulière, alternée, infinie, classique-quantique.

En raison de la lourdeur des calculs, nous n'avons pas effectué une étude mathématique détaillée du cas général. Nous pensons cependant que les comportements que nous venons de décrire sont, comme dans le cas particulier (s',1/2), régis par la compétition entre les deux phénomènes antagonistes qui se produisent à l'approche du zéro absolu : accroissement de la longueur de corrélation, annulation de l'amplitude du moment associé à chaque paire. Il est vraisemblable aussi qu'au voisinage de la compensation, les aspects décrits dans le paragraphe précédent, relatif au cas (s',1/2) avec s'>2, sont présents chaque fois que le produit $\chi_{//}T$ diverge au zéro absolu.

III-3. Chaînes régulières alternées classique-quantique (S,1/2), présentant un couplage z-z, sans anisotropie locale

Ce paragraphe est consacré à l'étude d'une chaîne dans laquelle les premiers voisins présentent encore un couplage d'échange de type z-z. Mais nous admettons que l'un des deux ions présents dans chaque cellule possède un spin 1/2 tandis que le nombre quantique de l'autre est suffisamment élevé pour être traité de façon classique. Ce paragraphe pourrait donc être considéré comme le prolongement du paragraphe III-1, en ce sens que s' est pris dans sa limite infinie (nous avons déjà mis en place la convention de représenter un tel spin par le vecteur unitaire classique **S** qui dirige son moment magnétique G**S**, de sorte que nous désignerons cette catégorie de chaîne par le symbole (S,1/2)). En réalité, nous considérerons trois situations différentes correspondant aux diverses dimensions (d=1, 2 ou 3) de l'espace dans lequel peut s'orienter le spin classique (fig. III-8) ; dans ce paragraphe, nous appellerons "dimension du spin classique" la valeur attribuée à d. Seul le cas d=3 peut être considéré comme le cas limite de l'étude (s',1/2). Les cas où la

dimension est inférieure à 3 correspondent en fait à l'introduction d'un très fort terme d'anisotropie qui a pour effet de maintenir le spin classique suivant la direction Oz (d=1) ou dans un plan (d=2), auquel nous imposons en outre de contenir la direction Oz.

Pour tenir compte de l'alternance de l'échange, et du caractère aléatoire des divers paramètres, nous mettons l'hamiltonien de la chaîne sous la forme :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=0}^{N-1} H_i^{\text{éch.}} + \sum_{i=0}^{N} H_i^{\text{mag.}} + \sum_{i=0}^{N} H_i^{\text{anis.}} \quad , \qquad \text{(III-23)}$$

où $H_i^{\text{éch.}}$ et $H_i^{\text{mag.}}$ sont respectivement donnés par :

$$H_i^{\text{éch.}} = J_i((1+\alpha_i)S_i + (1-\alpha_i)S_{i+1})s_i \quad , \qquad \text{(III-24)}$$

$$H_i^{\text{mag.}} = -(G_i S_i^z + g_i s_i^z)B \quad . \qquad \text{(III-25)}$$

Le terme $H_i^{\text{anis.}}$ ne peut être mis sous une forme analytique simple parce qu'il correspond, sauf pour d=3 (l'anisotropie est alors nulle et ce terme peut être ignoré), à des valeurs infinies de la constante d'anisotropie. En pratique, la dimension du spin classique sera simplement caractérisée par la loi de distribution de sa composante S^z. En ce qui concerne le caractère aléatoire de la chaîne, il peut porter sur les valeurs des deux interactions d'échange, sur l'amplitude G_i des moments classiques, et sur les valeurs du facteur de Landé g_i (selon le sens du champ appliqué, g_i renverra en fait à l'une ou l'autres des composantes diagonales du tenseur (g_i)). Tous ces paramètres aléatoires peuvent être corrélés au sein de chaque cellule. Nous pouvons noter enfin que, aux très basses températures, le cas d=1 est très semblable à celui de la chaîne (1/2,1/2). Par conséquent, en faisant varier d de 1 à 3, nous relions par un chemin différent les deux situations extrêmes (s'<2 et s'>2) analysées, en détail à

la fin du paragraphe III-1, du point de vue des effets de compensation.

III-3-1. Expressions analytiques de l'aimantation parallèle et des susceptibilités

Dans ce type de chaîne, la nature de l'hamiltonien permet le calcul exact des susceptibilités initiales parallèle et perpendiculaire. Pour obtenir ces expressions, nous devons définir les hamiltoniens suivants :

$$\tilde{H}_i = (J_{i,+} S_i^z + J_{i,-} S_{i+1}^z - g_i B)\, s_i^z \quad , \qquad \text{(III-26)}$$

$$\tilde{H}_i^{mag.} = - G_i S_i^z B \quad , \qquad \text{(III-27)}$$

où $J_{i,\pm}$ est donné par :

$$J_{i,\pm} = J_i(1 \pm \alpha_i) \quad . \qquad \text{(III-28)}$$

Ainsi $\tilde{H}_i$ regroupe tous les termes qui font intervenir les composantes du spin quantique s_i tandis que $\tilde{H}_i^{mag.}$ ne contient que des variables dynamiques classiques. Le calcul de la fonction de partition, pour un champ d'amplitude finie, appliqué suivant la direction Oz ainsi que celui des corrélations z-z en champ nul, est présenté en détail dans l'annexe 12. Dans les annexes 13 et 14, nous établissons les expressions des susceptibilités initiales, parallèle et perpendiculaire, à partir de la dérivée seconde par rapport au champ de la fonction de partition. Nous montrons (annexe 13) que, dans le cas général (chaînes aléatoires), il n'est pas possible d'obtenir une expression analytique de l'aimantation parallèle $\mathcal{M}_{//}$, mais que ce calcul devient possible dans le cas d'une chaîne régulière, alternée ou non (annexes 15 et 16).

Les expressions générales des susceptibilités s'écrivent :

$$\chi_{//} = \beta \left\{ \overline{\left(\frac{G^2T}{P}\right)} + \overline{\left(\frac{g}{2}\right)^2} \right.$$

$$+ 2\left(1 - \overline{\left(\frac{Q}{P}\right)}\right)^{-1} \left(\overline{\left(\frac{GR_2}{P}\right)} \overline{\left(\frac{GR_1}{P}\right)} + \overline{\left(\frac{g}{2}\right)} \overline{\left(\frac{g}{2}\frac{Q}{P}\right)} + \overline{\left(G\frac{g}{2}\frac{R_2}{P}\right)} \right.$$

$$\left. \left. - \overline{\left(\frac{Q}{P}\right)} \overline{\left(G\frac{g}{2}\frac{R_2}{P}\right)} + \overline{\left(\frac{g}{2}\right)} \overline{\left(\frac{GR_1}{P}\right)} + \overline{\left(\frac{GR_2}{P}\right)} + \overline{\left(\frac{g}{2}\frac{Q}{P}\right)} \right) \right\}, \quad \text{(III-29)}$$

$$\chi_{\perp} = \beta \overline{\left(\left(\frac{g}{2}\right)^2 \frac{U}{P^2}\right)} \quad , \quad d=1 \quad , \qquad \text{(III-30)}$$

$$\chi_{\perp} = \beta \left(\frac{1}{d-1} \overline{\left(G^2\left(1 - \frac{T}{P}\right)\right)} + \overline{\left(\left(\frac{g}{2}\right)^2 \frac{U}{P^2}\right)} \right) \quad , \quad d>1 \quad , \qquad \text{(III-31)}$$

où la notation $\overline{F}$ représente la moyenne statistique de la grandeur F_i supposée présenter une distribution aléatoire. Les quantités P_i, Q_i, $R_{i,1}$, $R_{i,2}$, T_i et U_i sont données en annexe (expressions (A12-28, 38, 42) et (A14-16)). Dans les paragraphes qui suivent, nous allons examiner en détail la variation thermique des propriétés magnétiques de ces chaînes, d'abord lorsqu'elles sont régulières puis lorsqu'elles présentent des caractères aléatoires.

Dans le premier cas, nous nous intéresserons plus spécialement à la susceptibilité et à l'aimantation parallèles (§III-3-2 et §III-3-3) dans le voisinage de la condition de compensation. Nous considérerons ensuite le comportement de la susceptibilité parallèle lorsque la chaîne présente des interactions alternativement ferromagnétiques et antiferromagnéti-

ques (§III-3-4). Puis nous examinerons le comportement de la susceptibilité perpendiculaire des chaînes régulières (§III-3-5). Lorsque les chaînes présentent des caractères aléatoires, le nombre de situations que l'on peut envisager est considérable et toutes ne présentent pas le même intérêt. Nous prendrons simplement en compte, à titre d'exemple, la possibilité d'aléas sur les interactions d'échange (§III-4), et nous examinerons la divergence de la susceptibilité parallèle en fonction de la nature de la distribution.

III-3-2. Chaîne régulière (S,1/2) à couplage z-z : étude de la susceptibilité parallèle

Lorsque la chaîne ferrimagnétique est régulière, il n'est pas utile de maintenir l'indice i qui désigne le site d'appartenance. S'il n'y a pas d'alternance dans l'échange, l'intégrale R_2 s'annule et l'expression (III-29) de la susceptibilité parallèle en champ nul se réduit à :

$$\chi_{//} = \beta \left(\frac{g}{2}\right)^2 \frac{r^2(2R^2 + T(P-Q)) + 4rPR + P(P+Q)}{P(P-Q)} \quad , \qquad \text{(III-32)}$$

où les quantités P, Q, R et T sont données dans l'annexe 15 (A15-2 à 4) ; elles dépendent de la dimension d des spins classiques. Lorsque l'interaction d'échange est ferromagnétique, le comportement de la chaîne ne présente pas d'aspects originaux. Aussi, nous ne considèrerons dans tout ce qui suit que des situations dans lesquelles les interactions d'échange présentent un caractère antiferromagnétique. Les figures III-9 à III-11 représentent (pour d=1, 2, 3 respectivement) la variation thermique du produit $\chi_{//}T$ pour diverses valeurs du rapport r des moments. Nous notons tout d'abord que le minimum de ce produit, souvent considéré comme la signature d'un comportement antiferromagnétique, et qui

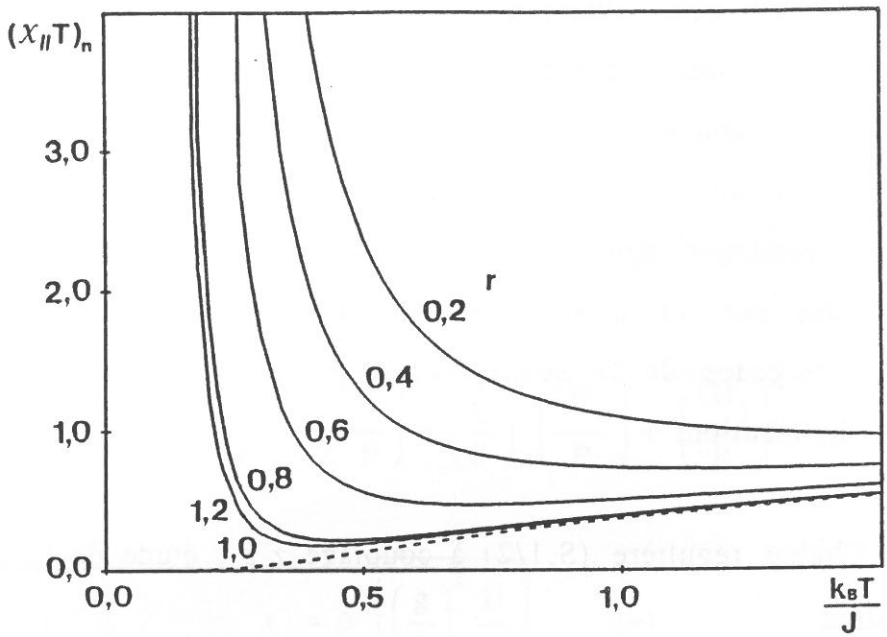


Fig.III-9 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z, pour diverses valeurs de r (J > 0, g=2, d=1).

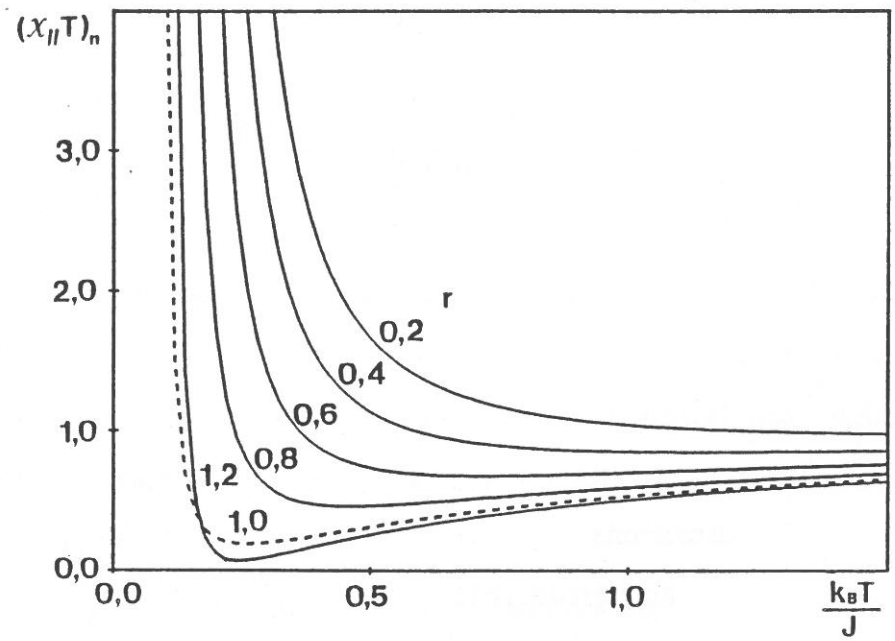


Fig.III-10 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z, pour diverses valeurs de r (J > 0, g=2, d=2).

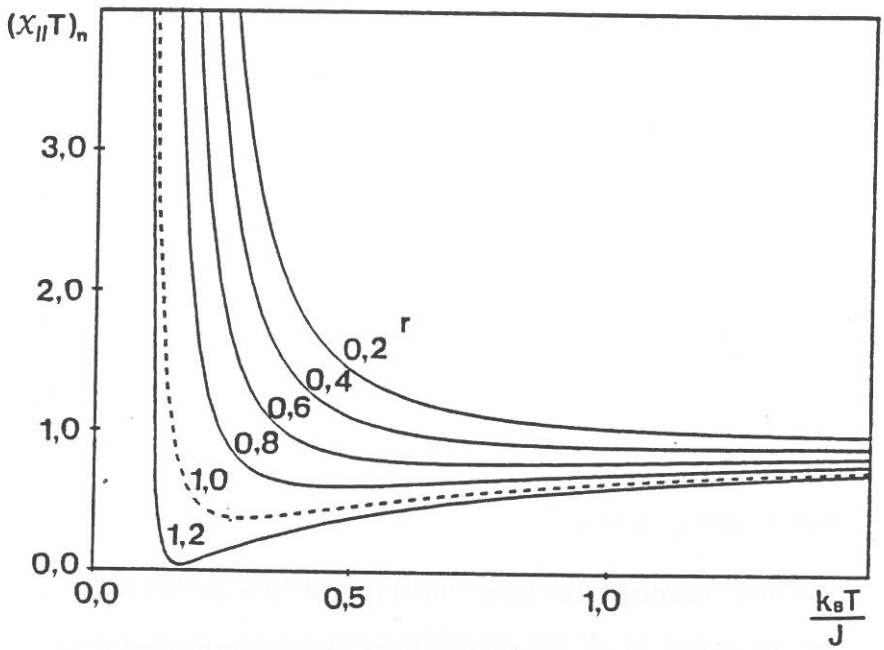


Fig.III-11 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z, pour diverses valeurs de r (J>0, g=2, d=3).

traduit la compétition entre les corrélations à courte et à longue distance, n'apparaît pas pour des valeurs de r très différentes de l'unité : la raison en est que l'un des moments ayant une amplitude relativement faible, il intervient peu dans la constitution du moment par paire, et n'assure qu'un couplage effectif, ferromagnétique, entre ses deux voisins ; ainsi, l'aspect ferrimagnétique de la chaîne est en grande partie masqué (§III-1). Cette remarque est naturellement valable indépendamment de la nature (classique ou quantique) des spins et de celle (Heisenberg ou z-z) de leur couplage.

Lorsque les deux types de moments ont la même amplitude (r=1), le comportement est très différent selon que d est égal ou supérieur à 1. Lorsque le spin classique est astreint à s'orienter suivant l'un ou l'autre des deux sens de l'axe Oz (d=1), le produit $\chi_{//}T$ tend vers 0 à basse température. Lorsqu'il est libre de s'orienter suivant toutes les directions de l'espace (d=3), ou d'un plan contenant la direction Oz (d=2), le produit $\chi_{//}T$ diverge. Nous retrouvons ici une situation complexe semblable à celle que nous avons rencontrée lors de l'étude de la chaîne quantique-quantique (s',s) à couplage z-z. La différence des comportements liés à la valeur de d s'analyse, ici encore, en comparant l'évolution de la longueur de corrélation ξ à celle du moment effectif par paire (Cu-86). Nous avons dans cette limite (A15-24) :

$$\xi \underset{T \to 0}{\sim} (\beta|J|)^{\frac{1-d}{2}} \exp(\beta|J|) \quad . \qquad \text{(III-33)}$$

Par ailleurs, le moment magnétique que nous attribuons à la cellule élémentaire, a pour expression :

$$M = \frac{g}{2} \left| 1 + r < s_i^z S_i^z > \right| \quad . \qquad \text{(III-34)}$$

Pour d égal à 2 ou 3, le spectre des niveaux d'énergie pour les spins classiques est continu tandis qu'il est discret pour les spins quantiques. Près du zéro absolu, nous sommes donc autorisés à négliger les fluctuations de s_i^z par rapport à celles de S_i^z, et nous pouvons écrire:

$$M \underset{T\to 0}{\sim} \frac{g}{2}\left|1 - r\langle S_i^z\rangle\right| \quad , \quad d>1 \quad , \qquad \text{(III-35)}$$

où $\langle S_i^z \rangle$ représente la valeur moyenne de S_i^z lorsque le spin s_i est orienté dans le sens de l'axe Oz. M apparaît ainsi comme proportionnel à la partie de l'énergie d'échange qui s'annule au zéro absolu et qui peut être facilement déduite de la fonction de partition :

$$M \underset{T\to 0}{\sim} \frac{g}{2}\left|1 - \frac{2aA\mathcal{J}_{\nu+1}(2a)}{1 + A\mathcal{J}_{\nu}(2a)}\right| \quad , \quad d>1 \quad . \qquad \text{(III-36)}$$

Les grandeurs a, A, ν et $\mathcal{J}_k(a)$ sont définies dans l'annexe 12 (A12-5, A12-23, 24 et 25). L'examen de cette expression montre que le moment effectif par paire, s'annule linéairement en T au zéro absolu :

$$M \underset{T\to 0}{\sim} \beta^{-1} \quad , \quad d>1 \quad . \qquad \text{(III-37)}$$

Selon le modèle qui consiste à considérer la chaîne comme un ensemble de blocs rigides de longueur ξ (dépendant de la température), et par conséquent de moment $M\xi$, le comportement à basse température de la susceptibilité est dominé par un terme divergent de la forme :

$$\chi_{//}T \underset{T\to 0}{\sim} \beta^{-\frac{d+3}{2}} \exp(\beta J) \quad , \quad d>1 \quad . \qquad \text{(III-38)}$$

Pour d égal à 1, le spectre d'énergie des spins classiques est discret, à son

tour, et le moment par paire s'annule exponentiellement au zéro absolu :

$$M \underset{T \to 0}{\sim} \exp(-\beta J) \quad , \quad d=1 \quad , \qquad \text{(III-39)}$$

de même que le produit $\chi_{//}T$:

$$\chi_{//}T \underset{T \to 0}{\sim} \exp(-\beta J) \quad , \quad d=1 \ . \qquad \text{(III-40)}$$

Il est intéressant de noter ici que la conclusion obtenue dans le cas d=3 est semblable à celle qui a été obtenue pour la chaîne régulière quantique-quantique (s',1/2) avec s' supérieur à 2. Or d=3 correspond précisément à la limite infinie de s'. Dans le cas d=1, on peut noter qu'à basse température le comportement du spin classique s'apparente à celui d'une variable dynamique de type Ising, elle-même équivalente à un spin 1/2 lorsque le couplage ne fait intervenir que les composantes z ; il est donc normal de retrouver, dans cette limite, les résultats obtenus pour la chaîne régulière quantique-quantique (1/2,1/2). Ce fait est confirmé par l'annulation, suivant la même loi en $\exp(-\beta J)$ dans les deux cas, du produit $\chi_{//}T$ au zéro absolu. Le cas d=2, enfin, ne possède pas d'équivalent dans l'ensemble des chaînes (s',1/2). Il constitue un autre chemin pour passer de la situation (1/2,1/2) à la situation (s',1/2) ou (S,1/2).

Si l'on se place au voisinage de la compensation (r diffère alors légèrement de l'unité), les comportements observés sont très voisins, pour d égal 2 ou 3, de ceux qui ont été décrits pour les chaînes (s',1/2) à couplage z-z, présentant une divergence de la susceptibilité au zéro absolu (§III-1). La seule différence provient du fait que la composante z du moment classique, en raison du caractère continu du spectre d'énergie associé, n'approche plus sa valeur limite au zéro absolu suivant une loi exponentielle, mais suivant une loi linéaire en T. Il en résulte un mini-

mum un peu moins marqué du produit $\chi_{//}T$ (fig.III-12), qui s'inscrit néanmoins comme un décrochement brutal dans l'allure générale de sa variation thermique, d'autant plus accentué que la valeur de r est plus proche de l'unité.

<u>Application :</u> cas du composé $MnCo(EDTA),6H_2O$

Les composés $MM'(EDTA),6H_2O$ qui ont constitué la première motivation de ces recherches ont naturellement fourni un champ d'application important pour les modèles que nous présentons dans ce mémoire. Dans ces matériaux, les éléments M et M' appartiennent à la première série des éléments de transition et sont présents au degré d'oxydation +II. Ils s'insèrent selon la séquence ··· M – M' – M – M' ··· au sein de chaînes chélatées formant des zig-zag (Be-82). Le site de l'ion Mn^{2+} est constitué de quatre molécules d'eau et de deux groupements carboxylate. Sa structure électronique est de nature à conserver à cet ion ses caractères magnétiques très isotropes. L'ion Co^{2+} occupe un site octaédrique et nous savons que, dans cet environnement, il se comporte comme un spin effectif 1/2, à basse température, et présente avec ses voisins des interactions d'échange très anisotropes. Cela résulte de la distorsion du champ cristallin et du couplage spin-orbite qui fait éclater le terme $^4T_1$ en six doublets de Kramers très séparés en énergie (§I-3-3 et annexe 0). Les mesures en R.P.E. font apparaître un facteur de Landé très anisotrope : $g_{//}=9,85$, $g_{\perp}=1,42$ (Dr-86). Dans ces conditions, nous pouvons admettre que les interactions au sein du composé étudié $MnCo(EDTA),6H_2O$ sont convenablement décrites par un couplage de type z-z. D'autre part, la valeur relativement élévée du spin porté par l'ion Mn^{2+} permet de le traiter comme un vecteur classique sans dénaturer le problème. Enfin, les distances entre les moments appartenant à deux

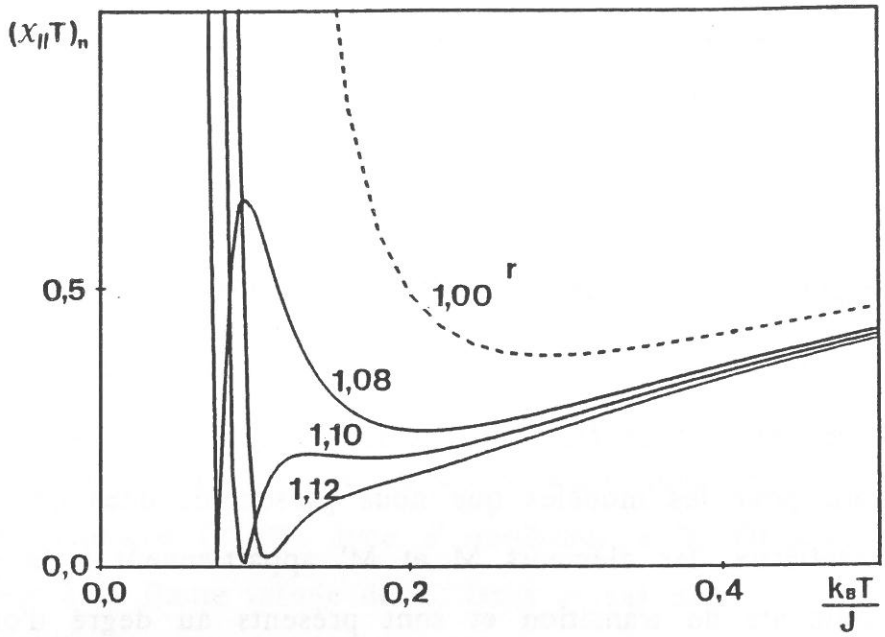


Fig.III-12 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z, pour diverses valeurs de r au voisinage de la compensation (J > 0, g=2, d=3).

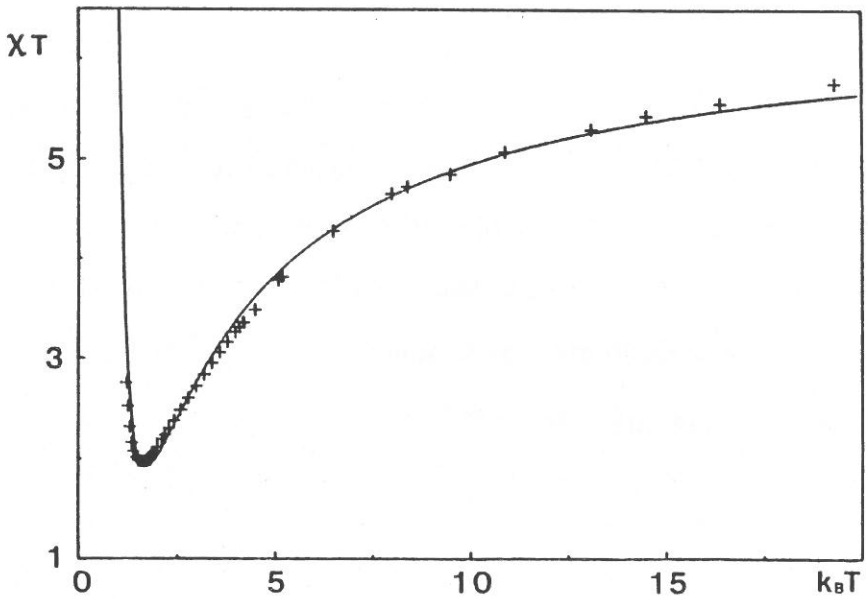


Fig.III-13 : Variation thermique du produit χT du composé $MnCo(EDTA),6H_2O$ en poudre (trait continu : comportement théorique).

chaînes distinctes sont suffisamment grandes pour que l'on puisse considérer les interactions correspondantes comme très faibles par rapport à celles qui interviennent au sein de chaque chaîne. Du point de vue des propriétés magnétiques, nous pouvons donc considérer que nous avons affaire à des chaînes isolées jusqu'à des températures proches du zéro absolu.

La variation thermique du produit χT, pour un échantillon de $MnCo(EDTA),6H_2O$ en poudre, est représentée sur la figure III-13. Nous montrerons plus loin (§III-3-5) que dans ce type de chaîne la susceptibilité perpendiculaire prend une valeur finie au zéro absolu ; comme la susceptibilité parallèle diverge en $\exp(\beta J)$, on peut admettre que le produit χT mesuré sur une poudre diffère assez peu de la quantité $\chi_{//}T$. La courbe en trait continu, sur la figure, correspond au meilleur paramétrage possible ($J=1,91$ K ; $g_{Mn}=1,95\ \mu_B/\hbar$; $r=1,8$), dans le cadre de cette approximation. Le modèle classique-quantique fournit donc une bonne description du comportement de la chaîne jusqu'aux environs de 20 K. La concordance est moins bonne aux températures plus élevées, vraisemblablement en raison du peuplement thermique des niveaux excités de l'ion Co^{2+} dans le champ cristallin, mais aussi à cause de la part plus importante prise par $\chi_{\perp}$ dans la susceptibilité de la poudre .

III-3-3. <u>Etude de l'aimantation parallèle</u>

Nous avons indiqué que, dans le cas des chaînes régulières présentant un couplage z-z, il est également possible d'obtenir l'expression de l'aimantation parallèle, $\mathcal{M}_{//}$. Les figures III-14 et 15 représentent la variation de cette quantité en fonction du champ B, à diverses températures, pour d=1 et d=3 respectivement (l'étude de la susceptibilité $\chi_{//}$

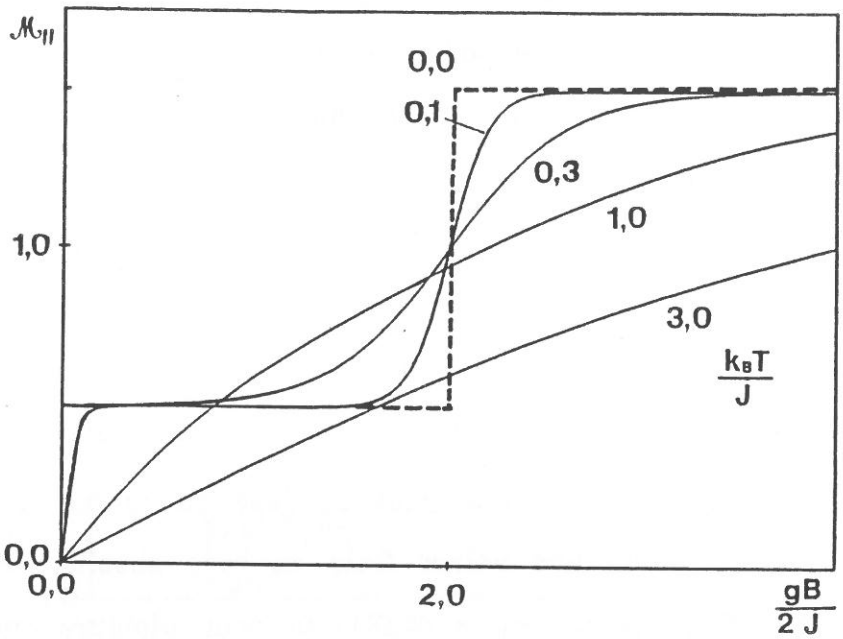


Fig.III-14 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z, en fonction du champ réduit gB/2J, pour diverses valeurs du rapport k_BT/J ($J>0$, g=2, r=0,5 , d=1).

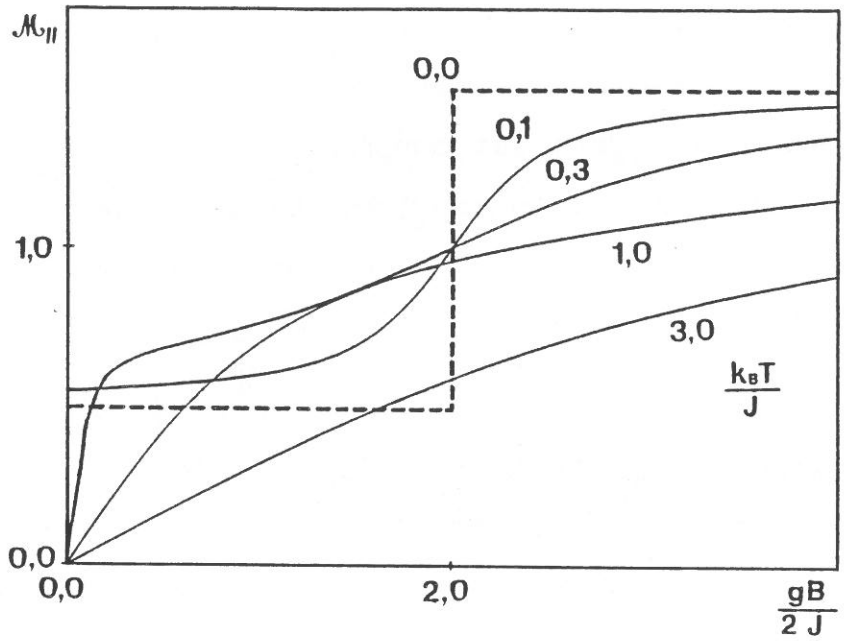


Fig.III-15 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z, en fonction du champ réduit gB/2J, pour diverses valeurs du rapport k_BT/J ($J>0$, g=2, r=0,5 , d=3).

a révélé une grande ressemblance entre les aspects qualitatifs relatifs aux cas d=2 et d=3 ; cette ressemblance demeure vraie pour l'étude de $\mathcal{M}_{//}$). Dans les études concernant l'aimantation, le champ magnétique B que nous prenons en considération n'est pas le champ appliqué, mais le champ interne obtenu en lui retranchant le champ démagnétisant (dû à l'existence d'une aimantation non nulle). Les figures III-14 et III-15 mettent en évidence un comportement qui rappelle une transition métamagnétique, entre un état de champ interne faible où les moments consécutifs restent orientés en sens inverses (amplitude du moment par paire : $(g/2)|1-r|$), et un état où, sous l'influence du champ, tous les moments sont orientés dans le même sens (amplitude du moment par paire : $(g/2)(1+r)$).

Habituellement, les courbes qui décrivent une transition métamagnétique, montrent une croissance linéaire de l'aimantation entre deux valeurs bien déterminées du champ, lorsque celui-ci est appliqué suivant la direction de facile aimantation. Cet étalement de la transition disparaît, et la variation de l'aimantation est discontinue si elle est représentée en fonction du champ interne. En effet, lorsque le réseau des interactions est tridimensionnel, la transition se produit théoriquement pour une valeur bien déterminée B_c de ce champ, et cela, quelle que soit la température, au-dessous de la température de Néel (Né-36 ; Né-55 et Go-56). Néanmoins, des inhomogénéités du champ d'anisotropie, de l'échange, ou même de la température peuvent atténuer le caractère discontinu de la transition.

Les courbes tiretées, sur les figures III-14 et III-15 correspondent à une température nulle. Elles traduisent réellement une transition métamagnétique : l'ensemble des moments orientés en sens inverse du champ interne bascule brusquement lorsque celui-ci atteint une valeur

critique B_c , dont l'expression dépend de leur nature. Si r est supérieur à 1, le renversement concerne les moments quantiques et le champ critique est donné par :

$$B_c = \frac{2J}{g} \quad , \quad r>1 \quad . \qquad \text{(III-41)}$$

Dans le cas contraire, ce sont les moments classiques qui basculent et :

$$B_c = \frac{2J}{gr} \quad , \quad r<1 \quad . \qquad \text{(III-42)}$$

Dès que l'on s'écarte du zéro absolu, la variation de l'aimantation perd son caractère discontinu ; elle ne présente plus qu'une inflexion qui disparaît progressivement au fur et à mesure que la température s'élève. La transition métamagnétique n'existe plus ; il s'agit là, d'un nouveau comportement caractéristique des chaînes ferrimagnétiques, qui renforce le point de vue selon lequel on peut attribuer formellement une température d'ordre nulle aux systèmes monodimensionnels.

Un autre aspect intéressant, dans le cadre de cette étude, a trait au comportement très original de la susceptibilité au voisinage du zéro absolu, quand les deux catégories de spins portent des moments égaux ou voisins. Lorsque la dimensionnalité des spins classiques, d, est supérieure à 1, la situation est assez complexe, et le plus simple consiste à observer la variation de l'aimantation en fonction du champ, pour une température donnée, et pour des valeurs de r proches de l'unité. Les courbes relatives au cas d=3 (fig.III-16) ont été tracées pour la température réduite $k_B T/J$ égale à 0,1. Le processus de renversement des moments de plus faible amplitude débute pour des valeurs du champ réduit gB/2J supérieures à 0,6. Pour des valeurs plus faibles, l'aimantation dépend peu du champ interne, sauf pour la valeur 1,10 du rapport r. Pour des valeurs extrêmement faibles du champ (inférieures à 10^{-3}),

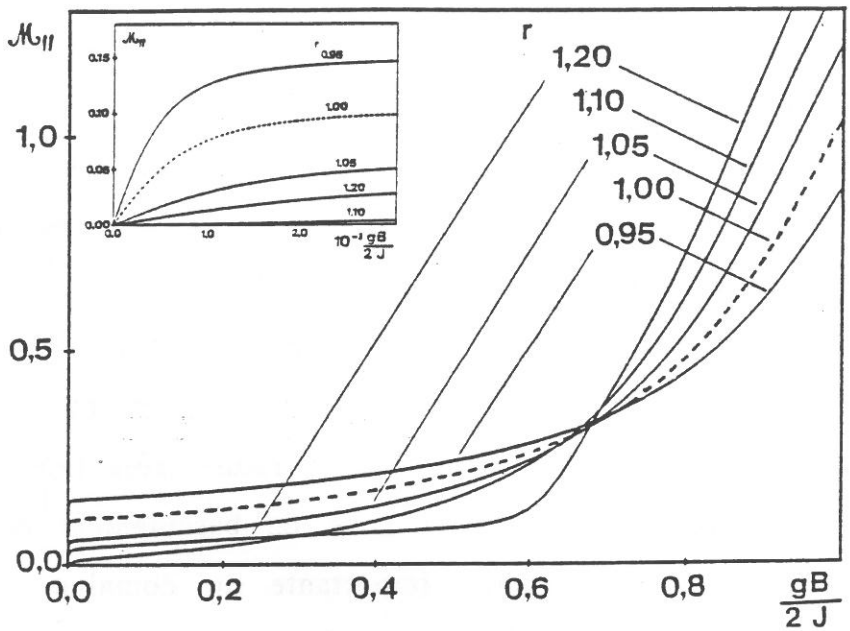


Fig.III-16 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z, en fonction du champ réduit gB/2J, pour diverses valeurs de r au voisinage de la compensation ($J > 0$, $k_B T/J=0,1$, g=2, d=3) ; encart : détail du comportement lorsque gB/2J est très faible.

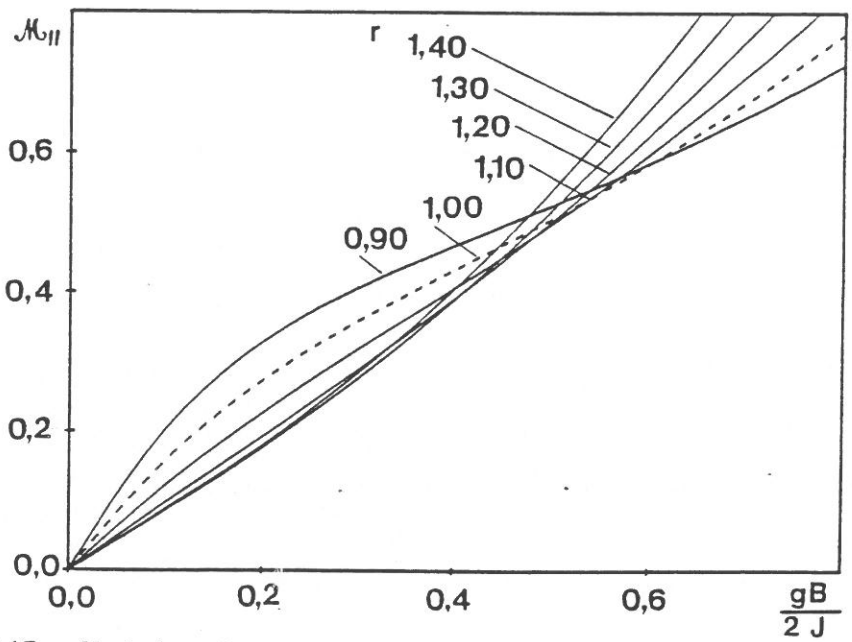


Fig.III-17 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z, en fonction du champ réduit gB/2J, pour diverses valeurs de r au voisinage de la compensation ($J > 0$, $k_B T/J=0,3$, g=2, d=3).

l'aimantation se remet à décroître pour atteindre la valeur zéro de façon à peu près linéaire (encart de la figure III-16). Le niveau du plateau est déterminé par le moment effectif par paire tel que nous l'avons défini plus haut (§III-3-2). Il dépend à la fois de la température et de r-1 (rappelons que cette discussion ne concerne que le cas où r est proche de l'unité). L'absence de plateau, lorsque r est égal à 1,10 , signifie simplement que, pour cette valeur de la température réduite, on se trouve dans une situation où le moment effectif est pratiquement nul. Les courbes de la figure III-17 tracées pour une température trois fois plus élevée, indiquent un élargissement de la zone de basculement des spins. Elles montrent aussi une extension importante du domaine initial de croissance linéaire de l'aimantation, au point que le plateau intermédiaire disparaît presque complètement, et que son niveau est assez difficile à déterminer. Nous notons toutefois sa disparition complète lorsque le rapport r vaut 1,30. Nous déduisons de ceci que, dans les conditions précédentes, le moment effectif par paire s'annule lorsque r dépasse l'unité d'une valeur pratiquement égale à la température réduite. Cette relation peut être obtenue directement à partir de l'expression (III-35). Elle est de toute façon en accord avec l'idée qu'en présence d'un champ magnétique, un moment classique présente un écart moyen à l'alignement parfait, $(S-\overline{S^z})$, proportionnel à la température. Si nous revenons aux courbes de l'encart de la figure III-16, nous voyons que la susceptibilité initiale est pratiquement proportionnelle au carré de la quantité (r-1,10), ce qui confirme l'idée que l'on peut, à basse température, assimiler la chaîne à une assemblée de blocs rigides et indépendants, de longueur ξ (longueur de corrélation). Si nous nous intéressons plus précisément au cas d'exacte compensation (r=1), nous observons (fig.III-18) que le plateau se trouve à un niveau $\mathcal{M}_p$ qui décroît linéaire-

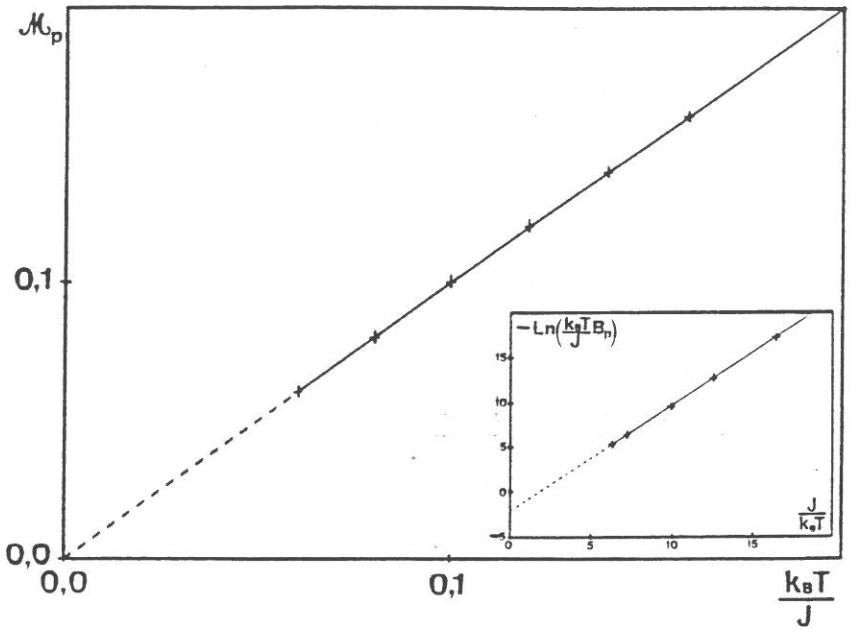


Fig.III-18 : Variation thermique de la hauteur du plateau $\mathcal{M}_p$ de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z, en fonction du rapport k_BT/J, à la compensation ($J>0$, $g=2$, $r=1$, $d=3$) ; encart : variation de $-Ln(k_BTB_p/J)$ en fonction de J/k_BT (B_p est la valeur du champ réduit correspondant au début du plateau).

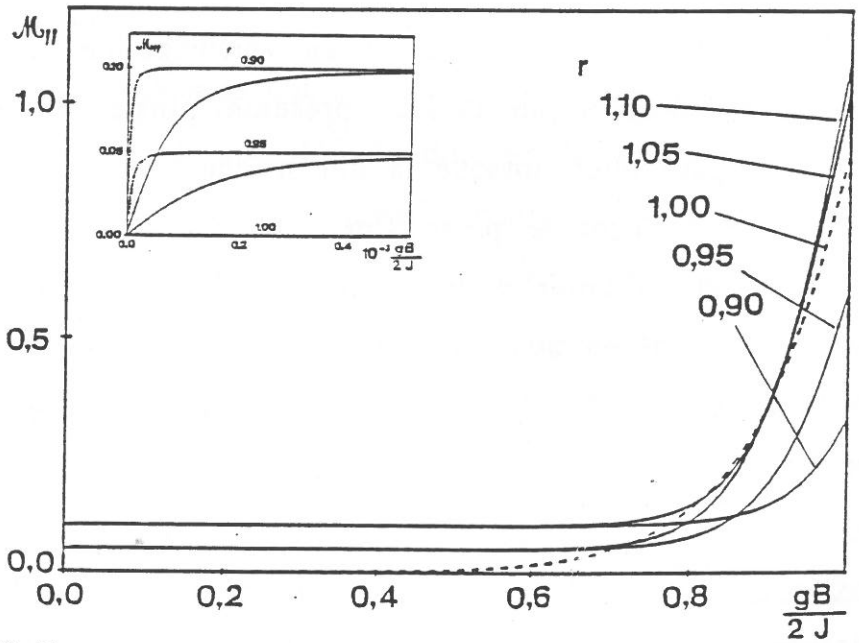


Fig.III-19 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z, en fonction du champ réduit gB/2J, pour diverses valeurs de r au voisinage de la compensation ($J>0$, $k_BT/J=0,1$, $g=2$, $d=1$) ; encart : détail du comportement lorsque gB/2J est très faible ; les courbes correspondant à r égal à 0,90 et 1,10 sont confondues (de même pour r égal 0,95 et 1,05).

ment avec la température, et qu'il est atteint pour des valeurs du champ B_p qui décroissent en $\beta.\exp(-\beta J)$. On retrouve ainsi la loi de variation thermique en $\beta^{-2}.\exp(\beta J)$ de la susceptibilité mais, et c'est un point important, cette loi n'est observable que dans un domaine de champ de plus en plus restreint lorsque la température s'abaisse.

La situation est un peu moins complexe lorsque les spins classiques sont astreints à s'orienter suivant la direction du couplage z-z (d=1). Comme nous l'avons déjà indiqué pour r=1, nous sommes très proches d'un comportement purement antiferromagnétique. Pour r légèrement différent de 1, la variation thermique de l'aimantation en fonction du champ interne (fig.III-19) présente un plateau dont l'ordonnée est proportionnelle à $|r-1|$. Ce plateau est bordé à sa droite par l'amorce du basculement des spins, et à sa gauche par un domaine extrêmement étroit de croissance à peu près linéaire de l'aimantation (son extension décroît exponentiellement avec la température à l'approche du zéro absolu – encart de la figure III-19).

L'ensemble de ces résultats montre qu'au voisinage de la compensation la chaîne ferrimagnétique (S,1/2) présente plusieurs comportements originaux, en particulier, lorsque la dimensionnalité du spin classique est supérieure à 1. Tout se passe alors, dans le domaine des très basses températures, et du point de vue de la variation de l'aimantation avec le champ, comme si on avait affaire à une chaîne ferromagnétique constituée de moments dont l'amplitude dépend de la température et peut s'annuler pour une certaine valeur de celle-ci.

III-3-4. Cas des chaînes régulières à couplage alterné

Dans ce type de chaîne, l'hamiltonien prend encore la forme (I-1) où $H_i^{éch.}$ peut s'écrire:

$$H_i^{éch.} = J((1+\alpha)\mathbf{S}_i + (1-\alpha)\mathbf{S}_{i+1})\mathbf{s}_i \quad . \qquad \text{(III-43)}$$

Le paramètre α est une mesure du déséquilibre entre les interactions qui couplent chaque spin avec ses deux premiers voisins. En raison des propriétés de symétrie de l'hamiltonien, nous pouvons considérer uniquement les valeurs positives de α sans restreindre la généralité de la discussion (si α est nul, nous retrouvons le cas de la chaîne régulière). L'expression générale (III-29) de la susceptibilité parallèle prend alors la forme :

$$\chi_{//} = \beta \left(\frac{g}{2}\right)^2 \frac{r^2(2R_1R_2 + T(P-Q)) + 2rP(R_1+R_2) + P(P+Q)}{P(P-Q)} \quad . \qquad \text{(III-44)}$$

Il existe pour α trois possibilités qui conduisent à des comportements très différents. Si α est inférieur à 1, l'arrangement magnétique au zéro absolu est caractérisé par des moments pointant tous dans le même sens ($J<0$), ou alternativement dans des sens opposés ($J>0$). Si α est plus grand que 1, l'échange est alternativement ferromagnétique et antiferromagnétique. Au zéro absolu, les moments s'organisent en paires parallèles orientées dans des sens qui alternent. Enfin, dans le cas limite $\alpha=1$, nous avons affaire à un ensemble de dimères indépendants.

Les comportements à basse température sont étudiés dans l'annexe 16. Il ressort de cette étude que, pour $\alpha<1$, ces comportements (ainsi que ceux de l'aimantation parallèle) sont assez voisins de ceux qui prévalent dans le cas de la chaîne régulière. Nous notons toutefois que la longueur de corrélation ξ diverge comme $\exp((1-\alpha)\beta|J|)$, c'est-à-dire qu'elle est conditionnée par la plus faible des deux interactions d'échange, en accord avec ce qui se passe dans le cas limite de la chaîne de dimères indépendants. Si tous les couplages sont ferromagnétiques ($J<0$), le terme dominant de la susceptibilité est de la forme :

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} A\left(\frac{g}{2}\right)^2\left(r-\frac{J}{|J|}\right)^2 \beta \exp(\ (1-\alpha)\beta|J|\ )\ , \qquad \text{(III-45)}$$

où A est un coefficient qui dépend, entre autres choses, de la dimensionnalité d du spin classique. Le produit $\chi_{//}T$ diverge au zéro absolu. S'ils sont tous antiferromagnétiques (J>0), l'expression (III-45) reste valable et le comportement à basse température est analogue, sauf pour la valeur r=1 (compensation) qui constitue un cas critique (fig.III-20 et III-21). Dans ce dernier cas, le comportement du nouveau terme dominant dépend de d : pour d=1, le produit $\chi_{//}T$ décroît exponentiellement avec la température et s'annule au zéro absolu (A16-17). Pour d>1, il diverge (A16-18).

Lorsque α est supérieur à 1, nous prévoyons un comportement globalement antiferromagnétique, quel que soit le signe de J. De fait, le produit $\chi_{//}T$ tend vers 0 au zéro absolu. Si J est positif, chaque spin est couplé avec ses deux voisins par une interaction ferromagnétique et une interaction antiferromagnétique, la deuxième étant plus forte que la première. Pour d=1, et si r est différent de 1, le comportement à basse température est dominé par le terme :

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} \left(\frac{g}{2}\right)^2 (r-1)^2\, \beta \exp(\ (1-\alpha)\beta J\ )\ ,\quad d=1\ , \qquad \text{(III-46)}$$

Le produit $\chi_{//}T$ tend vers 0 au zéro absolu (fig.III-22). Si r vaut 1, un autre terme joue le rôle dominant à basse température ; il traduit une décroissance encore plus rapide, en $\exp((\alpha+1)\beta J)$, de la susceptibilité (fig.III-23).

Pour d>1, la susceptibilité s'annule linéairement en T :

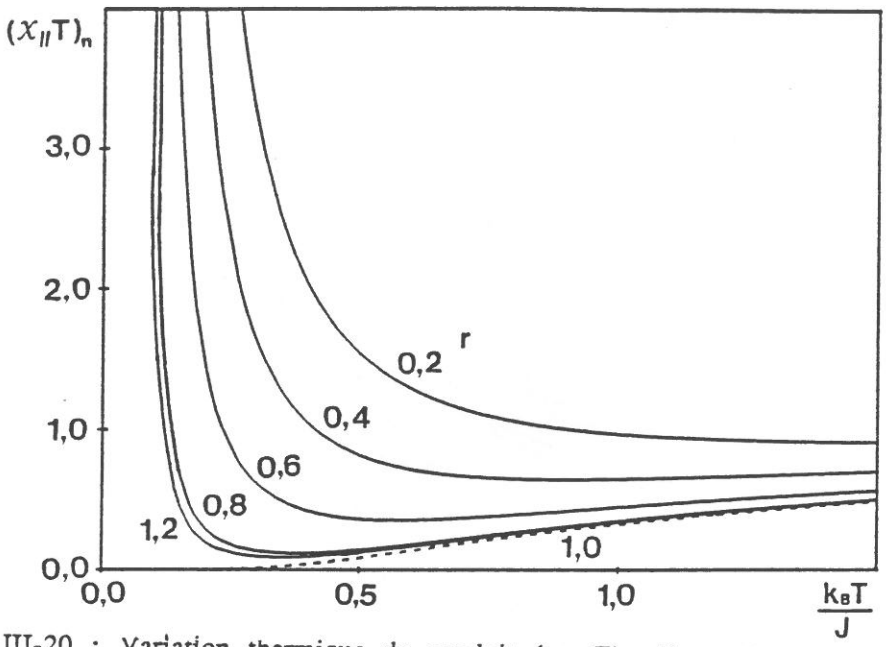


Fig.III-20 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et un échange alterné, pour diverses valeurs de r (J> 0, g=2, d=1, α=0,5).

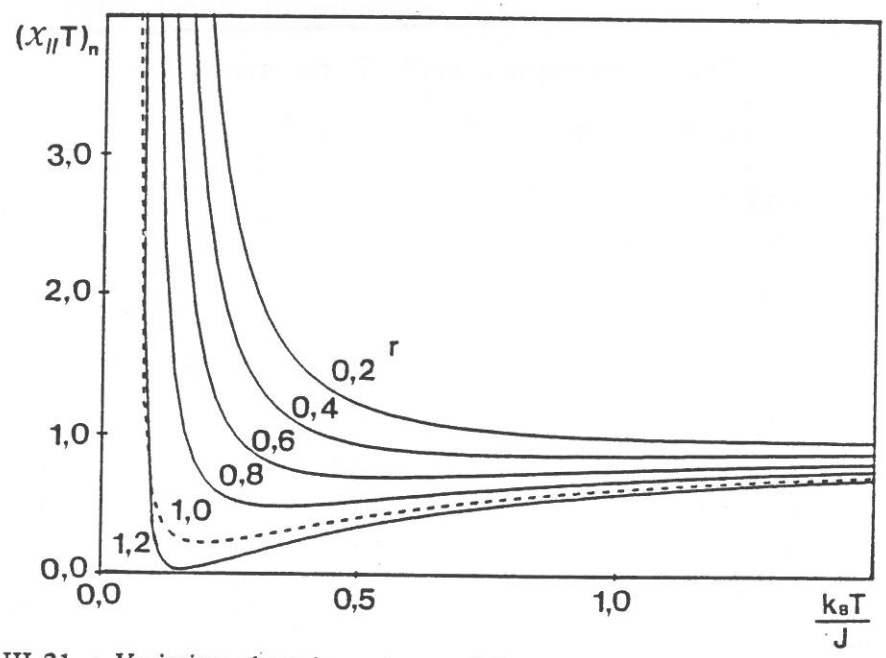


Fig.III-21 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et un échange alterné, pour diverses valeurs de r (J> 0, g=2, d=3, α=0,5).

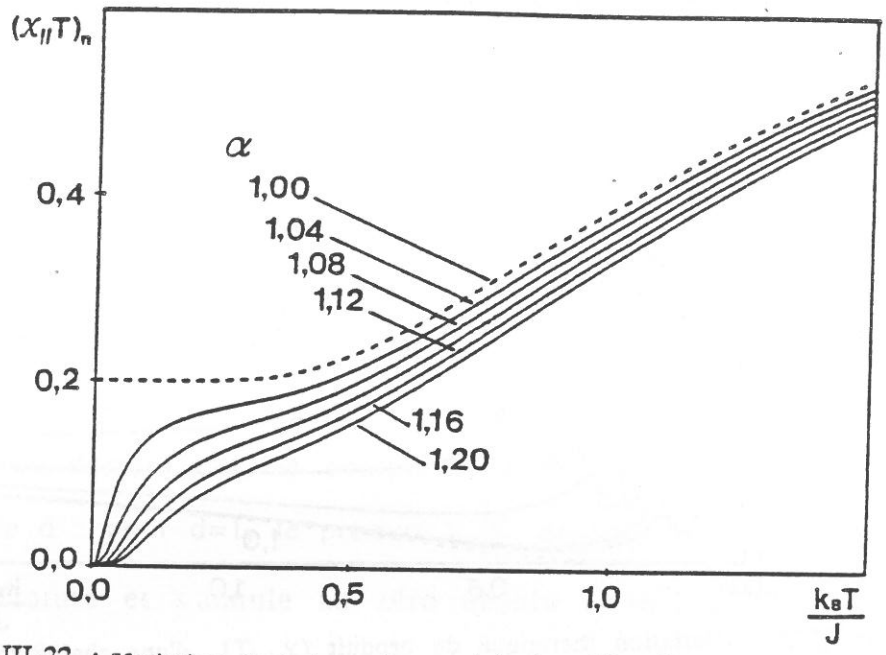


Fig.III-22 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et un échange alterné, pour diverses valeurs de α (J> 0, g=2, d=1, r=0,5).

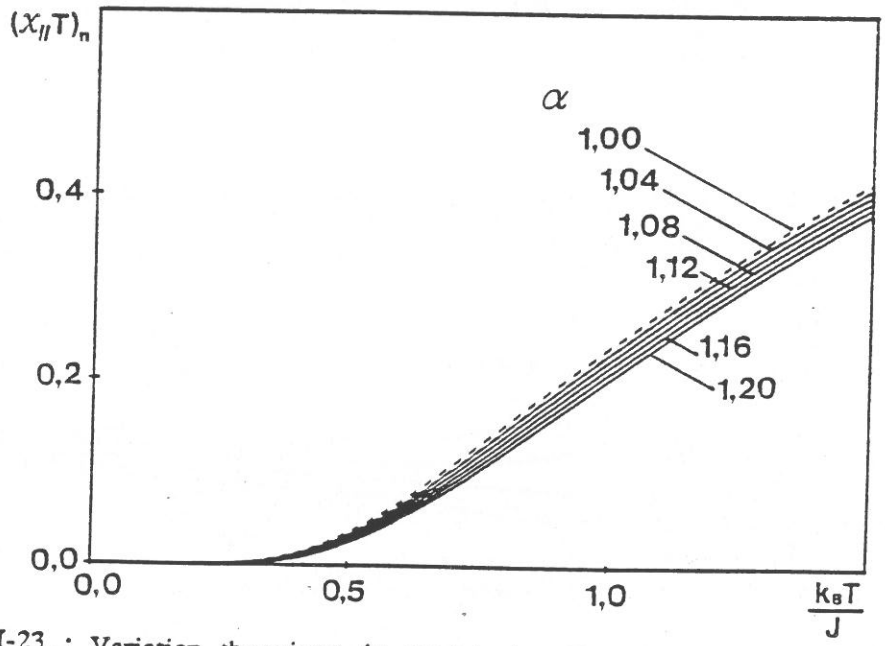


Fig.III-23 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et un échange alterné, pour diverses valeurs de α, à la compensation (J> 0, g=2, d=1, r=1).

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} \left(\frac{g}{2}\right)^2 \frac{r^2(d-1)}{2(\alpha J)^2} k_B T \quad , \quad d>1 \quad , \qquad \text{(III-47)}$$

suivant une loi qui ne fait intervenir que les moments classiques. Ce fait surprenant s'explique de la façon suivante : au zéro absolu, comme nous l'avons indiqué, le moment total de la chaîne est nul. Lorsque la température s'élève, les spins classiques dont les états constituent un continuum, s'écartent plus aisément que les spins quantiques de leur position stable. L'application d'un champ va accentuer cet écart pour une moitié d'entre eux, et la réduire pour l'autre moitié, tandis qu'elle est à peu près sans effet sur les moments quantiques. Ainsi, au voisinage du zéro absolu, seuls les moments classiques sont susceptibles de répondre à la sollicitation du champ, et avec d'autant plus de facilité que leur dimensionnalité s'écarte plus de 1 (densité plus riche du continuum d'états). On justifie de cette façon, la présence du facteur d-1, celle du facteur r^2, et le comportement linéaire en T dans l'expression (III-47).

Si J est négatif, l'interaction d'échange la plus forte est de nature ferromagnétique, ce qui modifie légèrement la discussion précédente. En particulier, pour d=1, il suffit de remplacer dans l'expression (III-46), les quantité $(r-1)^2$ et $(1-\alpha)\beta J$ par $(r+1)^2$ et $(1+\alpha)\beta J$ respectivement : nous sommes passés en quelque sorte d'une chaîne "ferromagnétique" de dimères antiferromagnétiques à une chaîne "antiferromagnétique" de dimères ferromagnétiques (fig.III-24).

Lorsque d est supérieur à 1, les modifications sont analogues ; seuls les moments classiques jouent un rôle à basse température, pour les mêmes raisons que précédemment (fig.III-25). Il n'y a donc pas de comportement original à prévoir pour l'aimantation parallèle.

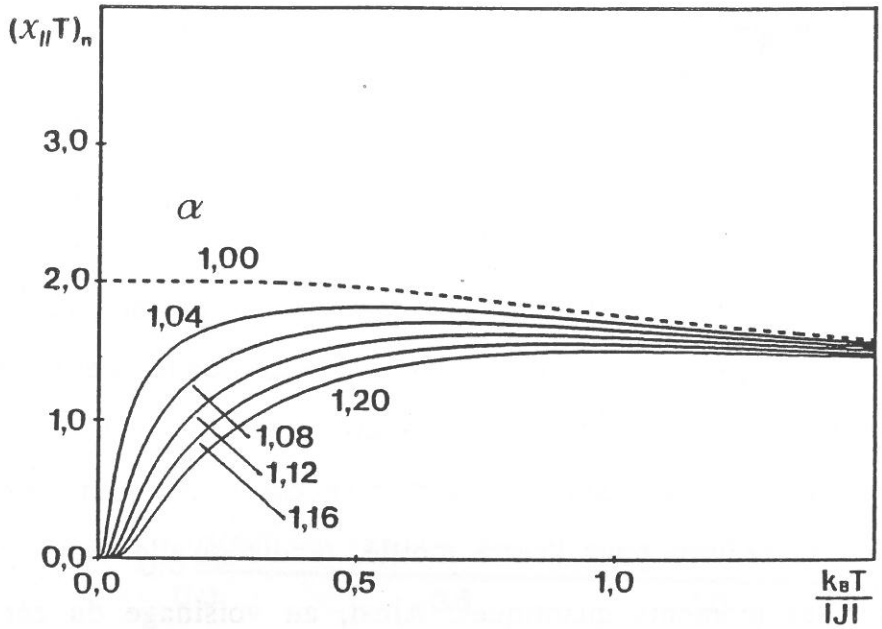


Fig.III-24 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et un échange alterné, pour diverses valeurs de α (J<0, g=2, d=1, r=1).

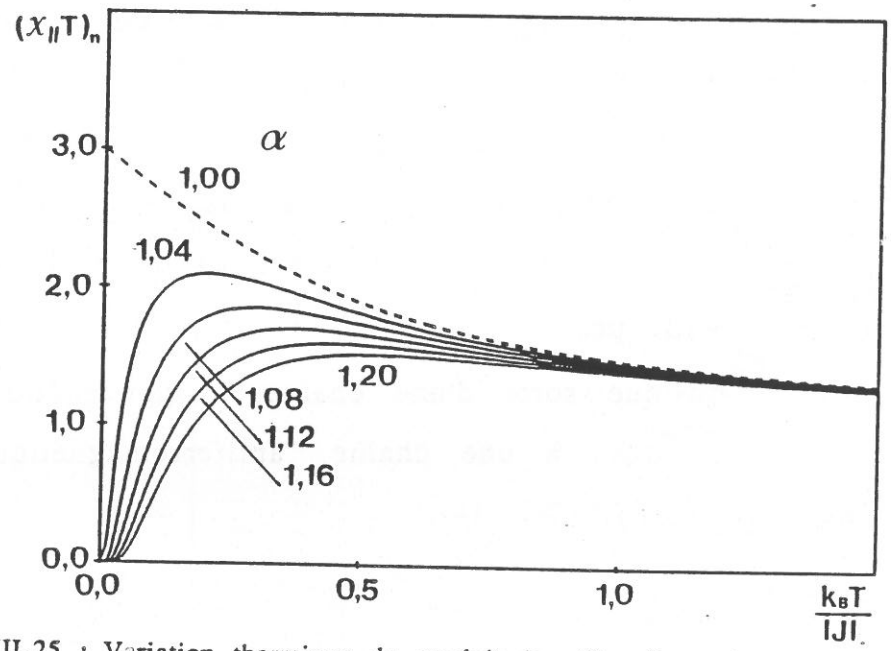


Fig.III-25 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et un échange alterné, pour diverses valeurs de α (J<0, g=2, d=3, r=1).

III-3-5. Etude de la susceptibilité perpendiculaire

L'expression générale (III-31) de la susceptibilité perpendiculaire prend ici la forme :

$$\chi_\perp = \beta(M_c^2 X_\perp^c + M_q^2 X_\perp^q) \quad , \qquad \text{(III-48)}$$

où M_c et M_q sont les amplitudes des moments associés aux spins classiques et quantiques. $X_\perp^c$ et $X_\perp^q$ sont des fonctions sans dimension qui expriment l'essentiel dans la variation thermique des contributions correspondantes à la susceptibilité perpendiculaire. $X_\perp^c$ est naturellement nulle pour d=1 (III-30) ; dans les autres cas :

$$X_\perp^c = \frac{1}{d-1}\left(1 - \frac{T}{P}\right) \quad , \quad d>1 \quad , \qquad \text{(III-49)}$$

où P et T sont donnés par les relations (A15-2 et 4). D'autre part :

$$X_\perp^q = \frac{U}{P^2} \quad , \qquad \text{(III-50)}$$

où U est une intégrale examinée en détail dans l'annexe 15 (A15-28). Les expressions (A15-2, 4 et 28) font apparaître que P, T et U ne dépendent que de la valeur absolue de J. Ce fait est normal puisque, s'agissant de la susceptibilité perpendiculaire, seule compte l'amplitude du champ d'échange (indépendante du signe de l'interaction d'échange) qui s'exerce sur chaque spin. Les variations de $\chi_\perp^c/M_c^2$ et $\chi_\perp^q/M_q^2$ sont illustrées par les courbes de la figure III-26. Lorsque T tend vers 0, toutes ces grandeurs (à l'exception naturellement de $\chi_\perp^c/M_c^2$ pour d=1) tendent vers 1/|J| :

$$\frac{\chi_\perp^c}{M_c^2} \underset{T\to 0}{\longrightarrow} \frac{1}{|J|}\left(1 + \frac{(d^2-1)(d+1)(d-9)}{64|J|d} k_B T\right) \quad , \qquad \text{(III-51)}$$

$$\frac{\chi_\perp^q}{M_q^2} \underset{T\to 0}{\longrightarrow} \frac{1}{|J|}\left(1 + \frac{d-1}{2|J|} k_B T\right) \quad . \qquad \text{(III-52)}$$

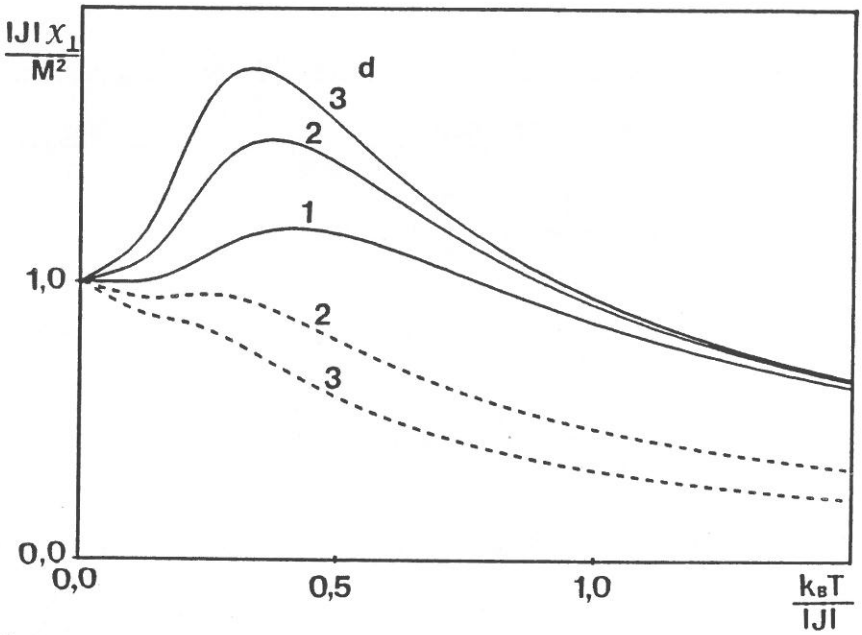


Fig.III-26 : Variation thermique de la susceptibilité perpendiculaire d'une chaîne (S,1/2) régulière (α=0) présentant un couplage z-z (tireté : contribution classique ; trait plein : contribution quantique ; M représente M_c ou M_q amplitude du moment associé au spin classique ou quantique).

Nous notons que, lorsque la température s'élève, la contribution des spins quantiques passe par un maximum avant de tendre vers 0. Ce comportement s'explique par l'affaiblissement rapide du champ d'échange auquels ils sont soumis : ce champ est en effet produit par les spins classiques voisins, dont les composantes suivant Oz s'écartent le plus facilement de leur valeur extrémale et sont le moins corrélées entre elles. C'est ainsi d'ailleurs que ce maximum est de plus en plus prononcé lorsque d augmente, c'est-à-dire lorsque la distribution des états en fonction de S^z forme un continuum plus dense. Cet aspect se reflète dans le fait que $\chi_\perp^q/M_q^2$ présente une variation thermique linéaire, à basse température, avec une pente proportionnelle à d-1.

La variation de $\chi_\perp^c/M_c^2$ ne présente pas le même phénomène. Tout au plus, une légère inflexion est-elle observée dans le même domaine de température. Cette absence de maximum est directement liée au fait que, les moments quantiques ne présentant pas un continuum d'états, le champ d'échange s'exerçant sur les spins classiques décroît moins rapidement avec la température.

Une étude analogue a été faite lorsque la chaîne présente une alternance dans les valeurs de l'interaction d'échange (chaînes alternées, annexe 16). Les expressions de $X_\perp^c$ et $X_\perp^q$ sont formellement conservées mais T, P et U prennent des formes nouvelles qui sont données dans cette annexe. Les paramètres J et α sont reliés aux interactions d'échange J_+ et J_- qui couplent chaque spin avec ses deux voisins par :

$$J_\pm = J(1 \pm \alpha) \quad . \qquad \text{(III-53)}$$

Ainsi si α est inférieur à 1, les deux interactions d'échange sont de même signe. Le champ d'échange, qui est proportionnel à $|J_+| + |J_-|$ aux basses températures, est indépendant de α dans ce domaine. De fait, les courbes

de la figure III-27 qui représentent les variations thermiques de $\chi_{\perp}^{c}/M_{c}^{2}$ et $\chi_{\perp}^{q}/M_{q}^{2}$ présentent beaucoup d'analogies avec celles de la figure III-26 tracée pour $\alpha=0$.

Si α est supérieur à 1, les deux interactions d'échange sont de signes opposés et :

$$|J_{+}| + |J_{-}| = 2\alpha|J| \quad . \qquad \text{(III-54)}$$

Chacune des contributions au champ d'échange s'exerçant sur chaque spin augmente avec α. Les courbes de la figure III-28 rappellent celles des figures III-26 et 27, mais, la limite des diverses grandeurs représentées est maintenant $1/\alpha|J|$ (au lieu de $1/|J|$), lorsque T tend vers 0.

III-4. Cas des chaînes aléatoires

Les expressions générales (III-28, 29 et 30) pour les susceptibilités parallèle et perpendiculaire permettent d'aborder une très grande variété de situations aléatoires. Dans ce paragraphe, nous considérons uniquement une distribution aléatoire des interactions d'échange. Les aspects mathématiques de cette étude sont présentés en détail dans l'annexe 17 où trois cas sont examinés avec plus de détails. Ces trois cas correspondent à des distributions particulières des paires $(J_i(1+\alpha_i), J_i(1-\alpha_i))$:

cas (a) : elles sont distribuées de façon totalement aléatoire ; leurs points représentatifs se répartissent dans les quatre quadrants du plan (J_+,J_-) (fig.II-13) ;

cas (b) : les deux termes de chaque paire ont le même signe : chacun des spins quantiques est couplé par deux interactions de même nature (ferromagnétique ou antiferromagnétique) avec ses voisins classiques ; les paires sont représentées par des points qui occupent les quadrants I et III du plan (J_+,J_-)).

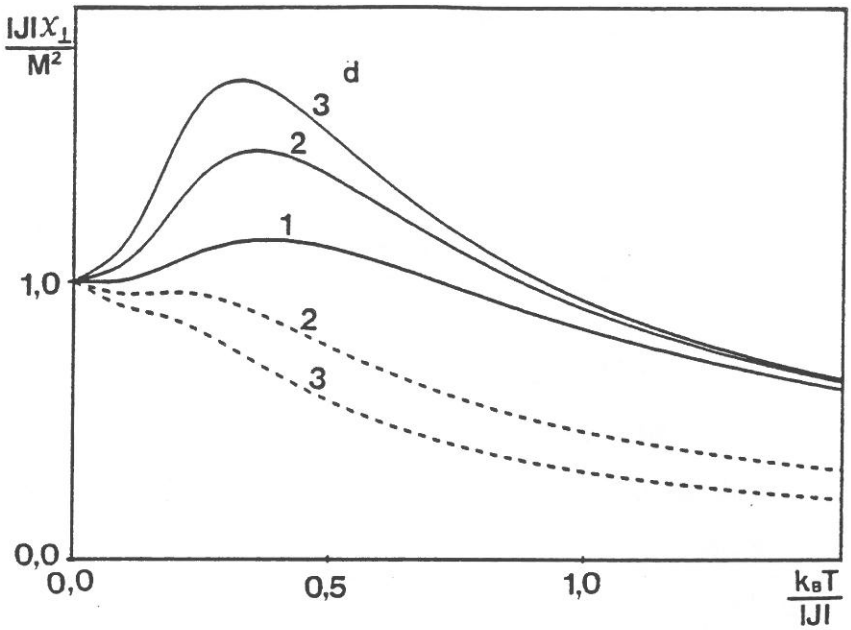


Fig.III-27 : Variation thermique de la susceptibilité perpendiculaire d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et un échange alterné (α=0,5 ; tireté : contribution classique ; trait plein : contribution quantique ; M représente M_c ou M_q amplitude du moment associé au spin classique ou quantique).

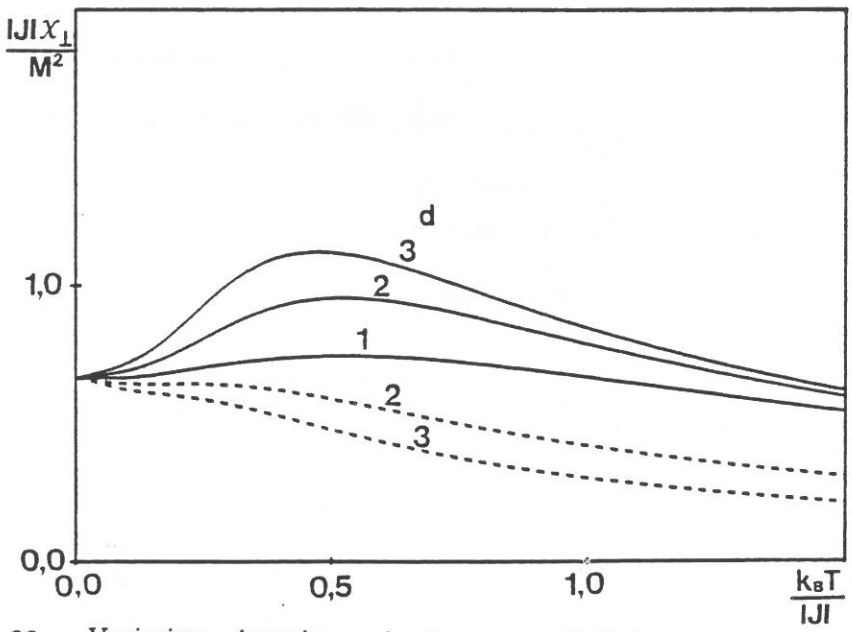


Fig.III-28 : Variation thermique de la susceptibilité perpendiculaire d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et un échange alterné (α=1,5 ; tireté : contribution classique ; trait plein : contribution quantique ; M représente M_c ou M_q amplitude du moment associé au spin classique ou quantique).

cas (c) : toutes les interactions sont de même nature : les points représentatifs se situent tous, soit dans le quadrant I, soit dans le quadrant III ; nous ne discuterons que les situations relatives à l'occupation du quadrant I, les situations relatives à celle du quadrant III conduisant à des comportements qui se différencient peu de celui d'une chaîne ferromagnétique.

Pour chacun de ces cas de figure, nous examinerons successivement le comportement de la susceptibilité parallèle et celui de la susceptibilité perpendiculaire. Nous avons montré dans l'annexe 13 qu'il n'est pas possible, dans ce type de chaîne, d'obtenir une expression analytique de l'aimantation ; cette impossibilité sera discutée ultérieurement d'un point de vue beaucoup plus général (§IV-4).

III-4-1. <u>Etude de la susceptibilité parallèle</u>

L'expression générale (III-29) de la susceptibilité parallèle s'écrit :

$$\chi_{//} = \beta \left(\frac{g}{2}\right)^2 \frac{r^2(2\overline{n_1}\,\overline{n_2} + \overline{t}\,(1-\overline{m})) + 2r(\overline{n_1} + \overline{n_2}) + 1 + \overline{m}}{1 - \overline{m}} \quad , \qquad \text{(III-55)}$$

où les barres symbolisant les valeurs moyennes n'affectent que les grandeurs $\overline{n_1}$, $\overline{n_2}$, $\overline{t}$ et $\overline{m}$ qui seules dépendent des interactions d'échange. Ces grandeurs sont calculées dans l'annexe 17 où leur comportement, au voisinage du zéro absolu, est analysé en détail. Nous reprenons les appellations p_I, p_{II}, p_{III} et p_{IV} (§II-3-3) pour désigner les probabilités pour qu'une paire d'interaction (J_+,J_-) soit représentée par un point du quadrant I, II, III ou IV.

Dans le cas (a) où les interactions d'échange qui couplent un spin avec ses deux voisins ont des signes quelconques et non corrélés, le com-

portement de la susceptibilité $\chi_{//}$ est décrit par :

$$\chi_{//} = \beta \left(\frac{g}{2}\right)^2 \left(\frac{r^2 ((p_I - p_{III})^2 - (p_{II} - p_{IV})^2) + 2r\varepsilon(p_I - p_{III}) + p_I + p_{III}}{p_{II} + p_{IV}} + r^2 \right), \quad \text{(III-56)}$$

où ε représente le signe de la quantité ($J_+ + J_-$). Il s'agit donc d'une loi en 1/T (sans rapport avec un paramagnétisme de moments indépendants) dont le coefficient dépend de la répartition des paires (J_+, J_-). Ce coefficient est d'autant plus grand que, comme on pouvait s'y attendre, les paires évitent les régions II et IV, c'est-à-dire que chaque spin quantique tend à être couplé de façon identique à ses deux voisins classiques. L'examen de l'expression (III-56) montre que, si les régions II et IV sont également occupées, il n'existe aucune valeur de r qui annule ce coefficient (pas de phénomène de compensation). Ces comportements sont illustrés par les courbes des figures III-29 et 30 qui correspondent à des distributions homogènes sur des surfaces carrées, symétriques par rapport à la première bissectrice du plan (J_+, J_-).

Le cas (b) peut être considéré comme un cas particulier de (a) obtenu en annulant p_{II} et p_{IV}. Dans ces conditions, l'expression (III-56) n'est plus utilisable parce que la fraction qu'elle comporte présente un dénominateur nul tandis que son numérateur conserve une valeur non nulle. Nous devons donc revenir à l'expression (III-55) ; nous observons que le dénominateur de la fraction tend vers zéro à basse température, tandis que son numérateur garde une valeur finie, sauf si r, le rapport des moments, prend la valeur critique :

$$r_c = \frac{1}{2p_I - 1} \quad . \qquad \text{(III-57)}$$

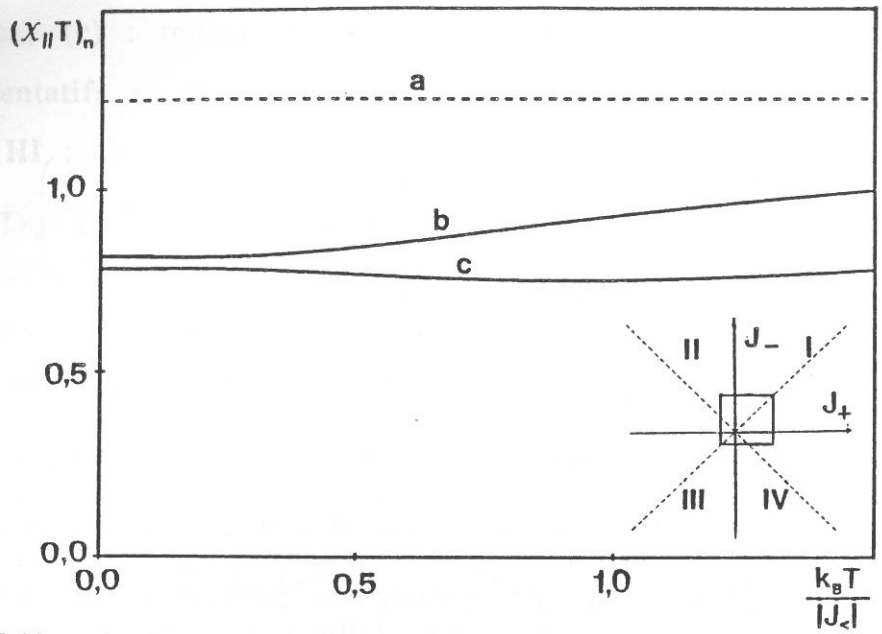


Fig.III-29 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z à caractère aléatoire ($J_< \leqslant J_- \leqslant J_>$, $J_< \leqslant J_+ \leqslant J_>$, $J_<$=-10K ; cas a : $J_>$=10 K ; cas b : $J_>$=20 K ; cas c : $J_>$=40 K ; g=2, d=1 , r=0,5).

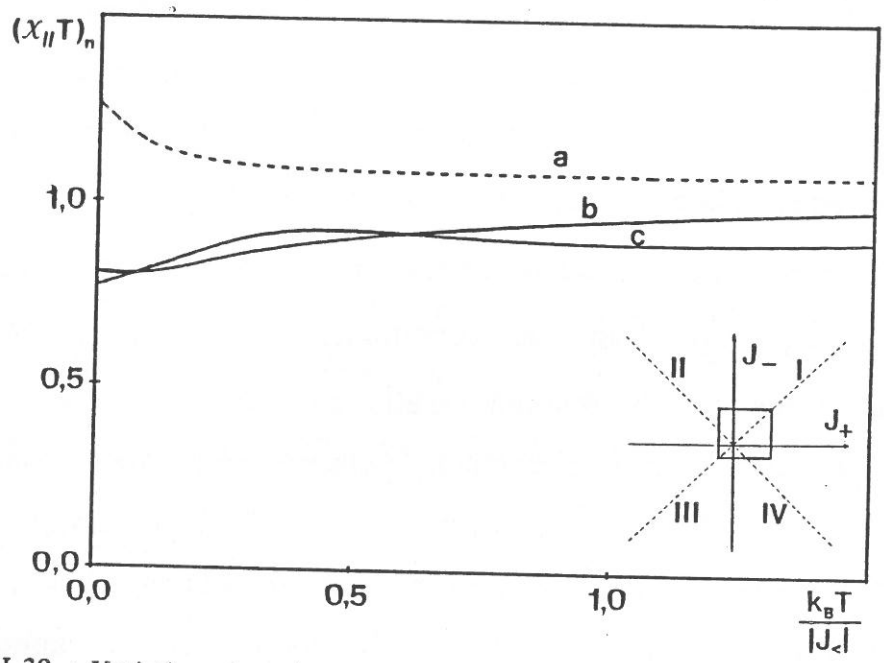


Fig.III-30 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z à caractère aléatoire ($J_< \leqslant J_- \leqslant J_>$, $J_< \leqslant J_+ \leqslant J_>$, $J_<$=-10K ; cas a : $J_>$=10 K ; cas b : $J_>$=20 K ; cas c : $J_>$=40 K ; g=2, d=3 , r=0,5).

Dans le cas général, le produit $\chi_{//}T$ diverge donc comme $(1-\overline{m})^{-1}$. La nature de cette divergence est conditionnée par la dimensionnalité de l'espace de définition des spins classiques, et par la structure exacte de la distribution des paires (J_+,J_-). Lorsque le rapport des moments est égal au rapport critique r_c (ce qui n'est possible que si $p_I > 1/2$, c'est-à-dire si les interactions sont majoritairement antiferromagnétiques), le produit $\chi_{//}T$ tend vers une constante lorsque d est égale à 1. Nous rencontrons ici un nouvel exemple de comportement dans lequel les mécanismes antagonistes (divergence de la longueur de corrélation ξ, annulation du moment effectif par paire) débouchent sur une loi de type Curie, malgré l'absence de moments libres. L'explication est la suivante : on admet qu'à basse température, en raison du couplage z-z et de la dimensionnalité 1 du spin classique, tous les moments sont orientés selon l'un des sens de l'axe Oz ; si l'on tient compte de la distribution aléatoire des interactions, on note que le carré moyen du moment magnétique porté par un bloc de longueur ξ augmente comme le nombre de cellules concernées (loi normale), c'est-à-dire proportionnellement à ξ ; il en va de même pour la constante de Curie associée, de sorte que la constante de Curie rapportée à une cellule élémentaire apparaît comme indépendante de ξ ; on rend compte ainsi de la limite finie du produit $\chi_{//}T$ aux basses températures.

Pour d supérieur à 1, l'alignement des spins classiques suivant l'axe Oz s'effectue plus progressivement (voir §III-3-2) ; le carré moyen du moment magnétique porté par un bloc de longueur ξ est proportionnel à $(\xi T)^2$, ce qui donne lieu à un produit $\chi_{//}T$, ramené à une cellule élémentaire, qui diverge suivant une loi en ξT^2, après être passé par un minimum. Ces divers comportements sont illustrés par les figures III-31 et III-32.

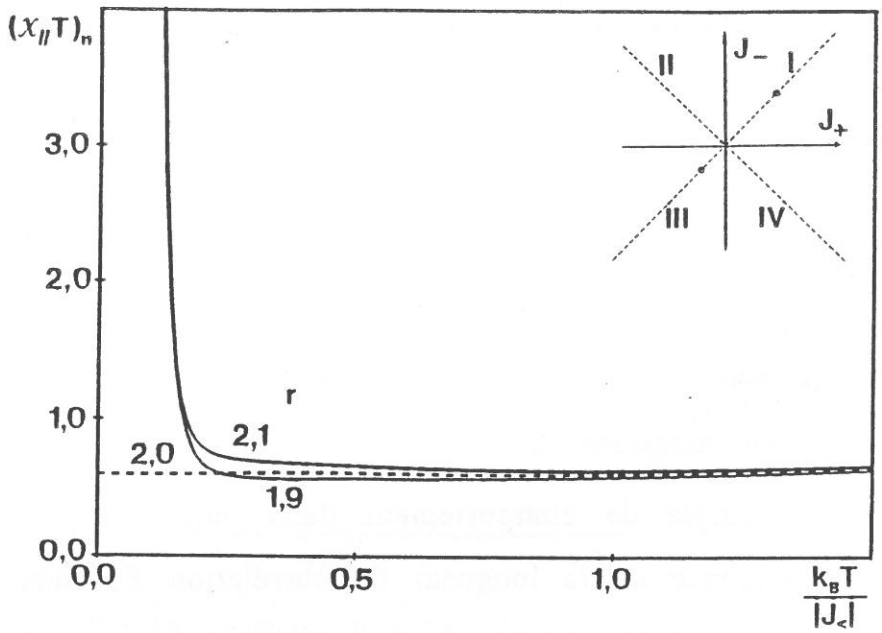


Fig.III-31 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z à caractère aléatoire, pour diverses valeurs de r (g=2, d=1, $J_+=J_-=-10$ K avec la probabilité 0,25 , $J_+=J_-=20$ K avec la probabilité 0,75).

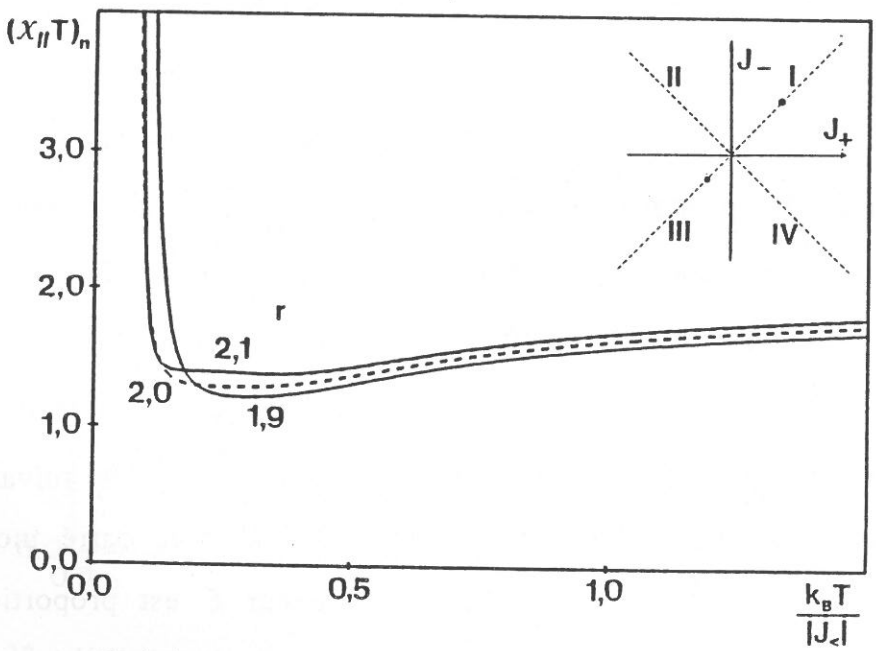


Fig.III-32 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z à caractère aléatoire, pour diverses valeurs de r (g=2, d=3, $J_+=J_-=-10$ K avec la probabilité 0,25 , $J_+=J_-=20$ K avec la probabilité 0,75).

Enfin, nous pouvons considérer le cas (c), relatif à la situation où toutes les interactions sont positives (antiferromagnétiques) : seule la région I est occupée. Cette situation conduit approximativement aux mêmes comportements que pour les chaînes régulières à couplage antiferromagnétique. Près du zéro absolu, on observe d'une façon générale une divergence du produit $\chi_{//}T$. Un comportement particulier a lieu pour la même valeur critique, 1, du rapport r des moments. Dans ces conditions, si l'on fait référence au cas (b), pour d égale à 1, le carré moyen du moment d'un bloc de longueur ξ n'augmente plus avec ce paramètre ; en conséquence, le produit $\chi_{//}T$ ramené à une cellule élémentaire tend vers 0, au lieu d'une constante finie, au zéro absolu. Pour d supérieure à 1, à la compensation, nous n'observons qu'un minimum dans la variation de ce produit, tandis que si r est légèrement supérieur à 1, nous voyons le minimum se creuser pour les mêmes raisons que celles qui ont été indiquées dans le paragraphe III-3-2. Les figures III-33 et III-34 illustrent ces comportements.

III-4-2. Etude de la susceptibilité perpendiculaire

Les expressions des contributions classique et quantique à la susceptibilité perpendiculaire se déduisent des expressions (III-30 et 31), en tenant compte que seules les interactions d'échange présentent une distribution aléatoire :

$$\chi_{\perp}^{c} = \frac{\beta G^2}{d-1}\left(1 - \overline{t}\right) \quad , \quad d>1 \quad , \qquad \text{(III-58)}$$

$$\chi_{\perp}^{q} = \beta \left(\frac{g}{2}\right)^2 \overline{\left(\frac{U}{P^2}\right)} \quad ; \qquad \text{(III-59)}$$

les expressions de $\overline{t}$ et $\overline{(U/P^2)}$ sont données dans l'annexe 17. Dans le cas

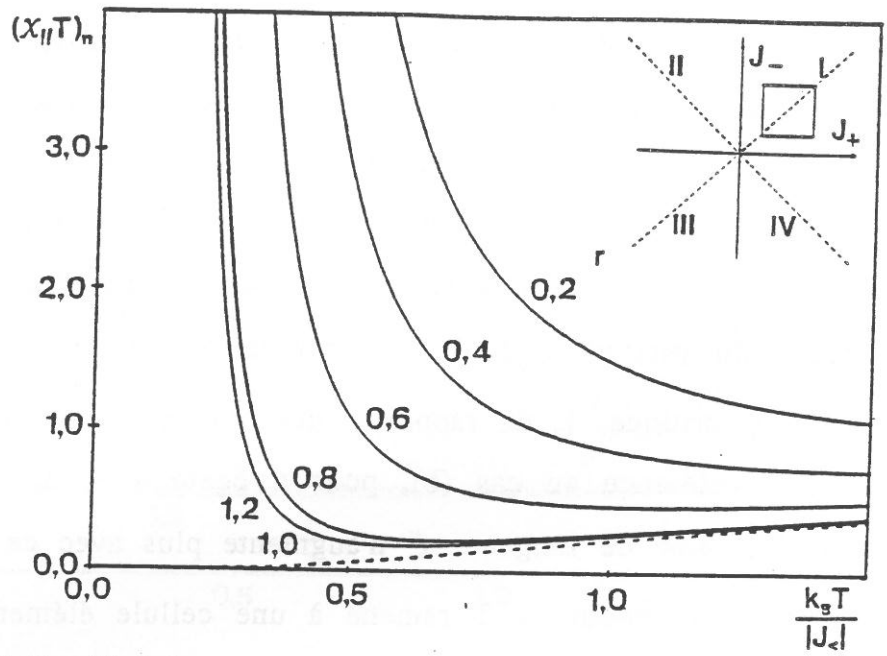


Fig.III-33 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z à caractère aléatoire pour diverses valeurs de r ($J_< \leqslant J_- \leqslant J_>$, $J_< \leqslant J_+ \leqslant J_>$, $J_<$ =10 K , $J_>$=20 K ; g=2, d=1).

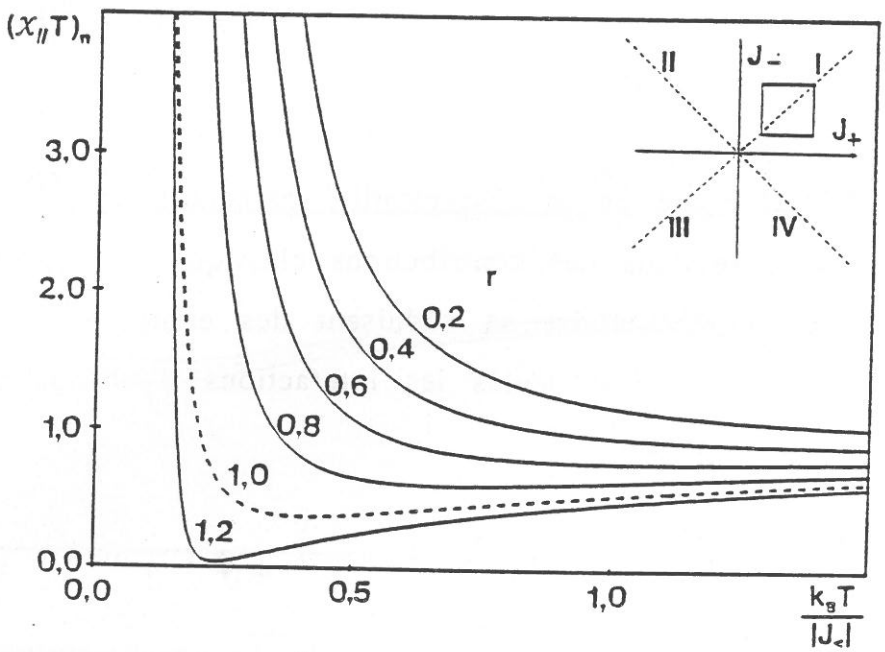


Fig.III-34 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z à caractère aléatoire pour diverses valeurs de r ($J_< \leqslant J_- \leqslant J_>$, $J_< \leqslant J_+ \leqslant J_>$, $J_<$ =10 K , $J_>$=20 K ; g=2, d=3).

général, cette intégrale ne peut pas être calculée de façon analytique, et nous donnons son développement sous la forme d'une série entière en β^{-1} dans chacun des cas simples envisagés dans le paragraphe précédent. Le point important est que, pour d égale à 2 ou à 3, les quantités $\chi_{\perp}^{c}/M_{c}^{2}$ et $\chi_{\perp}^{q}/M_{q}^{2}$ tendent vers la même limite au zéro absolu. Cette limite est reliée à la valeur moyenne de $(|J_{+}| + |J_{-}|)^{-1}$ où J_{+} et J_{-} sont les interactions d'échange qui couplent un spin quantique à ses deux voisins. Lorsque la distribution s'étend à une région du plan (J_{+},J_{-}), cette quantité ne diverge pas, que la distribution inclue ou non l'origine, à condition que celle-ci ait un poids nul. Nous observons, alors, des comportements très semblables à ceux qui sont observés dans le cas de la chaîne régulière ou de la chaîne alternée (figures III-35 à 37).

Des comportements originaux apparaissent lorsque J_{+} et J_{-} ont une probabilité non nulle de s'annuler simultanément (ce qui n'est pas le cas lorsque la distribution des points dans le plan (J_{+},J_{-}) est continue). Dans la pratique, cette situation se rencontre chaque fois que le sous-réseau des ions traités classiquement est partiellement lacunaire. On est alors en présence de chaînes segmentées en éléments de longueur finie mais aléatoire, séparés par des spins 1/2 non couplés. La contribution quantique à la susceptibilité perpendiculaire présente alors une divergence en T^{-1} qui se manifeste à température d'autant plus basse que la probabilité est plus faible d'avoir J_{+} et J_{-} simultanément nuls. Cette divergence traduit le comportement paramagnétique (au sens véritable de la loi de Curie) des moments quantiques isolés. D'autre part, chaque segment débute et se termine par un spin classique. Les plus courts d'entre eux se réduisent à des spins classiques isolés qui contribuent, également, à faire diverger, suivant une loi de Curie, la contribution classique à la suscep-

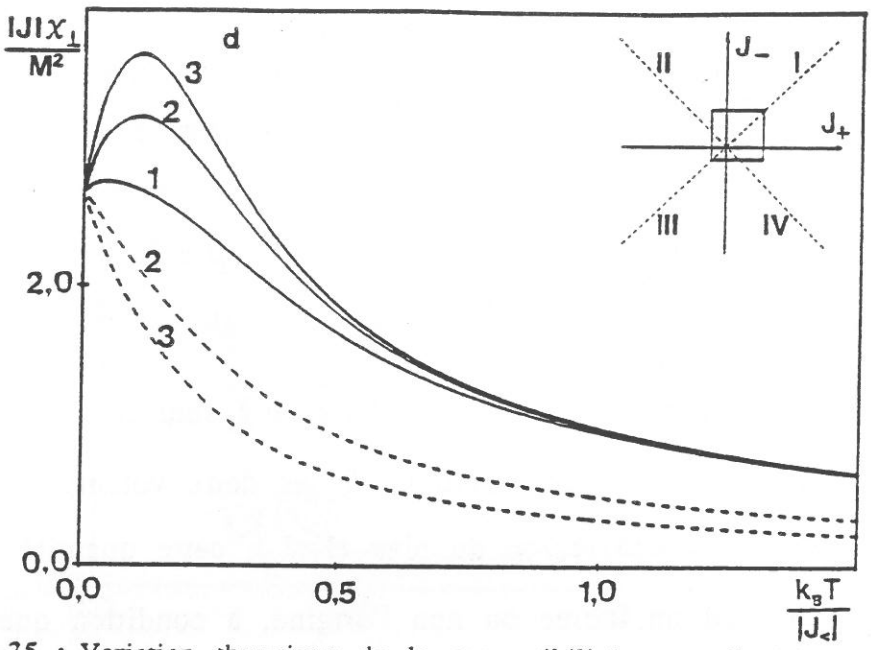


Fig.III-35 : Variation thermique de la susceptibilité perpendiculaire d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z à caractère aléatoire ($J_< \leqslant J_- \leqslant J_>$, $J_< \leqslant J_+ \leqslant J_>$, $J_<$=-10 K , $J_>$=10 K ; tireté : contribution classique ; trait plein : contribution quantique ; M représente M_c ou M_q amplitude du moment associé au spin classique ou quantique).

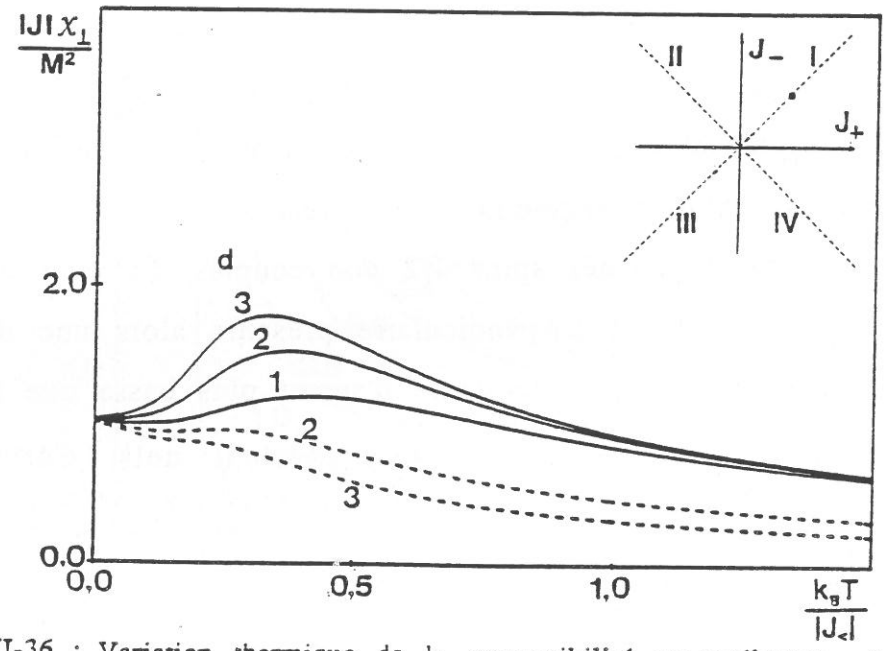


Fig.III-36 : Variation thermique de la susceptibilité perpendiculaire d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z à caractère aléatoire ($J_< \leqslant J_- \leqslant J_>$, $J_< \leqslant J_+ \leqslant J_>$, $J_<$=$J_>$=10 K ; tireté : contribution classique ; trait plein : contribution quantique ; M représente M_c ou M_q amplitude du moment associé au spin classique ou quantique).

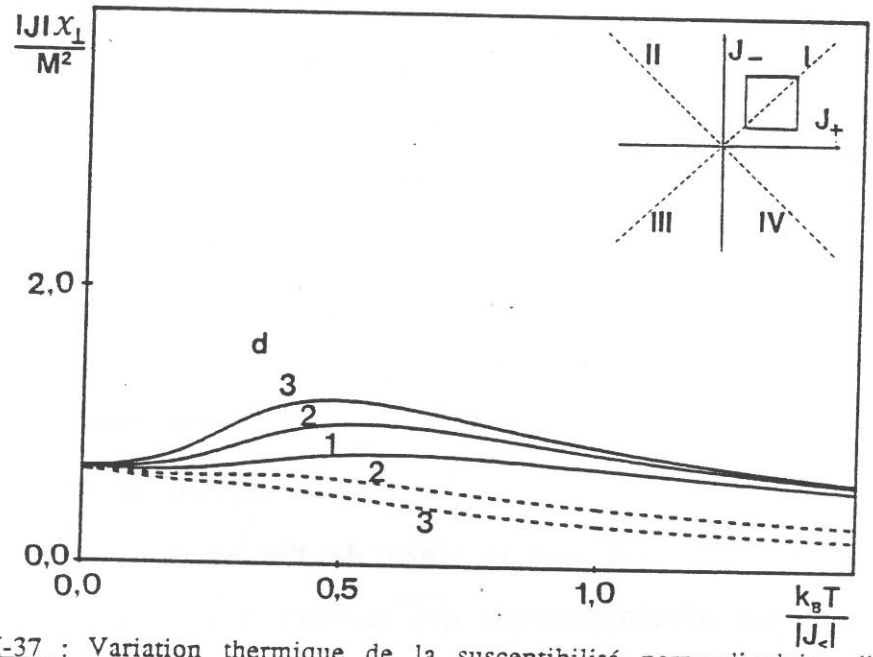


Fig.III-37 : Variation thermique de la susceptibilité perpendiculaire d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z à caractère aléatoire ($J_< \leqslant J_- \leqslant J_>$, $J_< \leqslant J_+ \leqslant J_>$, $J_<$=10 K , $J_>$=20 K ; tireté : contribution classique ; trait plein : contribution quantique ; M représente M_c ou M_q amplitude du moment associé au spin classique ou quantique).

tibilité perpendiculaire.

III-5. Influence de l'anisotropie magnétocristalline

L'existence d'interactions spin-spin susceptibles d'être traduites par un couplage de type z-z suppose un comportement très anisotrope d'une fraction au moins des spins de la chaîne (annexe 0). Dans de nombreux cas, cet aspect doit être complété en introduisant un terme d'énergie d'anisotropie locale qui fait jouer un rôle particulier à l'axe Oz (voir §I-3-3) ; soit en se limitant à l'ordre 2 :

$$H^{anis.} = k_z(s'^z)^2 \quad . \qquad \text{(III-60)}$$

Naturellement, s'agissant d'un spin 1/2, l'introduction de cet hamiltonien est sans effet sur les propriétés magnétiques.

A une température donnée, ce terme d'anisotropie contribue, selon le signe de k_z, à accroître ($k_z<0$), ou à réduire ($k_z>0$), la longueur de corrélation, et cela, quel que soit le signe de l'interaction d'échange. De toute façon, dans les développements qui suivent, nous nous bornerons à étudier les chaînes à couplages strictement antiferromagnétiques et, en vue de simplifier la discussion, nous ne considèrerons que des chaînes ne présentant pas de caractères aléatoires. Nous examinerons d'abord le cas où un spin s=1/2 alterne avec un spin s'>1/2 sur lequel porte le terme d'anisotropie (§III-5-1), puis nous traiterons la "limite classique" (en faisant tendre le nombre quantique s' vers l'infini, et sans introduire d'autres contraintes sur ce spin : d=3, §III-5-2). Nous considérerons pour finir (§III-5-3) les chaînes faisant alterner un spin s=1 (affecté par le terme d'anisotropie) et un spin classique soumis successivement aux conditions d=1, d=2 et d=3.

III-5-1. <u>Cas des chaînes (s',1/2), s'>1/2, avec anisotropie sur le spin quantique s'</u>

En présence d'un champ magnétique d'amplitude B, appliqué suivant la direction Oz, l'hamiltonien de la chaîne prend la forme (III-23) avec :

$$H_i^{\text{éch.}}(s'^z_i, s^z_i, s'^z_{i+1}) = J(s'^z_i + s'^z_{i+1})s^z_i \quad , \qquad \text{(III-61)}$$

$$H_i^{\text{mag.}} = -(gs^z_i + g's'^z_i)B \quad , \qquad \text{(III-62)}$$

et $H_i^{\text{anis.}}$ donné par (III-60). En utilisant la technique des matrices de transfert (annexe18), nous établissons aisément que la susceptibilité parallèle en champ nul, $\chi_{//}$, est donnée formellement par (III-11), avec ici :

$$S(0) = 2\sum_{M=-s'}^{+s'} \exp(2xM - KM^2) \quad , \qquad \text{(III-63)}$$

$$R(0) = 2\sum_{M=-s'}^{+s'} \exp(-KM^2) \quad , \qquad \text{(III-64)}$$

$$S''(0) = 2\left(\beta\frac{g}{2}\right)^2 \sum_{M=-s'}^{+s'} \left(\frac{r}{s'}M - 1\right)^2 \exp(2xM - KM^2) \quad , \qquad \text{(III-65)}$$

$$P''(0) = 2\left(\beta\frac{gr}{2s'}\right)^2 \left(\sum_{M=-s'}^{+s'} M^2 \exp(2xM - KM^2) \sum_{M'=-s'}^{+s'} \exp(2xM' - KM'^2)\right.$$

$$-\left(\sum_{M=-s'}^{+s'} M \exp(2xM - KM^2)\right)^2$$

$$\left. - \sum_{M=-s'}^{+s'} M^2 \exp(-KM^2) \sum_{M=-s'}^{+s'} \exp(-KM'^2)\right) \quad , \qquad \text{(III-66)}$$

où x et y sont donnés par (III-4) et :

$$K = \beta k_z \quad . \qquad \text{(III-67)}$$

Dans l'expression de y, g représente le facteur de Landé (supposé isotrope) du spin 1/2 et r le rapport entre les moments magnétiques portés par le spin s' et le spin 1/2 (III-5). L'étude détaillée des divers cas de figure possibles, et particulièrement au voisinage du zéro absolu, est faite dans l'annexe 18. L'aspect le plus intéressant concerne la façon dont l'anisotropie intervient dans les phénomènes de compensation. Nous avons vu (§III-2 et fig.III-7) qu'en l'absence d'anisotropie le rapport de compensation r_c (qui assure la nullité du moment résultant au zéro absolu) est égal à 1. Lorsque cette valeur est respectée, le produit $\chi_{//}T$ tend vers 0 au zéro absolu si s' vaut 1 ou 3/2 ; il tend vers une constante si s' vaut 2 et il diverge pour les valeurs supérieures. Ces comportements sont plus ou moins fortement modifiés selon le signe et l'importance de k_z par rapport à J.

En posant :

$$u = \frac{k_z}{J} \quad , \qquad \text{(III-68)}$$

nous notons que ce sont les valeurs négatives de u qui favorisent l'alignement des spins suivant la direction de l'axe Oz. Ainsi, u très fortement négatif tend à conférer au spin s' un comportement analogue à celui d'un spin 1/2, affecté d'un facteur de Landé majoré dans le rapport 2s' (§I-3-3). Si u est très fortement positif, il en va différemment selon que s' est entier ou demi-entier. Si s' est entier, l'anisotropie favorise l'état de projection s'=0, de sorte que, à basse température, la chaîne tend à se comporter comme un ensemble de spins 1/2 sans interactions : le produit $\chi_{//}T$ tend vers une constante. Si s' est demi-entier, tout se passe, près du zéro absolu, comme si nous avions affaire à deux spins 1/2 dans

chaque cellule ; le tenseur de Landé du spin s' devient anisotrope, mais cet aspect est sans importance dans la mesure où on ne s'intéresse qu'à la susceptibilité parallèle : il suffit de conserver la valeur g' (§I-3-3). Nous concevons dans ces conditions que la valeur du rapport des moments qui assure la compensation dépend en général de l'anisotropie par l'intermédiaire de u.

Pour une chaîne (1,1/2), lorsque l'anisotropie favorise suffisamment le plan de base ($u > 1$), tous les spins s' présentent une composante nulle suivant l'axe Oz ; ils n'exercent aucun champ moléculaire sur les spins 1/2, qui, de ce fait, présentent indifféremment une composante -1/2 ou 1/2 suivant cet axe ; le niveau fondamental de la chaîne de N cellules est dégénéré 2^N fois. A l'approche du zéro absolu, la susceptibilité se comporte donc comme celle d'un paramagnétique, quelle que soit la valeur du rapport r. Pour $u<1$, l'anisotropie favorise suffisamment l'axe Oz pour que le doublet fondamental corresponde à une véritable structure ferrimagnétique ($s'^z = \pm 1$). La valeur du rapport de compensation est alors 1. Si r diffère de l'unité, le produit $\chi_{//}T$ diverge au zéro absolu ; si les deux types de moments ont la même amplitude, le produit $\chi_{//}T$ tend vers 0, de manière analogue à ce qui se passe dans la chaîne antiferromagnétique de spins 1/2 (fig.III-38).

Pour les chaînes (3/2, 1/2), si u est supérieur à 1/2, le niveau fondamental est doublement dégénéré (les composantes s'^z sont toutes égales soit à -1/2, soit à +1/2). La compensation est obtenue pour r=3, mais pour cette valeur de r, le produit $\chi_{//}T$ ne tend vers 0 au zéro absolu que si u est supérieur à 5/8 (fig.III-39). L'apparition de cette nouvelle valeur critique correspond à une compétition très subtile entre la réduction, à basse température, du moment effectif porté par chaque cellule, et l'accroissement de la longueur de corrélation. Chacun de ces deux com-

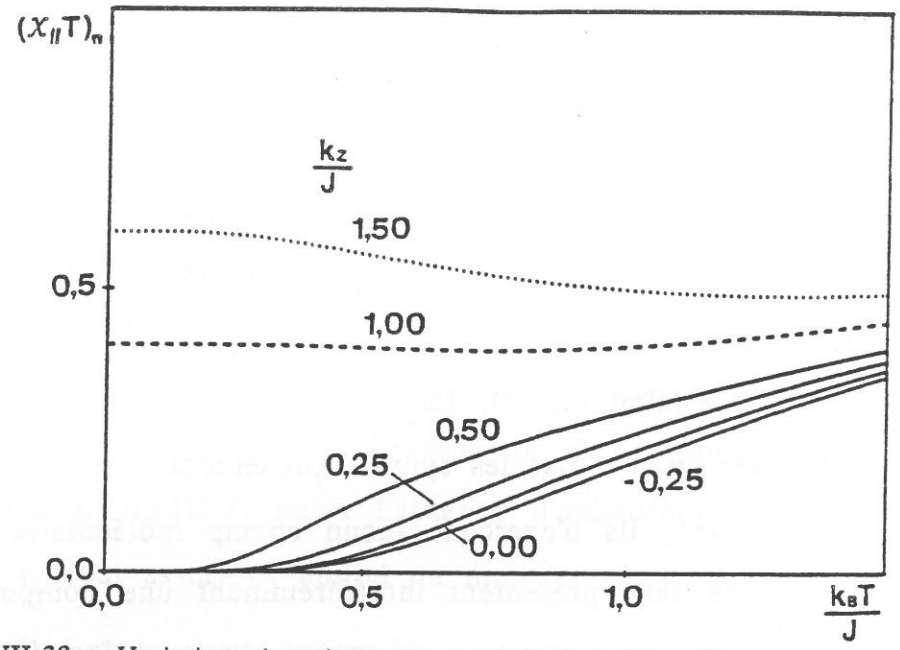


Fig.III-38 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (1,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 1, favorisant l'état M'=1 (J>0, g=2, r=1).

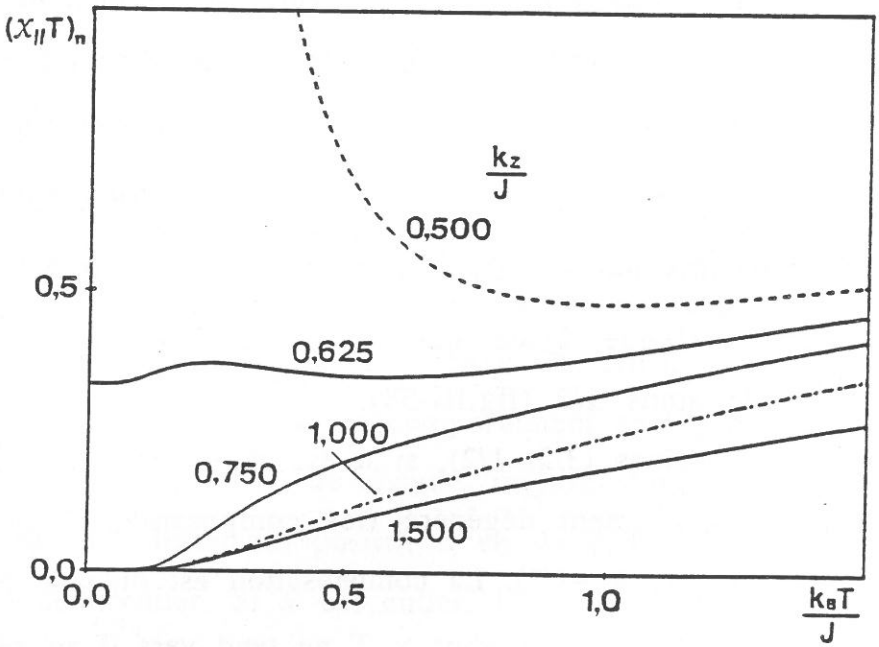


Fig.III-39 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (3/2,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 3/2, favorisant l'état M'=1/2 (J>0, g=2, r=3).

portements dépend directement, mais de façon différente, de l'énergie d'excitation des niveaux proches du fondamental, c'est-à-dire, en définitive de la valeur de la constante d'anisotropie.

Pour u inférieur à 1/2, les composantes s'^z, dans le fondamental, valent maintenant -3/2 ou +3/2. Le rapport de compensation est égal à 1. Si le rapport des moments diffère de l'unité, le produit $\chi_{//}T$ diverge normalement à basse température. S'il est égal à l'unité, $\chi_{//}T$ diverge encore tant que u est supérieur à 1/4 (fig.III-40). Pour u inférieur à 1/4, la limite est nulle. L'existence de cette valeur critique appelle des commentaires analogues à ceux qui ont été faits pour la valeur 5/8.

Le cas des chaînes (2,1/2) rappelle au moins partiellement celui des chaînes (1,1/2) : pour u supérieur à 1, le niveau fondamental présente encore une dégénérescence d'ordre 2^N, les spins s' ayant une composante nulle suivant la direction Oz, et les spins s présentant indifféremment une composante +1/2 ou -1/2. Le comportement est celui d'une assemblée de spins sans interactions, et le produit $\chi_{//}T$ tend vers une limite finie non nulle au zéro absolu (fig.III-41 et 42).

Pour u compris entre 1/3 et 1, le niveau fondamental est doublement dégénéré, s'^z vaut uniformément -1 ou +1. Dans ce domaine, le rapport de compensation vaut 2. Mais pour les mêmes raisons que celles qui ont été indiquées plus haut, si les moments sont effectivement dans le rapport 2, ce n'est que dans un domaine restreint $3/7 < u < 1$, cette fois-ci, que le produit $\chi_{//}T$ tend vers 0 au zéro absolu ; la valeur limite de ce produit est finie (respectivement 1 et 3/4) lorsque u vaut 3/7 et 1 (fig. III-41).

Pour u inférieur à 1/3, la dégénérescence est encore double dans l'état fondamental, et s'^z est égal à -2 ou à +2. Le rapport critique vaut alors 1 et, s'il est respecté, il faut encore que u soit négatif pour que le

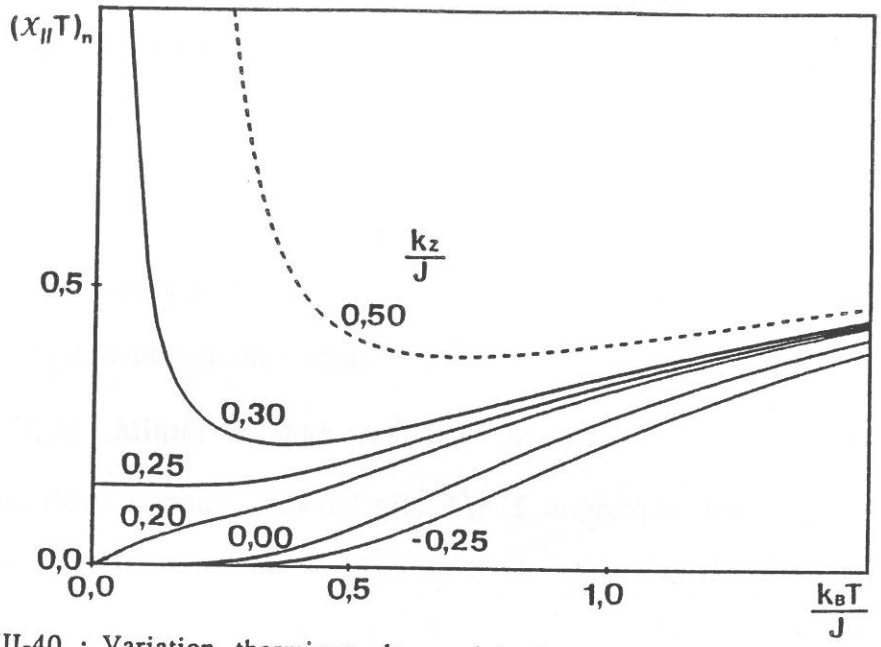


Fig.III-40 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (3/2,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 3/2, favorisant l'état M'=3/2 (J> 0, g=2, r=1).

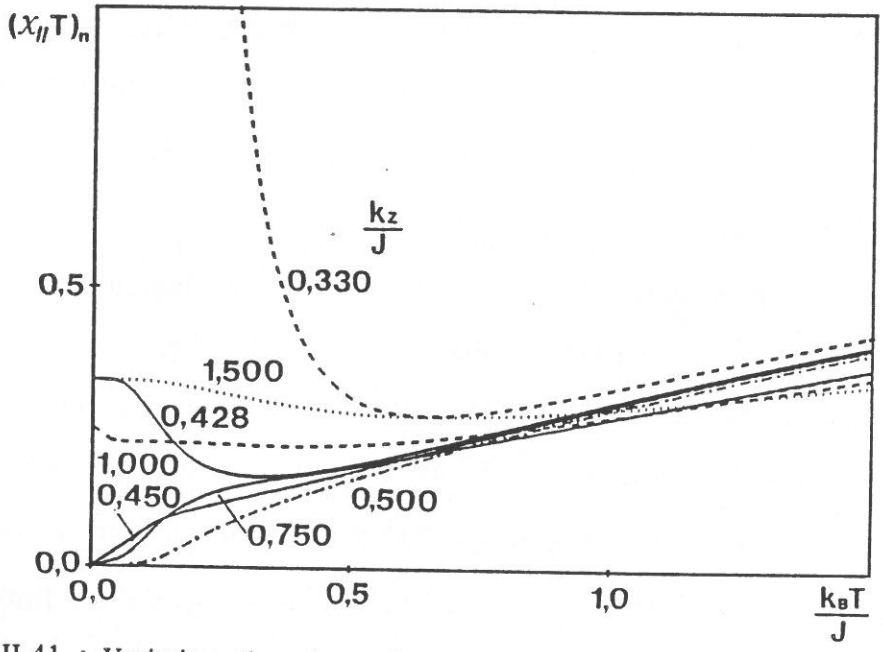


Fig.III-41 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (2,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 2, favorisant l'état M'=1 (J> 0, g=2, r=2).

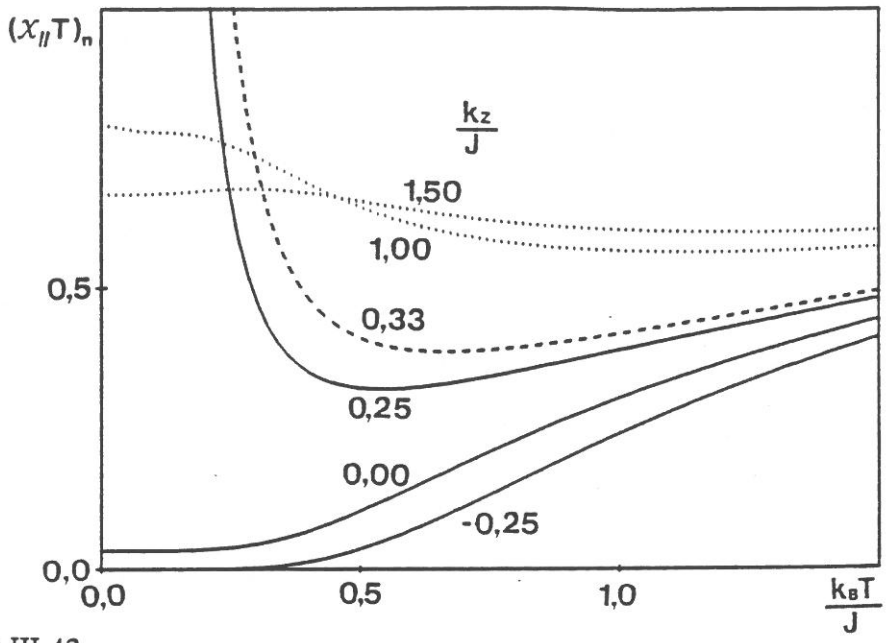


Fig.III-42 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (2,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 2, favorisant l'état M'=2 (J> 0, g=2, r=1).

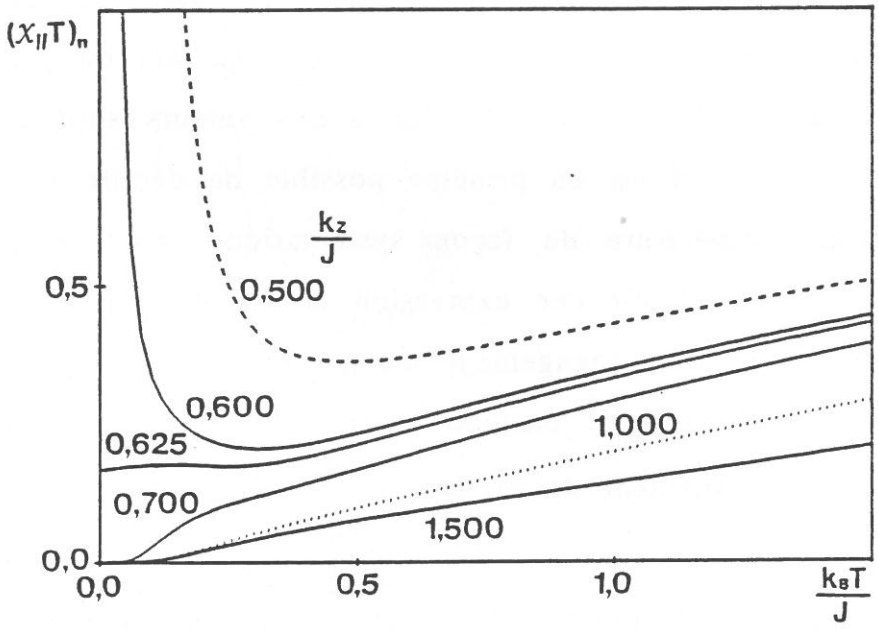


Fig.III-43 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (5/2,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 5/2, favorisant l'état M'=1/2 (J> 0, g=2, r=5).

produit $\chi_{//}T$ ne diverge pas à basse température (fig.III-42).

Le comportement des chaînes (5/2,1/2) rappelle celui des chaînes (3/2,1/2). Les trois régions, $u > 1/2$, $1/4 < u < 1/2$ et $u < 1/4$, correspondent à des niveaux fondamentaux doublement dégénérés associés à des composantes s'^z valant respectivement $\pm 1/2$, $\pm 3/2$ et $\pm 5/2$, et associés aux rapports de compensation 5, 5/3 et 1. Dans le domaine $u > 1/2$, si le rapport de compensation est observé, le produit $\chi_{//}T$ n'a une limite finie que si u est supérieur à 0,625 (fig.III-43). Dans le domaine $1/4 < u < 1/2$, le produit $\chi_{//}T$ diverge sauf pour la valeur particulière 1/3 de u ; il tend alors vers 0 (fig.III-44). Pour $u < 1/4$, lorsque le rapport de compensation est respecté, le produit $\chi_{//}T$ ne tend vers 0 (fig.III-45) que si u est négatif (c'est-à-dire si l'anisotropie favorise l'axe Oz).

Nous vérifions que chacun des comportements ainsi décrits est en accord, lorsque l'anisotropie est nulle, avec les résultats du paragraphe III-2. Cette analyse pourrait être étendue à des valeurs supérieures du nombre quantique s' ; il est en principe possible de décrire le comportement à basse température de façon systématique, pour des valeurs arbitraires de s', et d'établir une expression analytique pour les valeurs de u associées à chaque changement d'état fondamental, comme pour celles qui, lorsque le rapport critique est respecté, correspondent à un changement de comportement du produit $\chi_{//}T$.

III-5-2. <u>Cas des chaînes (S,1/2) avec anisotropie sur le spin classique</u>

L'hamiltonien de la chaîne prend la forme (III-23) avec $H_i^{éch.}$ et $H_i^{mag.}$ définis par (III-24 et 25) et avec :

$$H_i^{anis.} = K_z (S_i^z)^2 \quad . \qquad \text{(III-69)}$$

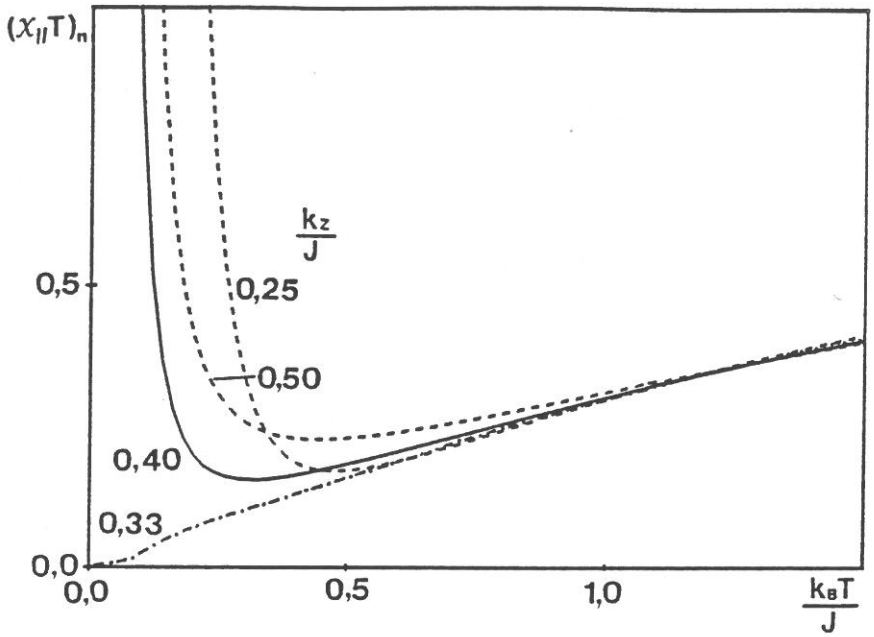


Fig.III-44 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (5/2,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 5/2, favorisant l'état M'=3/2 (J> 0, g=2, r=5/3).

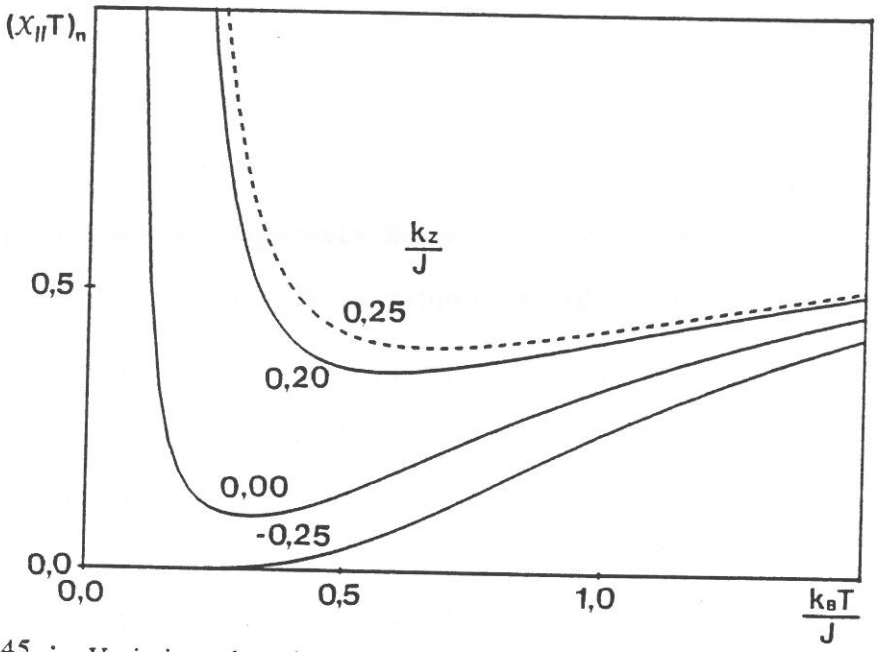


Fig.III-45 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (5/2,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 5/2, favorisant l'état M'=5/2 (J> 0, g=2, r=1).

Ici encore, pour simplifier la discussion, nous considérerons uniquement des chaînes à couplage antiferromagnétique, et ne présentant pas de caractères aléatoires. Pour l'essentiel, les calculs (annexe 19) sont analogues à ceux qui ont été développés pour la chaîne (S,1/2) sans anisotropie sur le spin classique (§III-3 et annexes 12 à 15). Les expressions des susceptibilités parallèle et perpendiculaire, et de l'aimantation parallèle sont d'ailleurs formellement identiques (rel.III-32, 48 à 50 et A15-18 à 22). Simplement, les intégrants qui interviennent dans le calcul de P, Q, R, T et U contiennent une exponentielle supplémentaire liée au terme d'anisotropie. Dans l'annexe 19, nous ne traitons que le cas d=3 et nous analysons les comportements à basse température. En effet, le cas d=1 conduit à des résultats triviaux ; le cas d=2 ne permet pas un traitement analytique complet et fournit de toute façon des résultats qualitativement semblables à ceux du cas d=3.

Le comportement de la susceptibilité parallèle à basse température est principalement conditionné par le classement de K_z par rapport à J/2. En effet, si K_z est inférieure à J/2, le couplage d'échange l'emporte sur l'anisotropie et, au zéro absolu, les spins classiques s'orientent en sens inverse des spins quantiques. Si, au contraire, K_z est plus grande que J/2, la composante z des spins classiques prend une valeur inférieure à 1 en module (A19-35) : la contribution des moments classiques à l'aimantation et à la susceptibilité parallèles, ainsi que le champ d'échange agissant sur les spins quantiques sont donc réduits.

Pour ces valeurs de l'anisotropie, le comportement de la susceptibilité parallèle au voisinage du zéro absolu est donné, d'une façon générale, par l'expression :

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} \beta \left(\frac{g}{2}\right)^2 \left(\frac{J}{2K_z} r - 1\right)^2 \exp\left(\beta \frac{J^2}{4K_z}\right) \quad , \; K_z > J/2 \quad . \qquad \text{(III-70)}$$

L'exponentielle constitue l'aspect le plus original de cette expression : son argument décroît lorsque l'anisotropie augmente, c'est-à-dire lorsque diminue le champ d'échange exercé par les spins classiques sur les spins quantiques, ce qui entraîne une réduction de la longueur de corrélation (nous retrouvons l'argument βJs, habituellement présent dans les chaînes à couplage z-z, multiplié par le rapport $J/2K_z$ qui mesure précisément la réduction de la projection des moments classiques sur la direction Oz). Un autre aspect original concerne la valeur du moment effectif qui s'annule, non pas lorsque r est égal à l'unité, mais, comme il était aisément prévisible, pour la valeur critique :

$$r_c = \frac{2K_z}{J} \quad . \qquad \text{(III-71)}$$

Lorsque r est égal à r_c, la divergence de la susceptibilité parallèle est fortement atténuée :

$$\chi_{//} \underset{T \to 0}{\sim} \left(\frac{5}{12}\right)^2 \frac{K_z}{J^2} \left(\frac{g}{2}\right)^2 \frac{\exp\left(\beta \frac{J^2}{4K_z}\right)}{\left(\beta \frac{J^2}{4K_z}\right)^3} \quad , \quad K_z > J/2 \quad . \qquad \text{(III-72)}$$

Ces divers comportements sont illustrés par les courbes des figures III-46 et III-47. Elles présentent beaucoup d'analogies, y compris au voisinage immédiat de la compensation, avec les figures correspondantes tracées pour la chaîne dépourvue d'anisotropie locale (fig.III-11).

Dans la situation intermédiaire (K_z égale à J/2), la valeur critique du rapport des moments est égale à l'unité (conforme à III-71), et la susceptibilité parallèle en dehors de la compensation est encore donnée par la relation (III-70). Si r est égal à 1, l'expression (III-72) est caduque ; nous avons en fait :

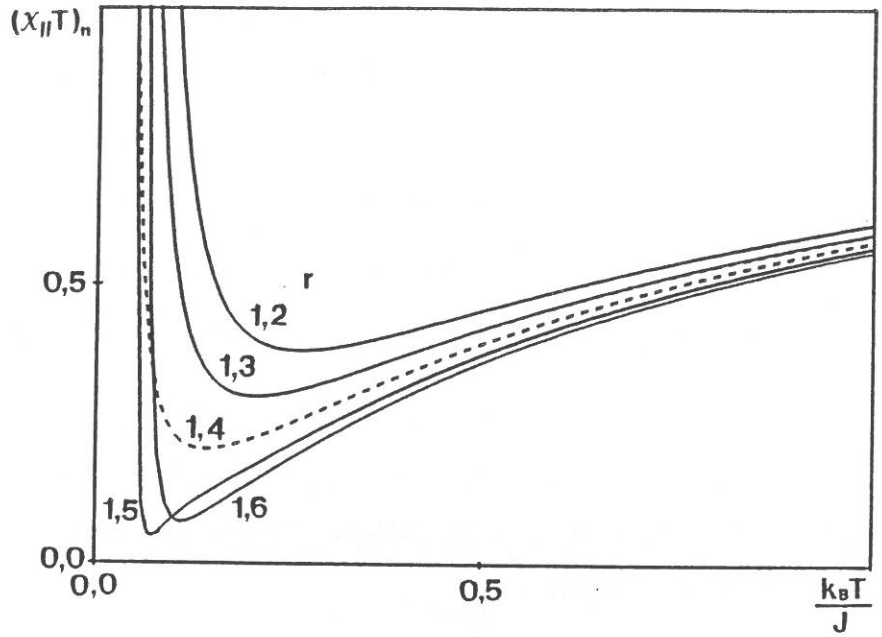


Fig.III-46 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S, pour diverses valeurs de r et dans le cas $K_z > J/2$ ($J>0$, g=2, d=3, K_z=0,70).

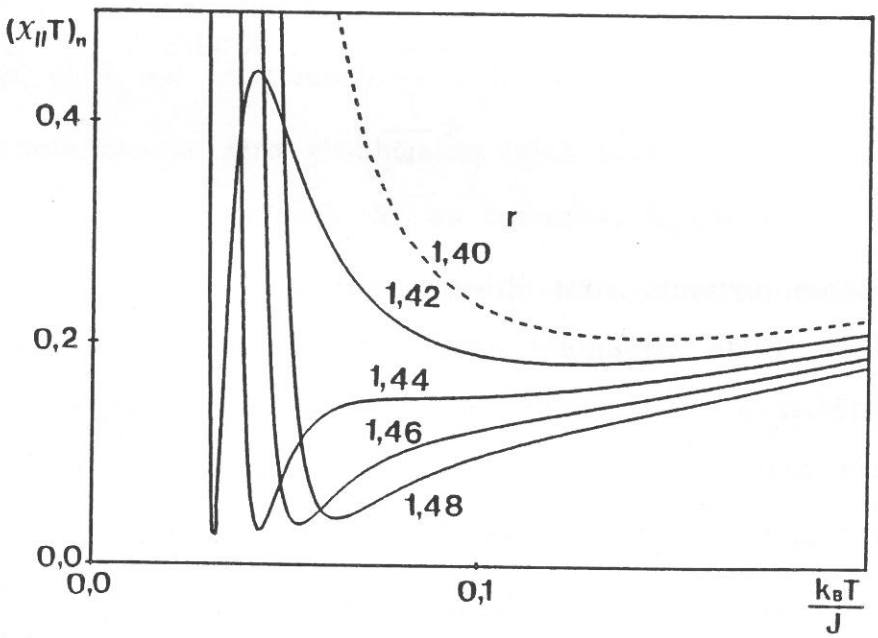


Fig.III-47 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S, au voisinage de la compensation et dans le cas $K_z > J/2$ ($J>0$, g=2, d=3, K_z=0,70).

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} \frac{2}{\pi J}\left(\frac{g}{2}\right)^2 \exp\left(\frac{\beta J}{2}\right) \quad , \quad K_z=J/2 \quad . \qquad \text{(III-73)}$$

La discussion pour les valeurs de K_z inférieures à J/2 est un peu plus délicate. A priori, dans ce domaine, le signe de K_z n'est pas déterminant pour la nature de l'état fondamental : que K_z soit positive ou négative, l'échange est suffisant pour forcer tous les moments classiques à s'aligner suivant la direction Oz. Néanmoins, et de façon assez surprenante, son signe a une incidence majeure sur la divergence de la longueur de corrélation ξ à l'approche du zéro absolu. Pour K_z négative, la divergence est de la forme :

$$\xi \underset{T\to 0}{\sim} \frac{-2K_z}{J-2K_z} \exp(\beta J) \quad , \quad K_z<0 \quad . \qquad \text{(III-74)}$$

Ce terme, qui devient prépondérant à température suffisamment basse, n'existe pas en l'absence d'anisotropie. Il disparaît, dans ce cas, laissant le rôle dominant à un terme plus faible ; nous avons montré (§III-3-2) que la divergence est alors de la forme :

$$\xi \underset{T\to 0}{\sim} \frac{\exp(\beta J)}{\beta J} \quad , \quad K_z=0 \quad . \qquad \text{(III-75)}$$

Lorsque K_z est positive mais inférieure à J/2, la divergence prend une troisième forme encore plus atténuée :

$$\xi \underset{T\to 0}{\sim} \left(\frac{\beta K_z}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\exp(\beta(J-K_z))}{\beta(J-2K_z)} \quad , \quad K_z>0 \quad . \qquad \text{(III-76)}$$

La distinction entre ces trois cas se retrouve naturellement dans les ex-

pressions de la susceptibilité parallèle :

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} \beta \left(\frac{g}{2}\right)^2 \frac{-2K_z}{J - 2K_z} (r-1)^2 \exp(\beta J) \quad , \quad K_z<0 \quad , \qquad \text{(III-77)}$$

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} \frac{A}{J\sqrt{2\pi}} \left(\frac{g}{2}\right)^2 (r-1)^2 \exp(\beta J) \quad , \quad K_z=0 \quad , \qquad \text{(III-78)}$$

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} \frac{\left(\frac{\beta K_z}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{g}{2}\right)^2}{J - 2K_z} (r-1)^2 \exp(\beta(J- K_z)) \quad , \quad K_z>0 \quad . \qquad \text{(III-79)}$$

Elles traduisent une déstabilisation progressive de la direction Oz , par le terme d'anisotropie. Ce phénomène, qui ne concerne pas simplement des situations limites, peut surprendre du fait que, dans tous les cas, la structure de l'état fondamental reste colinéaire. En réalité, le changement de comportement de la longueur de corrélation résulte d'une modification extrêmement subtile dans la manière dont la corrélation Q/P entre premiers voisins quantiques tend vers l'unité au zéro absolu.

Les divers comportements que nous venons de décrire sont illustrés par les figures III-48 et 49.

Les expressions (III-77, 78 et 79) de la susceptibilité parallèle indiquent toutes que la valeur critique du rapport des moments est égale à l'unité, en accord avec les considérations qui précèdent. Lorsque les moments sont dans le rapport critique, la susceptibilité diverge à basse température, malgré la compensation. La nature de la divergence dépend là encore du signe de K_z :

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} \left(\frac{g}{2}\right)^2 \frac{-2K_z}{\beta (J - 2K_z)^2} \exp(\beta J) \quad , \quad K_z<0 \quad , \qquad \text{(III-80)}$$

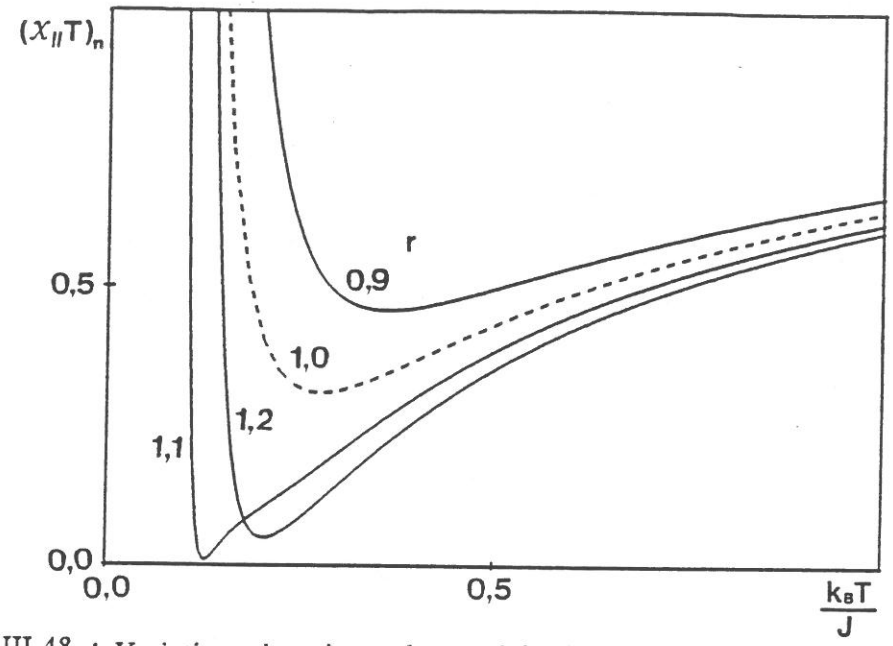


Fig.III-48 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S, pour diverses valeurs de r et dans le cas $K_z < 0 < J/2$ ($J > 0$, g=2, d=3, K_z=-0,25).

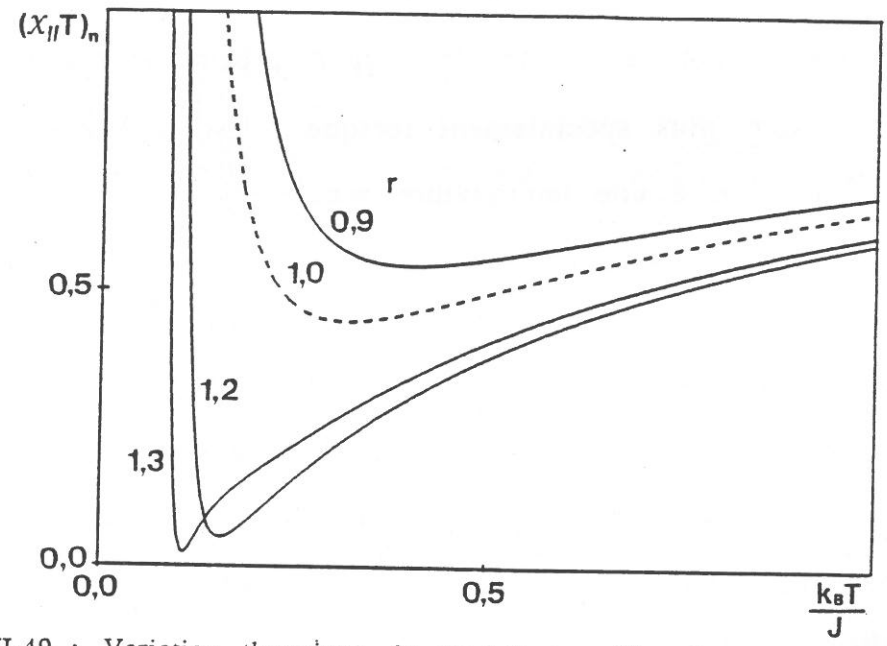


Fig.III-49 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S, pour diverses valeurs de r et dans le cas $0 < K_z < J/2$ ($J > 0$, g=2, d=3, K_z=0,25).

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} \frac{A}{J\sqrt{2\pi}} \left(\frac{g}{2}\right)^2 \frac{\exp(\beta J)}{(\beta J)^2} \quad , \quad K_z=0 \quad , \qquad \text{(III-81)}$$

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} \left(\frac{g}{2}\right)^2 \left(\frac{K_z}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\exp(\beta(J-K_z))}{\beta^{3/2}\,(J-2K_z)^3} \quad , \quad K_z>0 \quad . \qquad \text{(III-82)}$$

La déstabilisation progressive de l'arrangement colinéaire par l'anisotropie, se traduit par la même atténuation de la divergence de la longueur de corrélation, de sorte que, comme lorsqu'il n'y a pas compensation, on observe une réduction de la susceptibilité parallèle à basse température. Il se trouve que, dans le cas présent, en dépit de la compensation, elle diverge dans tous les cas.

Les divers comportements relatifs aux valeurs modérées de K_z sont illustrés, lorsqu'il y a compensation, par les figures III-50 et 51.

Comme dans les autres problèmes que nous avons considérés, l'étude du cas où les moments sont dans un rapport proche de r_c, présente un intérêt particulier, plus spécialement lorsque r est légèrement supérieur à r_c. L'annulation à une température proche de 0 K, du moment effectif ramené à une paire, combiné à la divergence de la longueur de corrélation, produit des variations considérables de la susceptibilité parallèle à l'approche du zéro absolu. Les courbes de la figure III-47 décrivent ces variations pour une valeur de K_z supérieure à J/2 ; nous avons choisi cette situation parce qu'elle constitue un des rares cas rencontrés dans ce mémoire où la valeur du rapport critique est différente de l'unité.

L'étude de l'aimantation est possible lorsque le champ **B** est appliqué suivant la direction Oz parce que, d'une part, les divers couplages

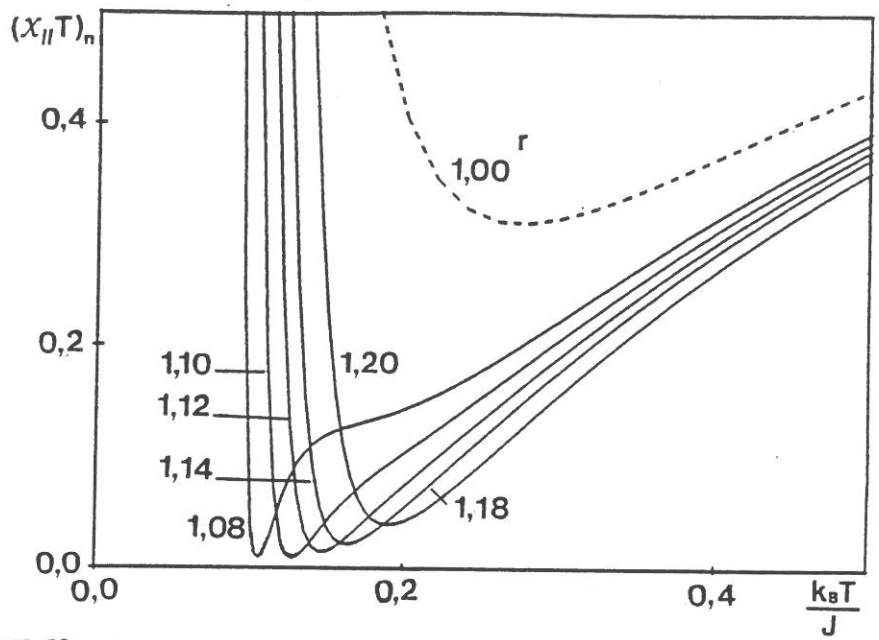


Fig.III-50 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S, au voisinage de la compensation et dans le cas $K_z < 0 < J/2$ ($J > 0$, g=2, d=3, K_z=-0,25).

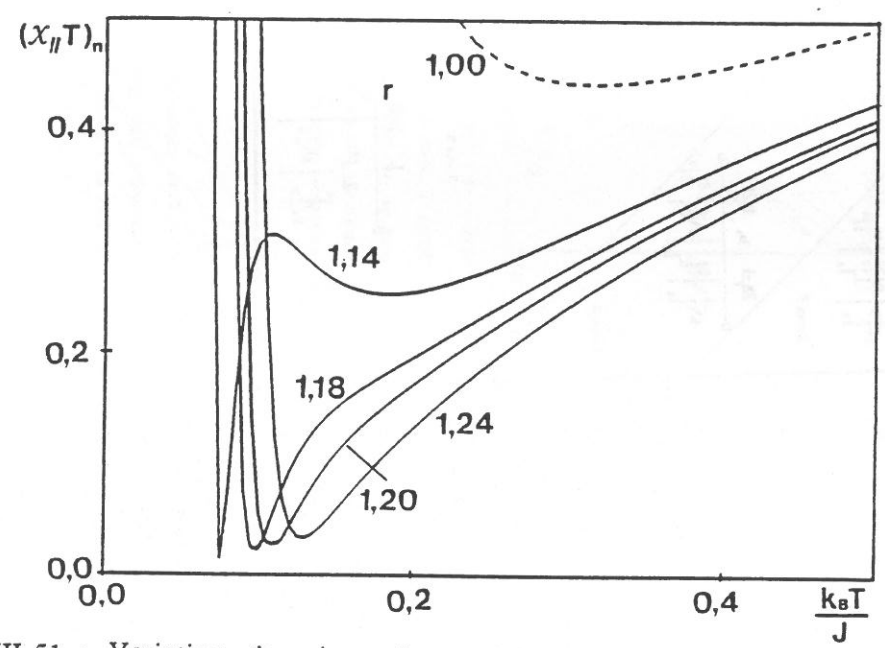


Fig.III-51 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S, au voisinage de la compensation et dans le cas $0 < K_z < J/2$ ($J > 0$, g=2, d=3, K_z=0,25).

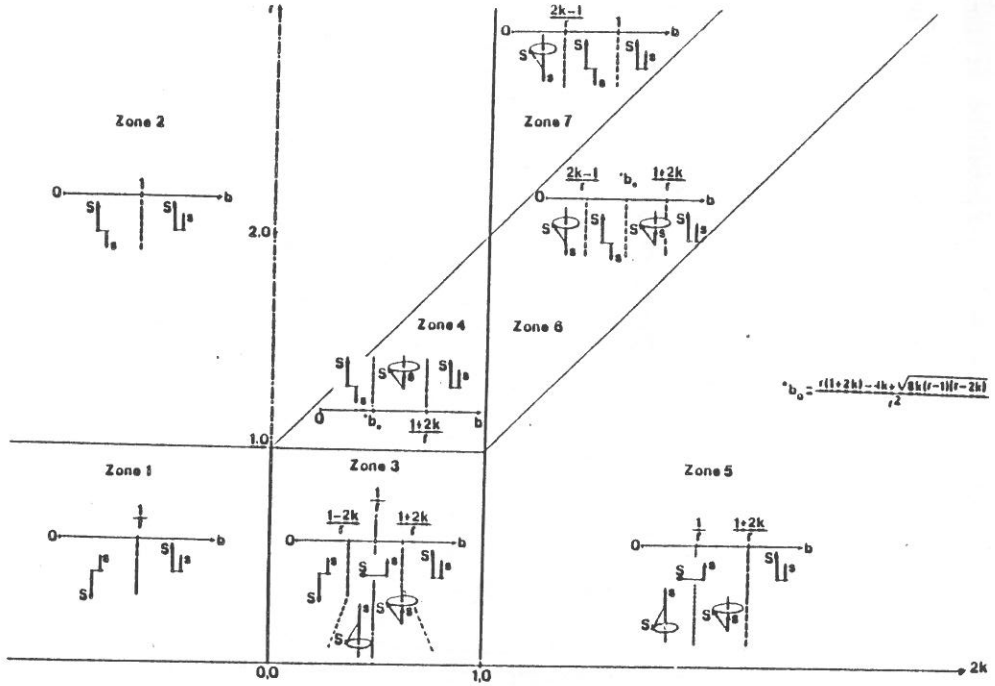


Fig.III-52 : Diagramme de phase à T=0 K des états d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S (d=3), en fonction de r et 2k.

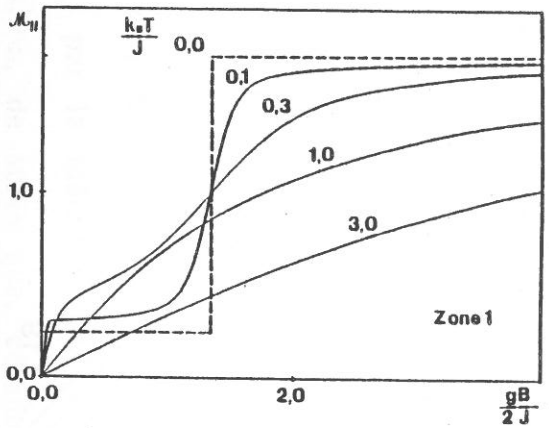


Fig.III-53 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S (d=3), en fonction du champ réduit gB/2J et pour diverses valeurs du rapport k_BT/J (J>0, g=2 ; zone 1 : K_z=-0,25 , r=0,75).

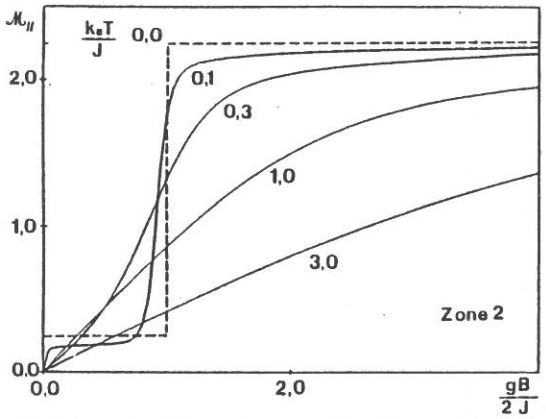


Fig.III-54 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S (d=3), en fonction du champ réduit gB/2J et pour diverses valeurs du rapport k_BT/J (J>0, g=2 ; zone 2 : K_z=-0,25 , r=1,25).

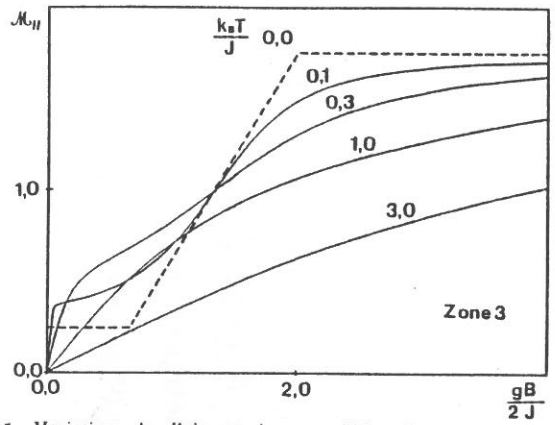


Fig.III-55 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S (d=3), en fonction du champ réduit gB/2J et pour diverses valeurs du rapport k_BT/J (J>0, g=2 ; zone 3 : K_z=0,25 , r=0,75).

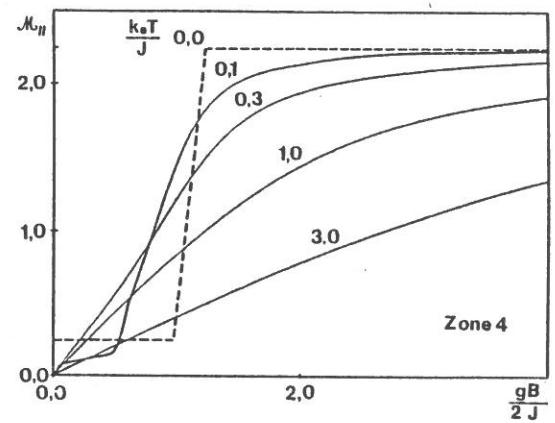


Fig.III-56 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S (d=3), en fonction du champ réduit gB/2J et pour diverses valeurs du rapport k_BT/J (J>0, g=2 ; zone 4 : K_z=0,25 , r=1,25).

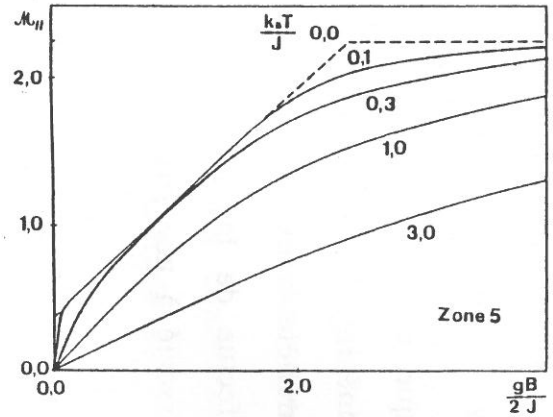


Fig.III-57 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S (d=3), en fonction du champ réduit gB/2J et pour diverses valeurs du rapport k_BT/J (J>0, g=2 ; zone 5 : K_z=1,00 , r=1,25).

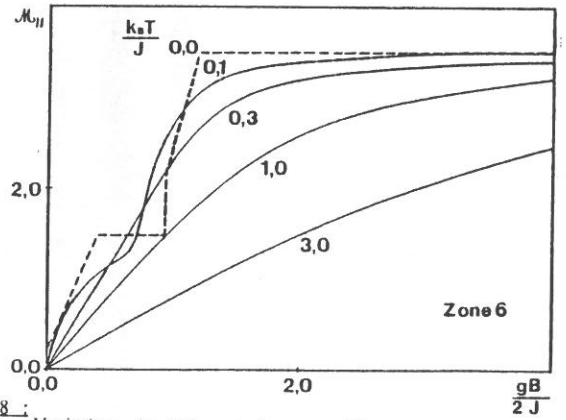


Fig.III-58 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S (d=3), en fonction du champ réduit gB/2J et pour diverses valeurs du rapport k_BT/J (J>0, g=2 ; zone 6 : K_z=1,00 , r=2,50).

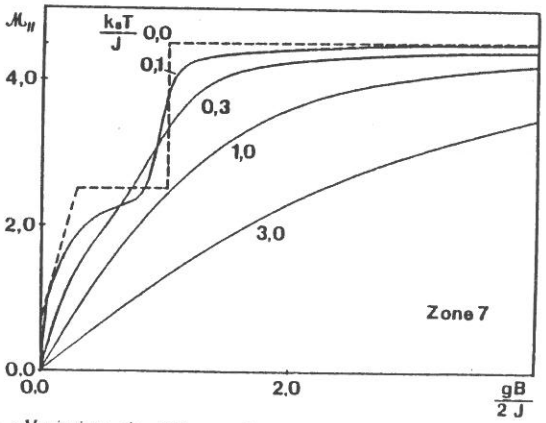


Fig.III-59 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S (d=3), en fonction du champ réduit gB/2J et pour diverses valeurs du rapport k_BT/J (J>0, g=2 ; zone 7 : K_z=1,00 , r=3,50).

(échange et anisotropie) ne faisant intervenir que les composantes z des moments, il n'y a pas de possibilité de "spin flopping" (rotation de la direction d'antiferromagnétisme), d'autre part toutes les conditions de commutation entre les opérateurs sont respectées. La discussion est facilitée par la connaissance de l'état fondamental pour les diverses valeurs de r, de B, et du rapport K_z/J que nous représenterons par k dans ce qui suit. La figure III-52 résume les diverses situations que l'on peut rencontrer en se bornant à des valeurs positives de r. Elle comporte sept zones délimitées par diverses portions de droites.

Nous avons déjà remarqué, dans la discussion de la susceptibilité parallèle, que la demi-droite ($K_z=J/2$, $r>0$), joue un rôle fondamental dans la limite des champs faibles. Il en est de même lorsqu'on s'intéresse à l'aimantation. Ainsi, parmi les sept zones que comporte ce diagramme, les quatre qui sont situées à sa gauche (zones 1, 2, 3 et 4) font apparaître, au zéro absolu, une structure ferrimagnétique colinéaire en champ faible. Le passage de l'arrangement antiparallèle à l'arrangement parallèle s'effectue brusquement (transition métamagnétique) dans les zones 1 et 2 où l'anisotropie favorise suffisamment la direction Oz. Dans les zones 3 et 4, où elle va dans le même sens, mais est plus faible, le changement d'orientation relative des moments s'effectue de manière progressive, dans un domaine de champ délimité par deux valeurs critiques (le moment classique prend une direction oblique par rapport à la direction Oz). Lorsque K_z est supérieure à J/2 (zones 5, 6 et 7), la structure est oblique en champ nul. Lorsque le champ augmente, la structure devient colinéaire. L'arrangement est alors parallèle dans la zone 5. Il reste antiparallèle dans les zones 6 et 7. La transition vers le parallélisme s'effectue de façon progressive dans la zone 6 (second domaine de champ associé à une structure oblique), et de façon brusque (transi-

tion métamagnétique dans la zone 7. Ces considérations sont valables au zéro absolu. Lorsque la température s'élève, les discontinuités de comportement s'estompent, et la notion de transition disparaît (figures III-53 à 59).

L'examen de ces figures montre que, dès que la température réduite $k_B T/J$ atteint la valeur 0,1 , il ne reste pratiquement pas de trace des discontinuités observées au zéro absolu, alors qu'elles sont essentiellement liées au fait que le spin quantique (s=1/2) ne possède que deux états propres. Ceci a pour conséquence que, si on remplaçait le spin classique par un moment cinétique de nombre quantique nettement supérieur à 1/2, on introduirait sans doute des discontinuités supplémentaires ; mais comme elles seraient liées à un nombre d'états propres nettement supérieur à 2, les discontinuités disparaîtraient à des températures encore plus faibles. C'est pour cette raison que nous n'avons pas fait l'étude de l'aimantation parallèle dans le système obtenu en remplaçant le spin classique par un spin quantique (§III-5-1).

La présence de spins classiques dans le type de chaîne en cours d'étude permet ici, comme en l'absence d'anisotropie (§III-3-5) d'accéder à l'expression de la susceptibilité perpendiculaire. La valeur 1/2 du nombre quantique de spin permet en outre de lui donner une forme analytique simple. Nous avons encore :

$$\chi_{\perp} = \beta(M_c^2 X_{\perp}^c + M_q^2 X_{\perp}^q) \quad , \qquad \text{(III-83)}$$

où M_c et M_q sont les amplitudes des moments associés aux spins classiques et quantiques. $X_{\perp}^c$ et $X_{\perp}^q$ sont des fonctions sans dimension qui expriment l'essentiel dans la variation thermique des contributions correspondantes à la susceptibilité perpendiculaire. L'étude de ces quantités est présentée en détail dans l'annexe 19.

En ce qui concerne la contribution classique, comme le suggère le diagramme de phase au zéro absolu, le comportement dépend essentiellement du classement de K_z par rapport à J/2 (comme en absence d'anisotropie, nous pouvons noter que pour la susceptibilité perpendiculaire, seule la valeur absolue de J a une importance physique : la suite de cette discussion peut donc être étendue à des valeurs négatives de J, en remplaçant simplement J par |J| dans toutes les expressions). Pour K_z inférieure à J/2, nous avons :

$$\chi_{\perp}^{c} \underset{T\to 0}{\longrightarrow} \frac{M_c^2}{J-2K_z} \quad , \quad K_z<J/2 \quad . \qquad \text{(III-84)}$$

En effet, à l'approche du zéro absolu, les moments classiques sont rappelés suivant la direction Oz par l'action résultante du champ d'échange et de l'anisotropie. Pour K_z plus grande que J/2, la contribution classique diverge :

$$\chi_{\perp}^{c} \underset{T\to 0}{\sim} \beta \frac{M_c^2}{2}\left(1 - \left(\frac{J}{2K_z}\right)^2\right) \quad , \quad K_z>J/2 \quad . \qquad \text{(III-85)}$$

Ce comportement est en accord avec le fait qu'au zéro absolu l'anisotropie est assez forte pour imposer aux moments classiques de former un angle non nul avec la direction Oz. Cet angle θ est défini par :

$$\sin\theta = \sqrt{1 - \left(\frac{J}{2K_z}\right)^2} \quad . \qquad \text{(III-86)}$$

Ainsi, tout se passe du point de vue de la susceptibilité perpendiculaire comme si nous avions affaire à une assemblée de moments classiques libres, d'amplitude $M_c \sin\theta$, normaux à la direction Oz, évoluant donc librement dans un espace à deux dimensions qui contient la direction du

champ appliqué. Dans le cas limite (K_z=J/2), la susceptibilité perpendiculaire présente une divergence moins accentuée :

$$\chi_{\perp}^{c} \underset{T\to 0}{\sim} \left(\frac{2\beta}{\pi J}\right)^{1/2} M_c^2 \quad . \qquad \text{(III-87)}$$

Ces comportements sont illustrés par les courbes de la figure III-60 où nous avons tracé la variation du produit $\chi_{\perp}^{c}T$ (plutôt que $\chi_{\perp}^{c}$) en fonction de T afin de mieux mettre en évidence la spécificité de la valeur K_z=J/2.

En ce qui concerne la contribution quantique, nous retrouvons les mêmes distinctions. Pour K_z inférieure à J/2, les moments classiques sont, à basse température, alignés suivant la direction Oz, de sorte que les moments quantiques sont soumis à un champ d'échange maximal :

$$\chi_{\perp}^{q} \underset{T\to 0}{\rightarrow} \frac{M_q^2}{J} \quad . \qquad \text{(III-88)}$$

Lorsque K_z est plus grande que J/2, la composante suivant Oz des spins classiques se trouve réduite dans le rapport $J/2K_z$ (structure oblique), ce qui se traduit par une réduction équivalente du champ d'échange sur les spins quantiques, et un accroissement de la susceptibilité au zéro absolu :

$$\chi_{\perp}^{q} \underset{T\to 0}{\rightarrow} \frac{2K_z}{J^2} M_q^2 \quad . \qquad \text{(III-89)}$$

Pour K_z=J/2, le comportement est analogue. Les courbes de la figure III-61 illustrent ces comportements. Nous noterons que, lorsque la température s'élève à partir du zéro absolu, la contribution quantique à la susceptibilité perpendiculaire commence par croître, pour décroître à

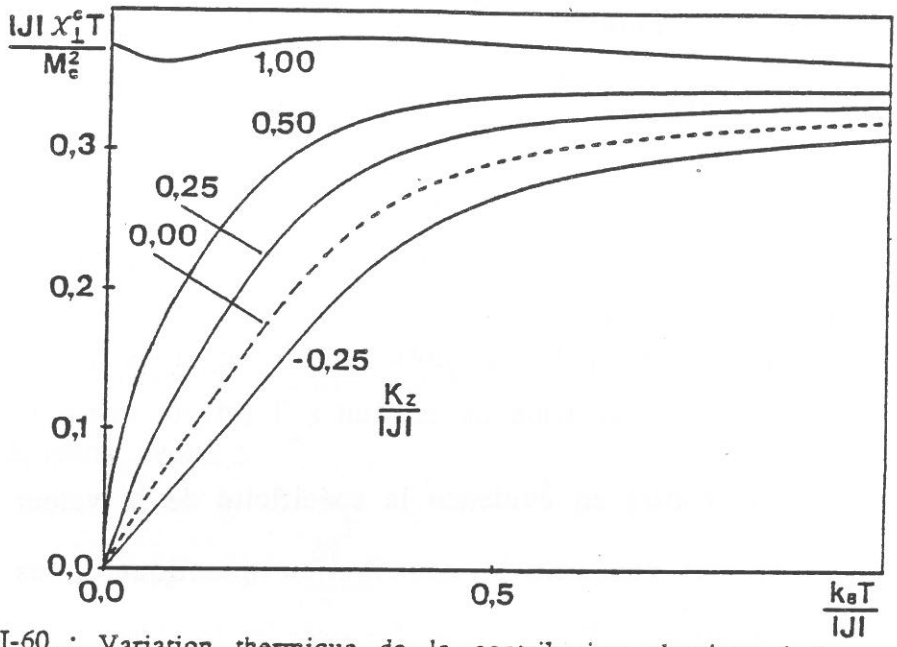


Fig.III-60 : Variation thermique de la contribution classique à la susceptibilité perpendiculaire d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S (d=3), pour diverses valeurs du rapport K_z/J (M_c représente l'amplitude du moment associé au spin classique).

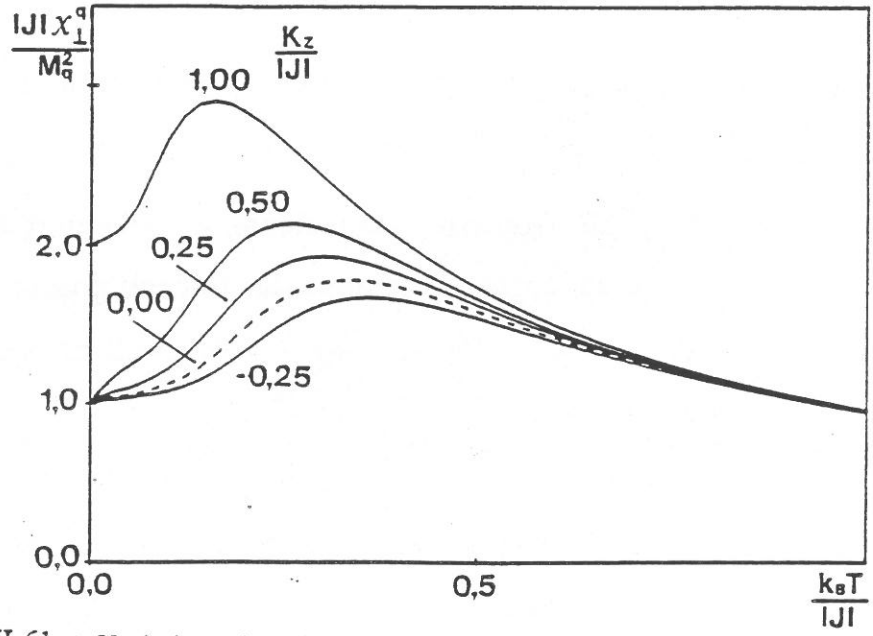


Fig.III-61 : Variation thermique de la contribution quantique à la susceptibilité perpendiculaire d'une chaîne (S,1/2) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin S (d=3), pour diverses valeurs du rapport K_z/J (M_q représente l'amplitude du moment associé au spin quantique).

haute température, et tendre finalement vers zéro en 1/T. Cette croissance initiale est liée à la réduction, sous le fait de l'agitation thermique, de la composante suivant Oz des spins classiques, et à l'affaiblissement résultant du champ d'échange sur les spins quantiques.

III-5-3. Cas des chaînes (S,1) avec anisotropie sur le spin quantique

L'hamiltonien de la chaîne prend la forme (III-23) avec $H_i^{éch.}$, $H_i^{mag.}$ et $H_i^{anis.}$ donnés respectivement par (III-24, 25 et 60). Nous considérerons seulement, ici, des chaînes régulières. En effet, comme nous le verrons de façon plus systématique dans le paragraphe IV-4, ce type de chaîne ne peut être traité analytiquement lorsqu'on introduit des caractères aléatoires. La méthode suivie est analogue à celle qui a été utilisée dans le paragraphe précédent. Le détail des calculs est donné dans l'annexe 20. La matrice de transfert basée sur les états du spin 1 est de dimension 3x3. Il se trouve qu'elle possède une valeur propre évidente en champ nul, ce qui permet d'accéder à une expression analytique relativement simple (A20-106) pour la susceptibilité parallèle, sans passer par la méthode de Cardan. En revanche, pour l'étude de l'aimantation parallèle, cette méthode ne peut être évitée si l'on veut obtenir une expression analytique (voir annexe 21). En fait, pour l'étude numérique, nous avons utilisé une procédure standard de diagonalisation.

Le comportement de la susceptibilité parallèle à basse température est ici encore conditionné par le classement de k_z par rapport à 2J et accessoirement par les valeurs de r et de la dimensionnalité d de l'espace où est astreint à s'orienter le spin classique. Nous avons :

$k_z<2J$:

$$r \neq 1 \qquad \chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} g^2 \frac{A}{J\sqrt{2\pi}} (r-1)^2 \frac{\exp(2\beta J)}{(2\beta J)^{\frac{d-3}{2}}} , \qquad \text{(III-90)}$$

$$r=1 \qquad \chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} \beta g^2 \exp(-2\beta J)(1+2\exp(\beta k_z)) , \quad d=1 , \qquad \text{(III-91)}$$

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} g^2 \frac{A (d-1)^2}{4J\sqrt{2\pi}} \frac{\exp(2\beta J)}{(2\beta J)^{\frac{d+1}{2}}} , \quad d>1 , \qquad \text{(III-92)}$$

$k_z=2J$:

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} \beta g^2 \left(2r(r-1)+\frac{2}{3}\right) , \quad d=1 , \qquad \text{(III-93)}$$

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} \beta g^2 \frac{r^2}{d} , \quad d>1 , \qquad \text{(III-94)}$$

$k_z>2J$:

$$\chi_{//} \underset{T\to 0}{\sim} \beta g^2 \frac{r^2}{d} . \qquad \text{(III-95)}$$

La présence d'une coupure dans les comportements pour $k_z=2J$ ne doit pas surprendre : en l'absence de champ, au zéro absolu, si k_z est inférieure à 2J, le couplage d'échange l'emporte sur l'anisotropie et les spins quantiques s'orientent en sens inverse des spins classiques ; si k_z est plus grande que 2J, l'anisotropie l'emporte et les spins quantiques ont une composante nulle suivant la direction Oz. Dans ces conditions, ils ne créent aucun champ d'échange sur les spins classiques qui ont donc tendance à présenter un comportement paramagnétique au voisinage du zéro absolu.

Les courbes de la figure III-62 illustrent le comportement du pro-

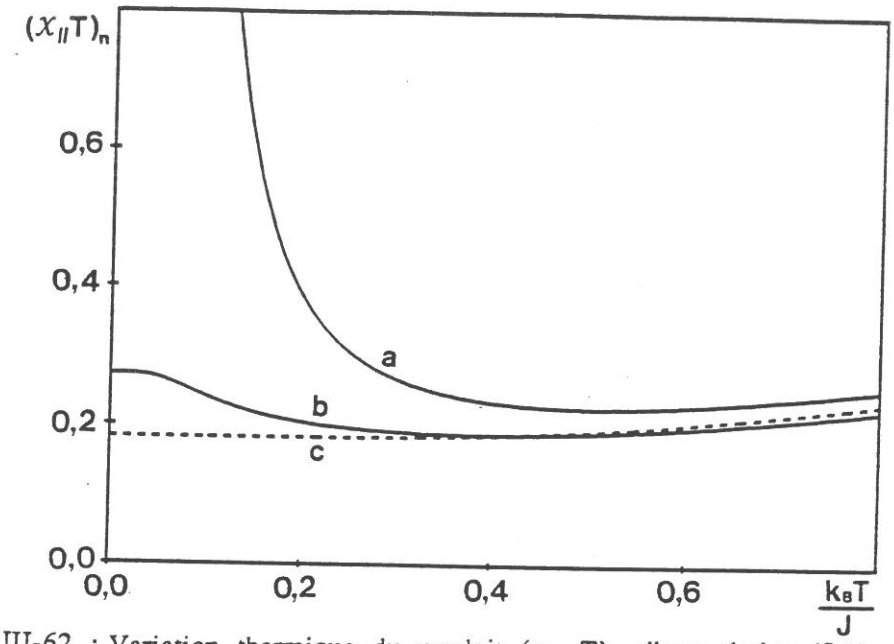


Fig.III-62 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 1, pour diverses valeurs de k_z ($J>0$, g=1, d=1, r=0,5 ; courbe a : k_z=1,8 , courbe b : k_z=2,2 , courbe c : k_z=2,0).

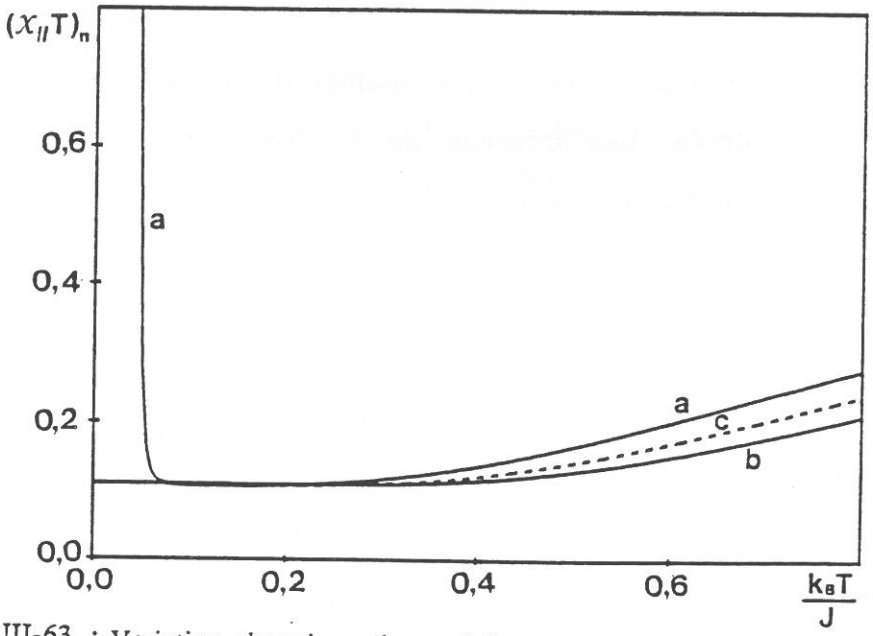


Fig.III-63 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin1, pour diverses valeurs de k_z ($J>0$, g=1, d=3, r=0,5 ; courbe a : k_z=1,8 , courbe b : k_z=2,2 , courbe c : k_z=2,0).

duit $\chi_{//}T$ lorsque le spin classique est astreint à s'aligner suivant l'axe Oz (d=1) pour diverses valeurs de la constante d'anisotropie. Les courbes sont tracées pour r=0,5 , valeur différente de l'unité afin d'éviter les complications liées au problème de compensation. La courbe (a) correspond à une valeur de k_z inférieure à 2J. Le comportement de la susceptibilité présente l'allure couramment observée dans les chaînes ferrimagnétiques (le produit $\chi_{//}T$ diverge au zéro absolu). La courbe (b) correspond au cas où l'anisotropie l'emporte sur le rôle de l'échange, et force la composante s^z à s'annuler au zéro absolu. La susceptibilité tend, à basse température, vers celle d'une assemblée de spins classiques non couplés, (le produit $\chi_{//}T$ a une limite finie), en accord avec le fait que les moments qui leur sont associés ne sont soumis à aucun champ d'échange et que les spins quantiques ont une contribution évanescente à la susceptibilité. La courbe (c) illustre la situation critique (k_z=2J). Au zéro absolu, le produit $\chi_{//}T$ prend une valeur finie ; mais il faut noter que cette valeur est supérieure à celle que donnerait une assemblée de spins quantiques non couplés. Les courbes de la figure III-63 correspondent au cas où la dimensionnalité du spin classique est égale à 3. Nous retrouvons les mêmes comportements pour les valeurs de k_z distinctes de 2J. Lorsque k_z est égale à 2J, le produit $\chi_{//}T$ tend vers la valeur finie qui correspond à une assemblée de spins quantiques non couplés.

Si nous nous intéressons maintenant au cas où les moments classiques ont la même amplitude que les moments quantiques (r=1, cas de compensation), nous observons une grande variété de situations. Dans le cas d=1 (fig.III-64), le produit $\chi_{//}T$ qui normalement diverge pour k_z inférieure à 2J, tend ici vers une limite finie. Cette limite reste finie, comme lorsque r est différent de 1, pour k_z=2J. En revanche, pour k_z infé-

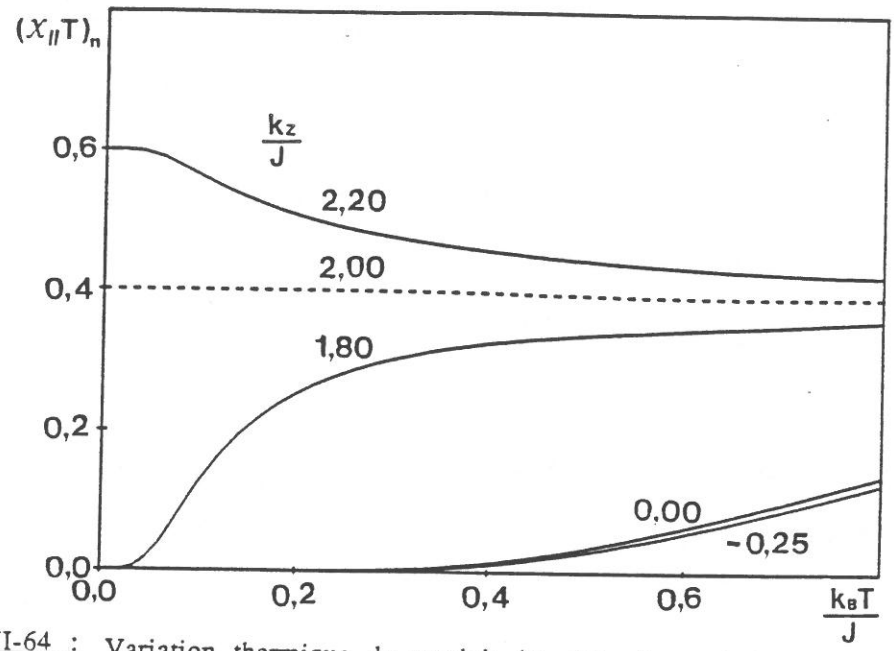


Fig.III-64 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin1, pour diverses valeurs de k_z et à la compensation (J> 0, g=1, d=1, r=1).

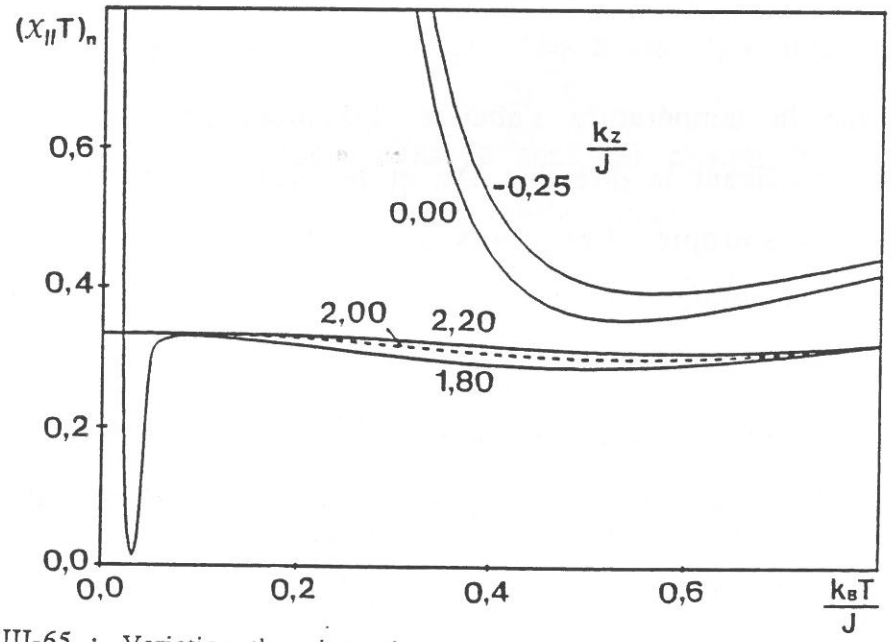


Fig.III-65 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne (S,1) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 1, pour diverses valeurs de k_z et à la compensation (J> 0, g=1, d=3, r=1).

rieure à 2J, elle s'annule ici, alors qu'elle restait finie pour r différent de 1. D'une façon générale, par conséquent, la compensation des moments tend à abaisser la valeur limite du produit $\chi_{//}T$ au zéro absolu. La même tendance générale est observée pour d supérieur à 1, mais les modalités sont différentes (fig.III-65). En particulier, lorsque k_z est à peine inférieure à sa valeur critique, le produit $\chi_{//}T$ passe par une valeur proche de zéro avant de diverger à très basse température. La cause de ce comportement est analogue à celle qui est à l'origine des anomalies observées au voisinage de la compensation dans les chaînes (s',1/2) (§III-1). Ici, lorsque la température est suffisamment élevée, les moments classiques ont une composante S^z sensiblement inférieure (en valeur absolue) à l'unité. Le champ d'échange sur les spins quantiques est réduit d'autant. Comme l'énergie d'anisotropie est à peine inférieure à sa valeur critique, les moments quantiques sont pratiquement dans le plan de base et la susceptibilité observée est celle des spins classiques non couplés : le produit $\chi_{//}T$ est à peu près constant dans ce domaine. En revanche, lorsque la température s'abaisse, les moments classiques tendent à se disposer suivant la direction Oz, et le champ d'échange finit par l'emporter sur l'anisotropie. Les spins quantiques s'orientent en sens inverse des spins classiques, et en raison de la compensation, le moment effectif par cellule décroît rapidement. Le produit $\chi_{//}T$ décroît également, jusqu'à ce que, la température décroissant encore, l'augmentation de la longueur de corrélation inverse la tendance, et provoque sa divergence.

Lorsque le champ **B** est appliqué suivant la direction Oz, on peut aussi étudier l'aimantation parce que, les divers couplages (échange et anisotropie) ne font intervenir que les composantes z des moments. La discussion est facilitée par la connaissance de l'état fondamental pour les diverses valeurs de r, de B, et du rapport k_z/J que nous représenterons

par k' dans ce qui suit. La figure III-66 résume les diverses situations que l'on peut rencontrer au zéro absolu. Comme pour l'étude précédente, ce diagramme de phase n'est représenté que pour des valeurs positives de r. Il comporte six zones délimitées par diverses portions de droites et par un arc d'hyperbole d'équation :

$$r = \frac{2}{2 + k'} \quad . \qquad \text{(III-96)}$$

Nous remarquons que seules les demi-droites ($r=1$, $k_z<2J$) et ($r>0$, $k_z=2J$) sont pertinentes en ce qui concerne les faibles valeurs du champ.

Toutes les zones du diagramme donnent lieu à au moins une transition métamagnétique au zéro absolu. Dans les zones 3, 4 et 5, on en observe deux. Si nous considérons par exemple la zone 5, nous observons qu'en champ faible, le spin quantique, porteur du plus fort moment est orienté dans le sens du champ ($s^z=1$), tandis que le moment classique est orienté en sens inverse ($S^z=-1$). Lorsque le champ appliqué dépasse une première valeur critique,

$$B_{c_1} = \frac{2J-k_z}{2r-1} \quad , \qquad \text{(III-97)}$$

le spin classique s'oriente dans le sens du champ, tandis que le spin quantique prend une composante nulle suivant cette direction ($S^z=1$, $s^z=0$). Cette disposition se maintient jusqu'à une deuxième valeur critique du champ,

$$B_{c_2} = 2J+k_z \quad , \qquad \text{(III-98)}$$

au-delà de laquelle le spin quantique retrouve son orientation initiale. La courbe en tireté de la figure III-71 illustre ce comportement. Les autres courbes montrent l'évolution de ce comportement lorsque la température s'élève.

Les courbes des figures III-67 à 70 et 72 présentent les comportements que l'on prévoit dans les cinq autres zones du diagramme. Il apparaît ici encore que les discontinuités présentes au zéro absolu, et liées au

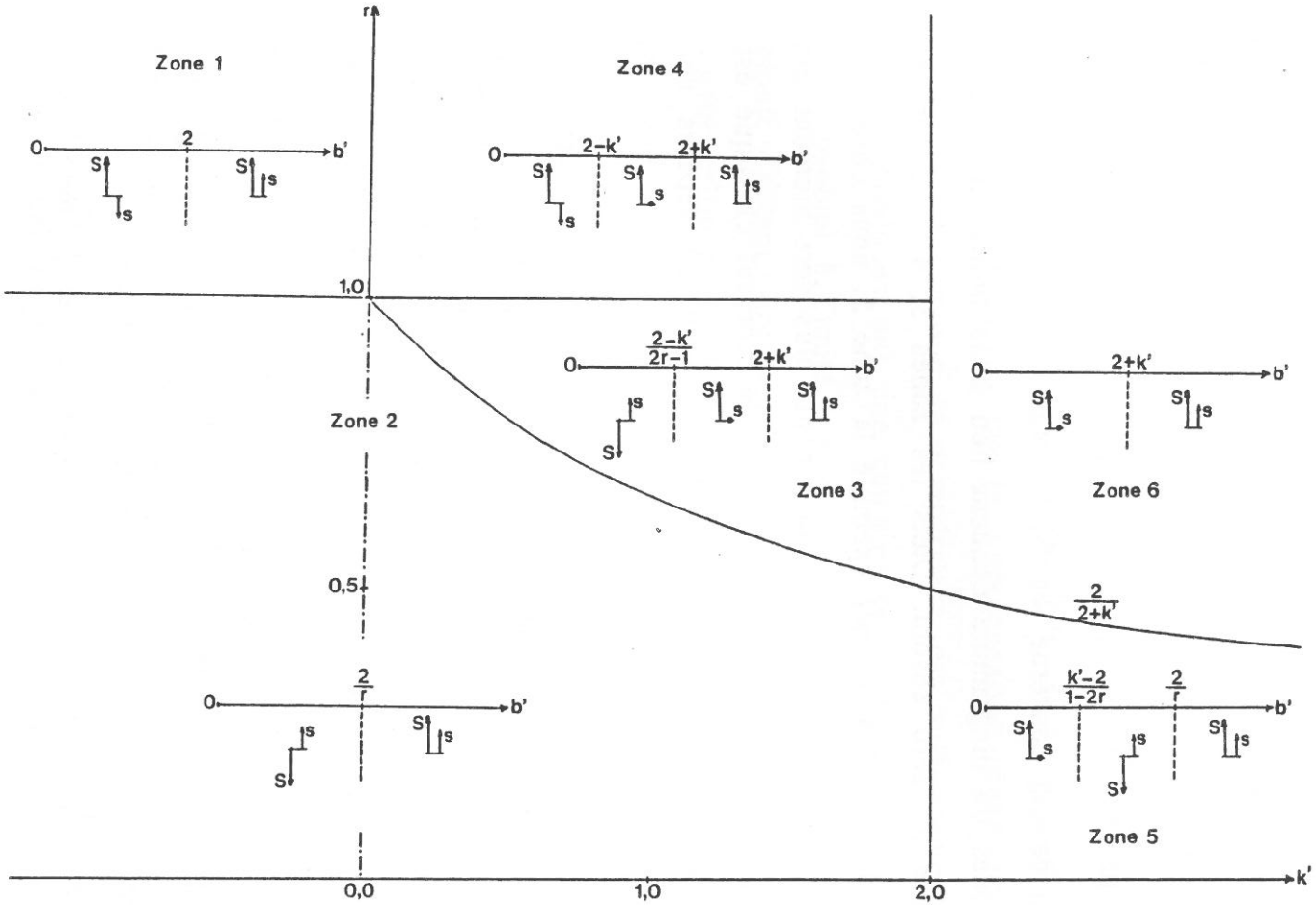


Fig.III-66 : Diagramme de phase à T=0 K des états d'une chaîne (S,1) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 1, en fonction de r et k'.

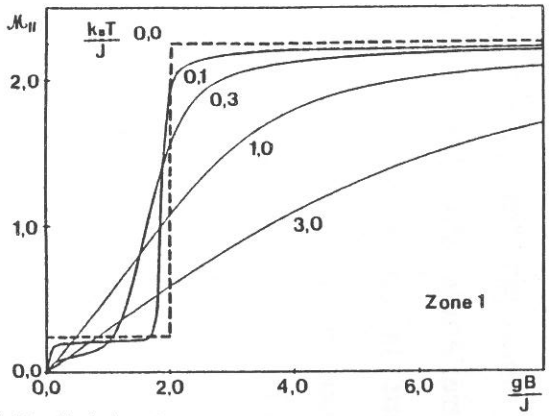


Fig.III-67 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 1, en fonction du champ réduit gB/J et pour diverses valeurs du rapport k_BT/J ($J>0$, g=1, d=3 ; zone 1 : k_z=-0,50 , r=1,25).

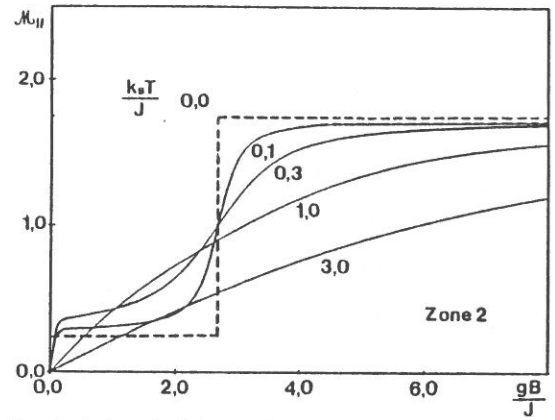


Fig.III-68 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 1, en fonction du champ réduit gB/J et pour diverses valeurs du rapport k_BT/J ($J>0$, g=1, d=3 ; zone 2 : k_z=0,50 , r=0,75).

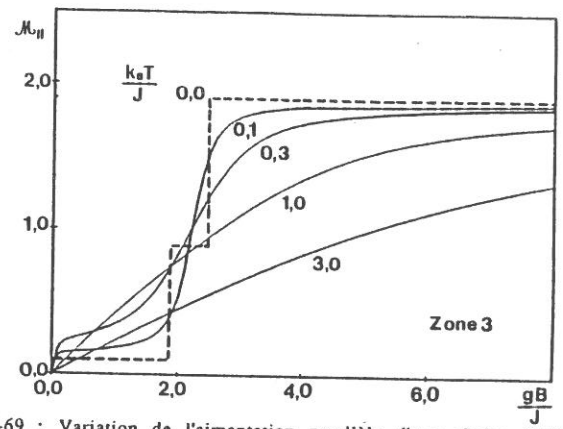


Fig.III-69 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 1, en fonction du champ réduit gB/J et pour diverses valeurs du rapport k_BT/J ($J>0$, g=1, d=3 ; zone 3 : k_z=0,50 , r=0,90).

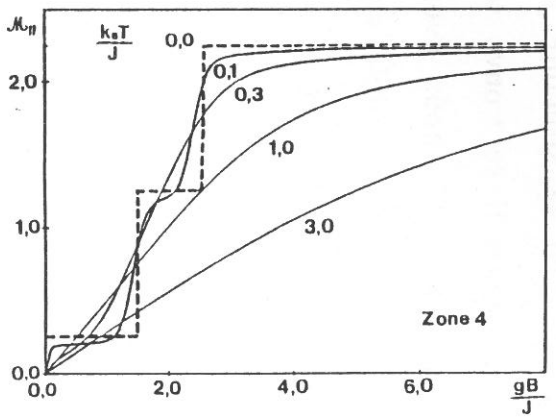


Fig.III-70 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 1, en fonction du champ réduit gB/J et pour diverses valeurs du rapport k_BT/J ($J>0$, g=1, d=3 ; zone 4 : k_z=0,50 , r=1,25).

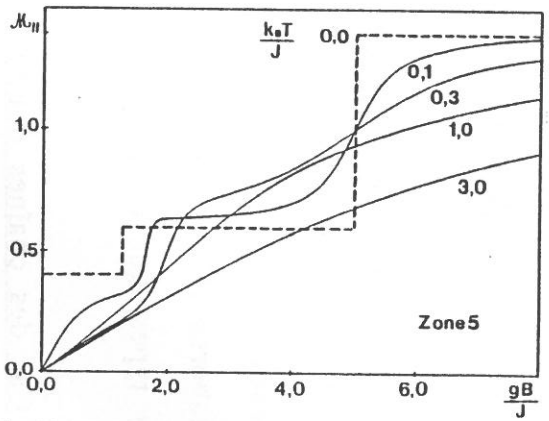


Fig.III-71 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 1, en fonction du champ réduit gB/J et pour diverses valeurs du rapport k_BT/J ($J>0$, g=1, d=3 ; zone 5 : k_z=2,25 , r=0,40).

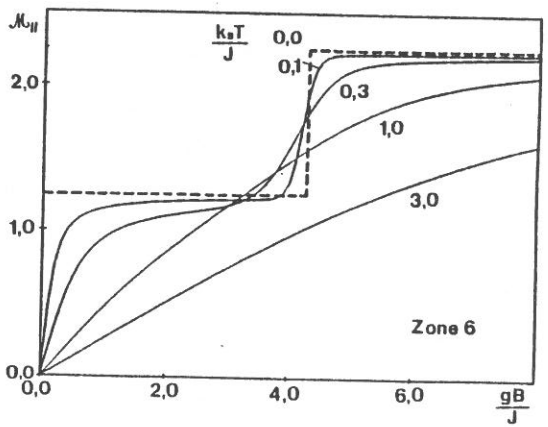


Fig.III-72 : Variation de l'aimantation parallèle d'une chaîne (S,1) présentant un couplage z-z et une anisotropie uniaxiale (le long de Oz) sur le spin 1, en fonction du champ réduit gB/J et pour diverses valeurs du rapport k_BT/J ($J>0$, g=1, d=3 ; zone 6 : k_z=2,25 , r=1,25).

caractère quantique du spin s, sont gommées, pour l'essentiel, dès que la température réduite $k_B T/J$ est de l'ordre de 0,1. On aboutit donc à la même conclusion qu'à la fin du paragraphe précédent. Ainsi, lorsqu'une chaîne est constituée d'une alternance de spins à nombres quantiques faibles et élevés, et lorsque le couplage est de type z-z, il n'y a pas d'inconvénients, dans un domaine très étendu de températures, à traiter les derniers comme des vecteurs classiques.

Contrairement au cas où l'anisotropie est portée par le spin classique, il n'est pas possible ici d'établir une expression analytique pour la susceptibilité perpendiculaire (voir §IV-1).

III-6. Chaînes complexes : définition des types A et B

Dans ce paragraphe, nous présentons diverses méthodes de résolution relatives à des chaînes de spins quantiques, de structures plus ou moins complexes, et dont on trouve des exemples dans divers composés récemment élaborés (De Ko-81, De Ko-85, Vi-87). Elles sont essentiellement de deux types, que nous appelons A et B (fig.III-73).

III-6-1. Cas des chaînes doubles (s',1/2) de type A

Nous étudions dans ce paragraphe le comportement d'une chaîne double de type A dont la structure a été donnée sur la figure III-73. Comme dans la pratique il se trouve souvent qu'au moins un des spins a pour nombre quantique 1/2, nous avons limité notre étude aux chaînes (s',1/2). Cette simplification réduit considérablement la complexité des expressions utiles tout en conservant les aspects essentiels de la méthode lorsqu'on la développe dans le cas général, c'est-à-dire pour des valeurs quelconques de s et s'.

Dans cette hypothèse, et avec les conventions des figures III-73-A

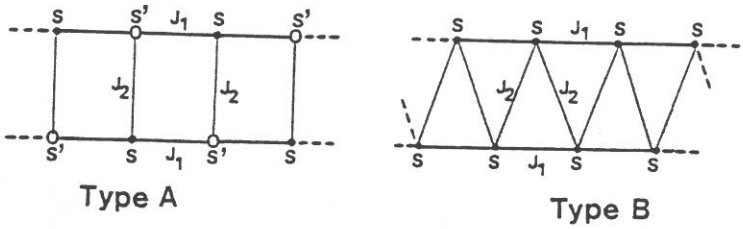


Fig.III-73 : Structure des chaînes complexes de type A et B.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
SCIENCES
TALENCE

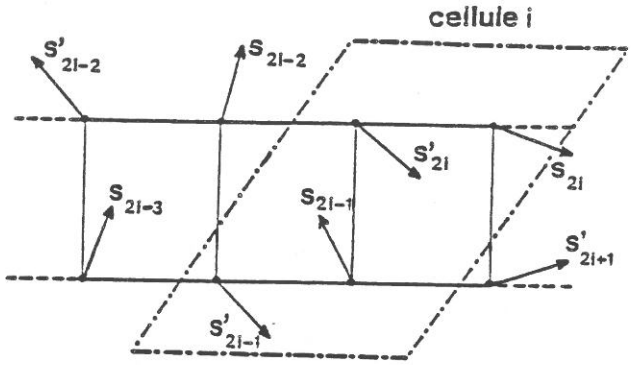


Fig.III-74 : Structure de la cellule élémentaire de la chaîne de type A.

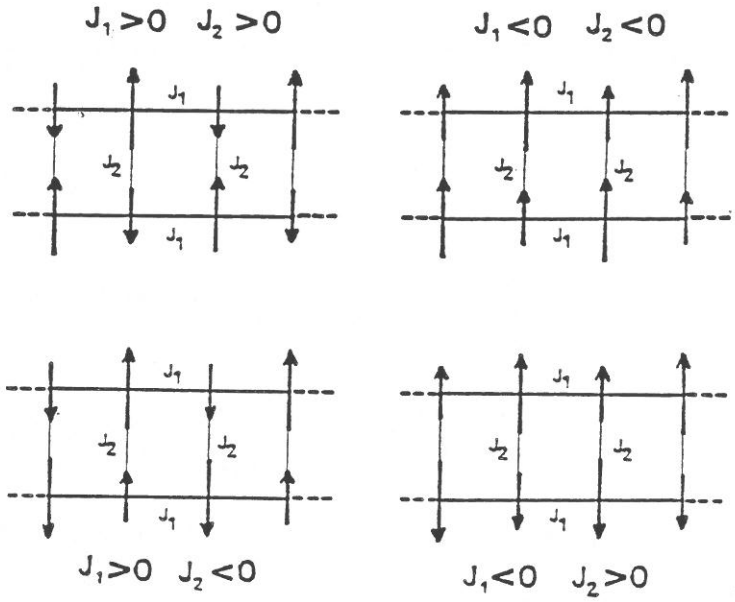


Fig.III-75 : Etats fondamentaux, à T=0 K, de la chaîne de type A, suivant la nature des signes de J_1 et J_2.

et III-74, l'hamiltonien se met sous la forme générale (I-3) avec :

$$H_i^{\text{éch.}} = J_1 \left((\mu_{2i-2} + \mu_{2i})\, m_{2i} + (\mu_{2i-1} + \mu_{2i-3})\, m_{2i-1} \right)$$

$$+ J_2 \left(\mu_{2i-2}\, m_{2i-1} + \mu_{2i-1}\, m_{2i} \right) \quad , \qquad \text{(III-99)}$$

et :

$$H_i^{\text{mag.}} = - \left(g(\mu_{2i-1} + \mu_{2i}) + G(m_{2i-1} + m_{2i}) \right) B \quad . \qquad \text{(III-100)}$$

Dans ces expressions, m_i et μ_i représentent respectivement les composantes z des spins **s'** et **s** ; le champ magnétique **B** est appliqué suivant la direction Oz.

Le détail des calculs de la fonction de partition et de la susceptibilité parallèle est donné dans l'annexe 22. Le comportement de la susceptibilité parallèle dépend essentiellement, à basse température, de l'existence (conditionnée par les signes des interactions J_1 et J_2) d'un moment magnétique dans l'état fondamental. Ce moment magnétique peut être nul dans diverses circonstances (fig.III-75) : ou bien chacun des sous-réseaux (spins 1/2 et spins s') pris séparément est antiferromagnétique (c'est ce qui se passe lorsque J_1 et J_2 ont des signes opposés) ; ou bien chacun d'eux est ferromagnétique (J_1 et J_2 sont de même signe), mais leurs moments doivent alors se compenser (r=1). Nous avons déjà mentionné que ce type accidentel de compensation est peu probable. En revanche, il est possible d'imaginer des situations où la compensation est réalisée de façon simplement approchée. Des comportements complexes, de même nature que ceux qui ont été décrits dans le paragraphe III-1, peuvent alors se manifester. Nous ne reviendrons pas ici sur le détail de cette étude, présenté à la fin de l'annexe 22 ; nous nous bornerons à examiner les cas où r est nettement différent de l'unité.

Les courbes de la figure III-76 sont toutes relatives à une chaîne (1,1/2) de type A. Le rapport r des moments est pris égal à 2,5 ; enfin, $|J_1|$ est supposée très supérieure à $|J_2|$, dans le but d'examiner plus précisément l'influence sur les propriétés magnétiques d'un faible couplage entre les chaînes, comme il en existe inévitablement dans les composés dits monodimensionnels que l'on est amené à étudier.

La courbe (- -) correspond à deux chaînes ferrimagnétiques dans lesquelles les moments magnétiques sont couplés ferromagnétiquement par l'interaction ($J_1 < 0$). Chacune d'elle présente donc un comportement très classique avec divergence exponentielle du produit $\chi_{//}T$ aux basses températures. Le couplage entre ces deux chaînes a pour seul effet d'accentuer cette divergence dès que la température est assez basse pour que le produit de $|J_2|$ par la longueur de corrélation ξ (relative à chaque chaîne simple) soit supérieur à k_BT. Cette influence est particulièrement visible sur la courbe (- -) de l'encart de la figure III-76, où l'on a représenté la variation thermique de T $Ln(\chi_{//}T)$. En passant à la courbe (- +), seul le sens du couplage entre les deux chaînes est modifié. Lorsque la température s'abaisse, nous observons une augmentation de la susceptibilité parallèle, jusqu'à ce que le couplage entre les chaînes, devenant efficace, donne lieu à une rapide décroissance. On peut considérer, ici encore, que le changement de régime se produit lorsque l'énergie associée au couplage entre deux blocs rigides (de longueur ξ), appartenant à des chaînes voisines, est du même ordre de grandeur que le terme d'agitation thermique. La température correspondante, T_0, est donc donnée par la solution de l'équation en T :

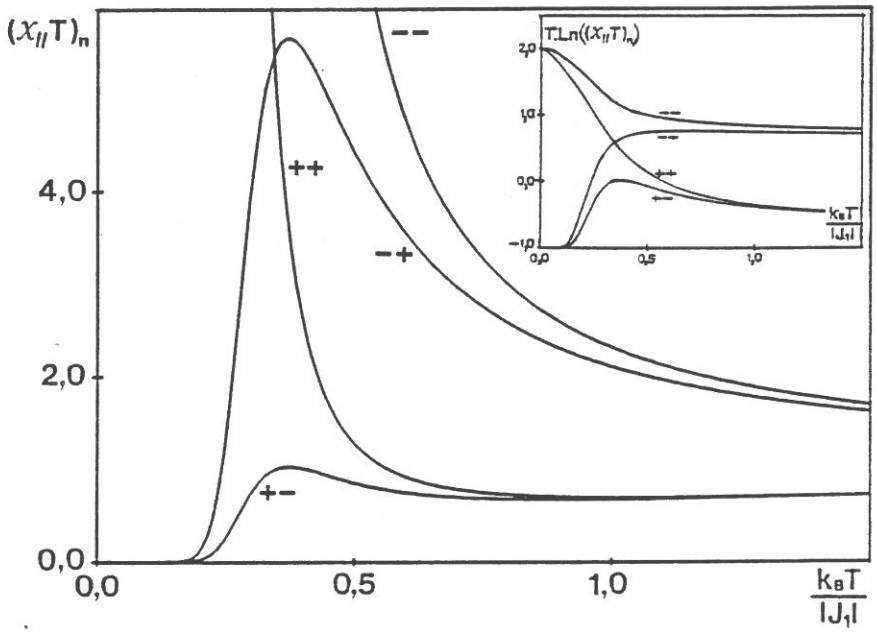


Fig.III-76 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne de type A ($s'=1$, $s=1/2$, $r=2,5$; $|J_2|= 0,05\ |J_1|$; les signes qui repèrent les courbes (- - , - + , + + ,+ -) sont ceux qui affectent les valeurs des interactions J_1 et J_2) ; encart : variation thermique de $T.Ln(\chi_{//}T)$ pour les mêmes données).

$$k_B T \underset{T \to 0}{\sim} \left| \frac{J_2}{J_1} \right| \xi(k_B T) \quad , \qquad \text{(III-101)}$$

où la longueur de corrélation ξ est donnée par (I-50). Avec la valeur choisie pour $|J_2|$ et $|J_1|$, nous obtenons pour T_0 la valeur $0{,}34|J_1|/k_B$. Le très bon accord entre cette valeur et la position $(0{,}36|J_1|/k_B)$ du maximum de la courbe (- +) établit la validité du critère que nous proposons.

Les situations illustrées par les courbes (+ +) et (+ -) diffèrent de ce qui précède par le fait que le couplage est maintenant antiferromagnétique au sein de chaque chaîne simple. L'effet essentiel consiste en une réduction de l'amplitude des susceptibilités (grosso modo dans le rapport $(r-1)^2/(r+1)^2$), avec un changement de régime analogue au voisinage de $0{,}36|J_1|/k_B$.

<u>Application :</u> cas du composé $(VO)_2P_2O_7$

Ce composé synthétisé par Gorbunova et al. (Go-79) et étudié expérimentalement par Benkhouja (Be-88a) est caractérisé par la présence de chaînes simples d'octaèdres VO_6 liés entre eux par la mise en commun d'un sommet ; ces chaînes se développent parallèlement à l'axe c. Elles sont associées par paire, chaque octaèdre d'une chaîne partageant une arête avec l'octaèdre correspondant de la chaîne voisine. Les chaînes doubles ainsi constituées sont séparées les unes des autres par des groupements PO_4^{3-} qui assurent une isolation magnétique convenable (fig.III-77). Les ions vanadyle $(VO)^{2+}$ étant caractérisés par un moment cinétique de spin de nombre quantique 1/2, nous aurons donc affaire ici à une chaîne double (1/2,1/2).

Le meilleur accord entre la théorie et les résultats expérimentaux

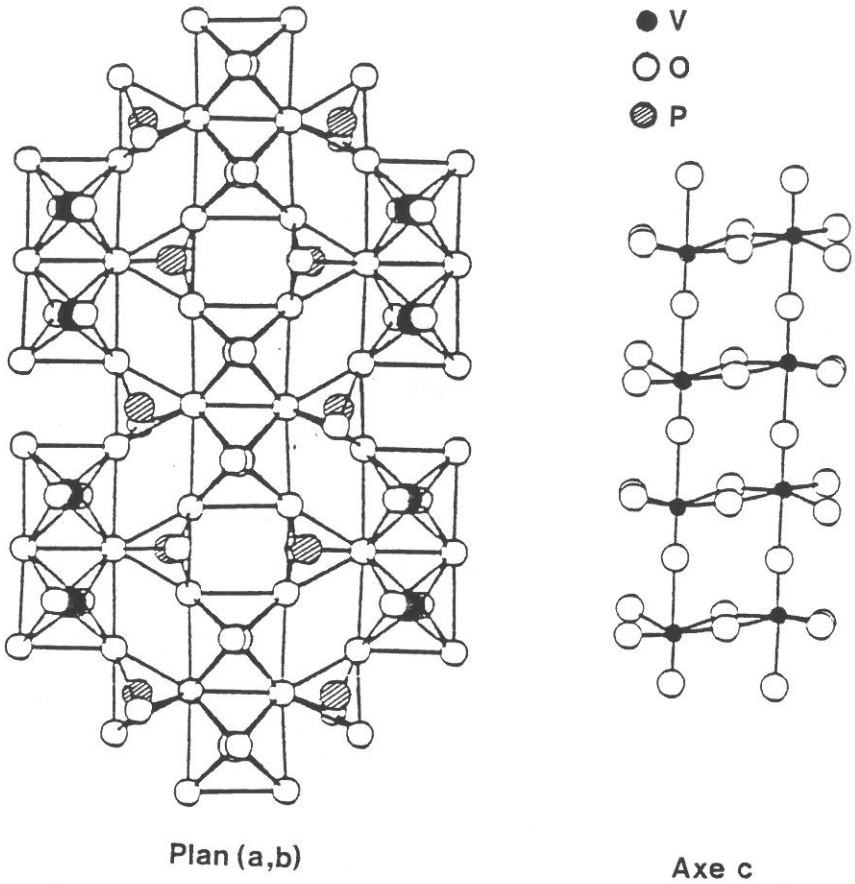


Fig.III-77 : Structure du composé $(VO)_2P_2O_7$.

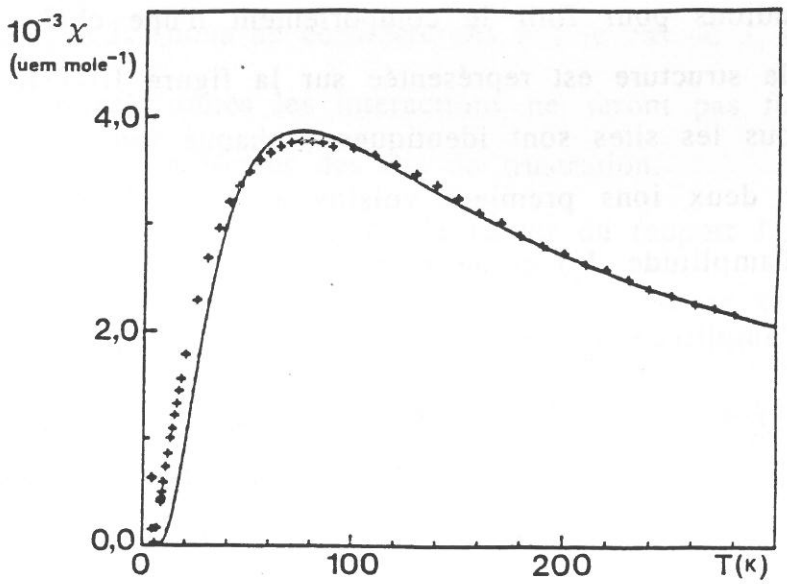


Fig.III-78 : Variation thermique de la susceptibilité du composé $(VO)_2P_2O_7$ (trait continu : comportement théorique).

(fig.III-78) est obtenu pour J_1=149 K, J_2=0,003 K et un facteur de Landé g égal à 2,04 (ce qui est la valeur généralement observée pour l'ion vanadyle). Il apparaît donc que des couplages de type antiferromagnétique se développent essentiellement le long de l'axe de la chaîne et que les interactions entre les chaînes sont très faibles. Cela tient au fait que les orbitales de l'ion vanadyle et des atomes d'oxygène du plan de base de l'octaèdre sont orthogonales : la densité électronique est donc maximale le long de l'axe de la chaîne, privilégiant fortement les couplages intrachaînes par rapport aux couplages interchaînes. Il convient enfin de noter l'écart qui existe à basse température ($T < 25$ K) entre les résultats théoriques et expérimentaux : cela tient vraisemblablement au fait que les interactions entre les diverses chaînes doubles présentes dans la structure de $(VO)_2P_2O_7$ ne sont plus négligeables (Be-88a).

III-6-2. Cas des chaînes doubles (1/2,1/2) de type B

Nous étudions pour finir le comportement d'une chaîne double de type B dont la structure est représentée sur la figure III-73B. Nous supposons que tous les sites sont identiques ; chaque ion occupant un site interagit avec deux ions premiers voisins au sein d'une même chaîne (interaction d'amplitude J_1) et deux ions appartenant à la chaîne voisine (interaction d'amplitude J_2). Nous noterons que ce problème est toujours équivalent à celui d'une chaîne régulière au sein de laquelle on tient compte des interactions entre premiers et entre seconds voisins. Ce type de chaîne se rencontre par exemple dans $VO(HPO_4),4H_2O$. Dans ce composé, les moments magnétiques sont portés par les ions $(VO)^{2+}$ de spin 1/2. En vue d'interpréter les propriétés de ce composé, nous avons volontairement limité notre étude théorique aux chaînes doubles (1/2,1/2). Cette simplification réduit considérablement la complexité des expressions uti-

les sans masquer les aspects essentiels de la méthode.

L'hamiltonien se met sous la forme générale (I-3), avec :

$$H_i^{\text{éch.}} = J_1 (\mu_i \mu_{i+1} + \mu'_i \mu'_{i+1}) + J_2 \mu'_i (\mu_i + \mu_{i+1}) \quad , \qquad \text{(III-102)}$$

et :

$$H_i^{\text{mag.}} = - g (\mu_i + \mu'_i) B \quad , \qquad \text{(III-103)}$$

(la cellule courante i est définie sur la figure III-79). Dans ces expressions, μ_i et μ'_i représentent les composantes z respectives des spins 1/2 situés sur chacune des deux chaînes, et le champ magnétique **B** est appliqué suivant la direction Oz.

Le détail des calculs de la fonction de partition et de la susceptibilité parallèle est donné dans l'annexe 23. La discussion des comportements à basse température est liée, cette fois, à la compétition entre les interactions d'amplitudes J_1 et J_2 : en raison de la structure de la chaîne, du signe de J_1 et J_2 (nous ne considérerons pas le cas où J_1 et J_2 sont toutes deux négatives), toutes les interactions ne seront pas forcément satisfaites ; il pourra se présenter des cas de frustration.

Lorsque J_1 et J_2 sont positives, la valeur du rapport J_2/J_1 conditionne la nature de l'état fondamental de la chaîne double au zéro absolu (fig. III-80a). Si ce rapport est inférieur à 2, les interactions intrachaînes l'emportent sur les interactions interchaînes. Chaque chaîne simple présente un arrangement antiferromagnétique ; le moment magnétique total est nul et le produit $\chi_{//}T$ tend vers 0 au zéro absolu :

$$J_1, J_2 > 0 \; ; \; \frac{J_2}{J_1} < 2 \qquad \chi_{//} T \underset{T \to 0}{\sim} \exp\left(\frac{\beta}{2} (J_2 - 2J_1) \right) . \qquad \text{(III-104)}$$

Mais en observant la figure III-80, on constate que, pour les paires cons-

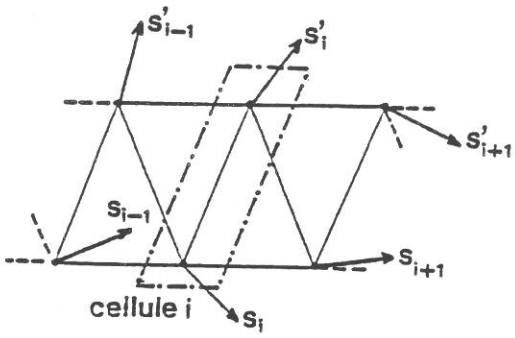


Fig.III-79 : Structure de la cellule élémentaire de la chaîne de type B.

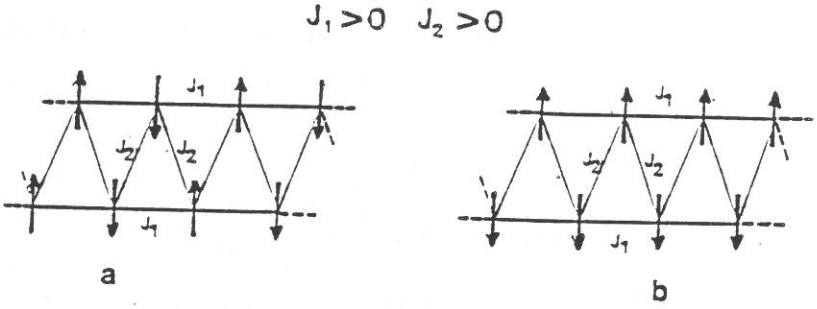


Fig.III-80 : Etats fondamentaux, à T=0 K, de la chaîne de type B, (J_1 et J_2 positives ; a : $J_2/J_1 < 2$, b : $J_2/J_1 > 2$).

tituées de spins appartenant à deux chaînes différentes, une sur deux présente un arrangement ferromagnétique : nous avons donc affaire à un phénomène de frustration (partielle) entre les deux chaînes.

Lorsque J_2/J_1 est supérieur à 2, les interactions interchaînes l'emportent. Les paires de spins appartenant à des chaînes différentes présentent cette fois un arrangement antiferromagnétique alors que les spins de chaque chaîne simple sont contraints de prendre un arrangement ferromagnétique : le phénomène de frustration se manifeste cette fois au sein de chaque chaîne simple. La chaîne double présente un arrangement globalement antiferromagnétique ; le moment magnétique total est nul et le produit $\chi_{//}T$ tend vers 0 au zéro absolu (fig.III-80b) :

$$J_1, J_2 > 0 \; ; \; \frac{J_2}{J_1} > 2 \qquad \chi_{//}T \underset{T \to 0}{\sim} \exp\left(\frac{\beta}{2}(2J_1 - J_2)\right) . \qquad \text{(III-105)}$$

Dans la situation critique où le rapport vaut 2, aucune des interactions ne l'emporte sur l'autre ; tout se passe à basse température comme si les spins 1/2 étaient indépendants ; le produit $\chi_{//}T$ suit donc une loi de type Curie (cf. A23-10) :

$$J_1, J_2 > 0 \; ; \; \frac{J_2}{J_1} = 2 \qquad \chi_{//}T \underset{T \to 0}{\to} 0{,}085 . \qquad \text{(III-106)}$$

Ces comportements sont illustrés par les courbes de la figure III-81.

Lorsque J_1 et J_2 sont de signes opposés, deux cas de figures peuvent se présenter. Dans le cas $\{J_1 > 0, J_2 < 0\}$, le rapport $|J_2|/J_1$ conditionne encore la nature de l'état fondamental de la chaîne au zéro absolu (fig. III-82). Lorsqu'il est inférieur à 2, la situation est tout à fait semblable au cas $\{J_1 > 0, J_2 > 0, J_2/J_1 < 2\}$; chaque chaîne simple présente un arran-

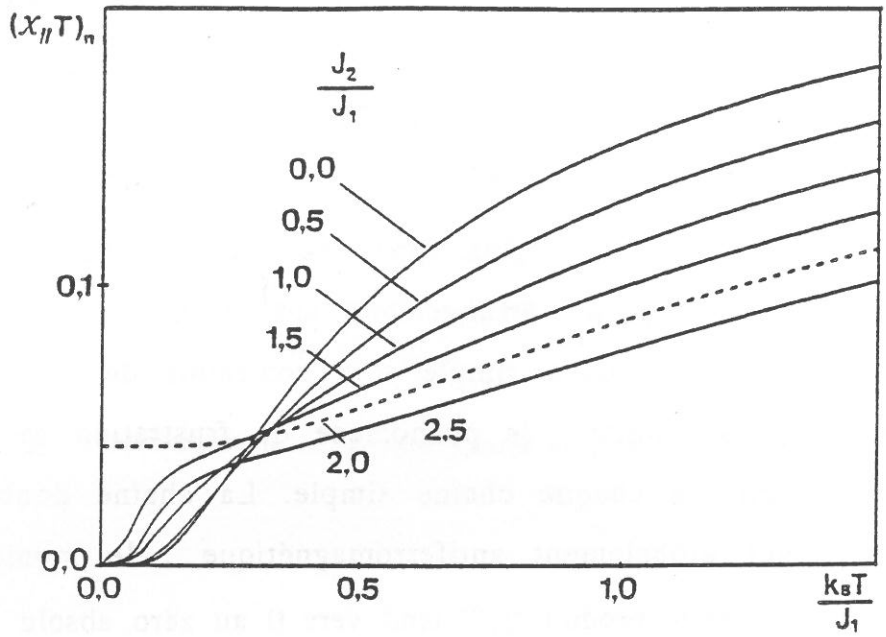


Fig.III-81 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne de type B (1/2,1/2) pour diverses valeurs du rapport J_2/J_1 ($J_1 > 0$).

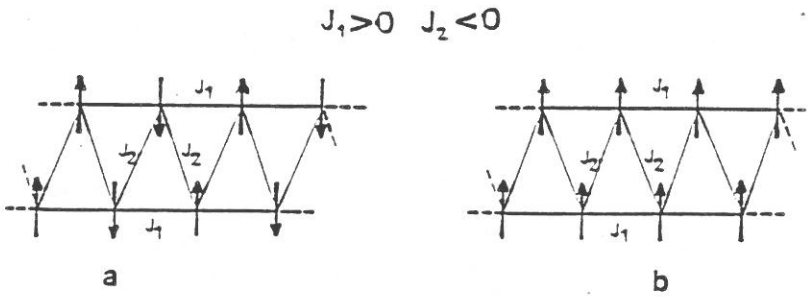


Fig.III-82 : Etats fondamentaux, à T=0 K, de la chaîne de type B, ($J_1 > 0$, $J_2 < 0$; a : $|J_2|/J_1 < 2$, b : $|J_2|/J_1 > 2$).

gement antiferromagnétique ; le moment magnétique total est nul et le produit $\chi_{//}T$ tend vers 0 au zéro absolu :

$$J_1>0,\ J_2<0\ ;\ \frac{|J_2|}{J_1}<2 \qquad \chi_{//}T \underset{T\to 0}{\sim} \exp\left(-\frac{\beta}{4}(2J_1+J_2)\right) . \qquad \text{(III-107)}$$

Les paires de spins appartenant à deux chaînes différentes présentent également (dans la proportion de une sur deux) un phénomène de frustration (fig.III-82a). Lorsque $|J_2|/J_1$ est supérieur à 2, les couplages interchaînes l'emportent : un phénomène de frustration (totale) apparaît à l'intérieur de chaque chaîne simple. La chaîne double présente un arrangement globalement ferromagnétique (fig.III-82b) ; le moment magnétique total n'étant plus nul, le produit $\chi_{//}T$ diverge au zéro absolu :

$$J_1>0,\ J_2<0\ ;\ \frac{|J_2|}{J_1}>2 \qquad \chi_{//}T \underset{T\to 0}{\sim} \exp\left(-\frac{\beta}{2}(2J_1+J_2)\right) . \qquad \text{(III-108)}$$

Dans la situation critique où le rapport vaut 2, tout se passe comme si les spins 1/2 étaient indépendants ; le produit $\chi_{//}T$ suit donc une loi de type Curie (cf. A23-13) :

$$J_1>0,\ J_2<0\ ;\ \frac{|J_2|}{J_1}=2 \qquad \chi_{//}T \underset{T\to 0}{\rightarrow} 0{,}583 . \qquad \text{(III-109)}$$

Ces comportements sont illustrés par les courbes de la figure III-83.

Dans le cas $\{J_1<0,\ J_2>0\}$, l'état fondamental de la chaîne au zéro absolu ne dépend plus du rapport $J_2/|J_1|$ (fig.III-84). La chaîne double présente un arrangement globalement antiferromagnétique ; le moment magnétique total est nul et, comme on pouvait s'y attendre, le produit $\chi_{//}T$ tend vers 0 au zéro absolu, indépendamment de la valeur de J_2 :

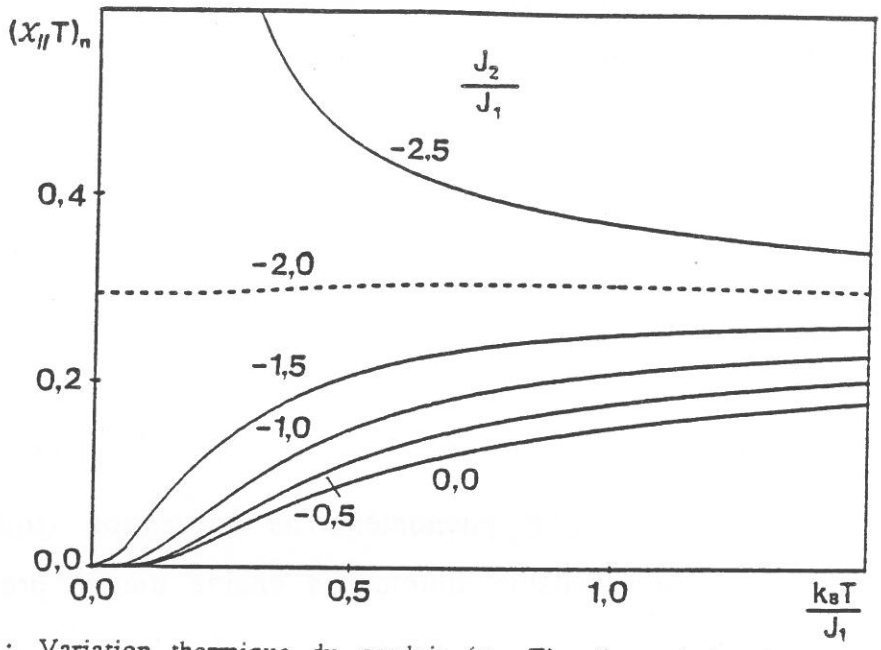


Fig.III-83 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne de type B (1/2,1/2) pour diverses valeurs du rapport J_2/J_1 ($J_1 > 0$).

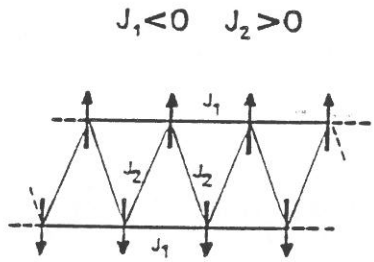


Fig.III-84 : Etats fondamentaux, à T=0 K, de la chaîne de type B, ($J_1 < 0$, $J_2 > 0$).

$$\chi_{//}T \underset{T \to 0}{\sim} \exp(\beta J_1) \quad . \qquad \text{(III-110)}$$

Ce comportement est illustré par les courbes de la figure III-85.

Application : cas du composé $VO(HPO_4),4H_2O$

Ce composé synthétisé par Leonowicz et al. (Le-85) et étudié expérimentalement par Belaiche (Be-88b) présente des doubles chaînes infinies d'octaèdres et de tétraèdres alternés disposées suivant l'axe a de la structure : les octaèdres VO_6 partagent un atome d'oxygène trans- avec les tétraèdres constitués par les ions phosphate PO_4^{3-} proches voisins. Malgré la distance qui sépare les ions vanadium IV, l'agencement fait apparaître des chaînes doubles couplées entre elles par des liaisons assurant deux types d'interactions magnétiques (fig.III-86). Ces chaînes doubles sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène de type Van der Waals (fig.III-87) : la première lie l'atome d'oxygène O_{13} du tétraèdre P_1 à l'atome d'oxygène O_{15} du tétraèdre P_2 le long d'une même chaîne ; la seconde lie l'atome d'oxygène O_3 de l'octaèdre V_1 à l'atome d'oxygène O_{12} de l'octaèdre V_2 dans la chaîne adjacente. Ces liaisons ménagent des canaux parallèles à l'axe a. Elles assurent la cohésion cristalline tout en garantissant une isolation magnétique convenable des chaînes doubles.

Les mesures magnétiques ont été réalisées par Belaiche (Be-88b). Le meilleur accord entre la théorie et les résultats expérimentaux (fig.III-88) est obtenu pour J_1=9,3 K, J_2=-1,7 K et un facteur de Landé g égal à 1,90 (ce qui est proche de la valeur généralement observée pour l'ion vanadyle). Lorsque la température s'abaisse, la susceptibilité augmente, passe par un maximum pour T=5 K, puis diminue pour tendre vers 0, lorsque le couplage entre les deux chaînes devient efficace. Cette

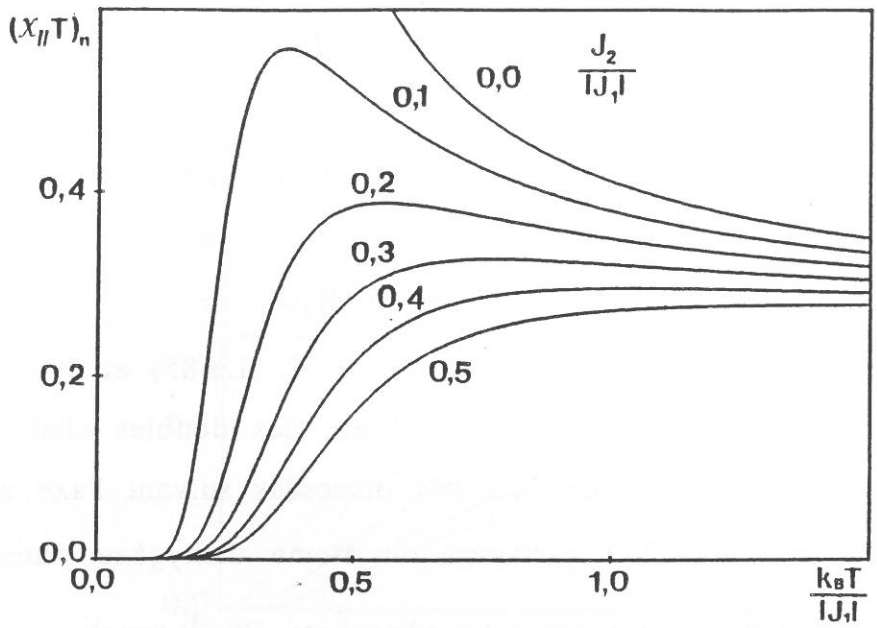


Fig.III-85 : Variation thermique du produit $(\chi_{//}T)_n$ d'une chaîne de type B (1/2,1/2) pour diverses valeurs du rapport $J_2/|J_1|$ ($J_1 < 0$).

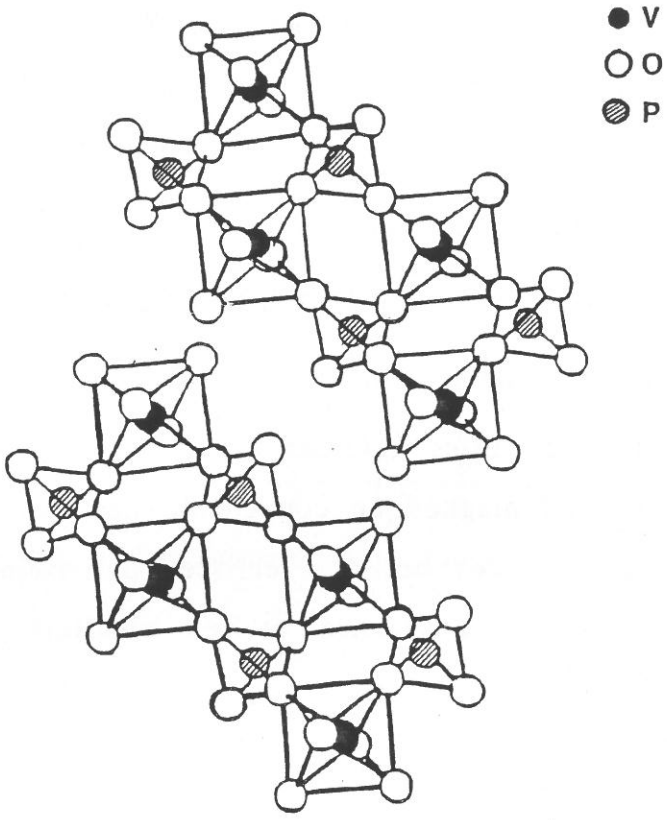


Fig.III-86 : Structure du composé $VO(HPO_4),4H_2O$.

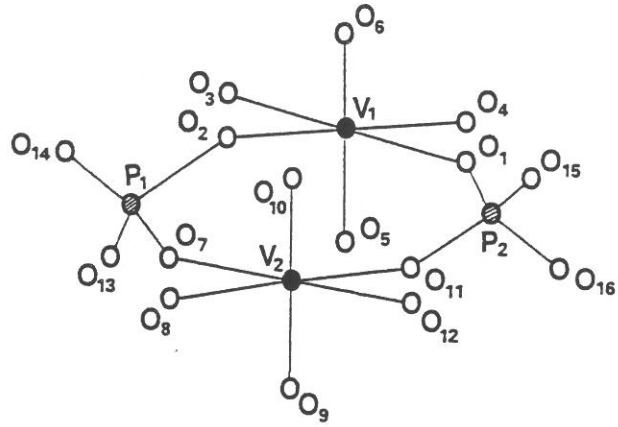


Fig.III-87 : Structure de la maille élémentaire de $VO(HPO_4),4H_2O$.

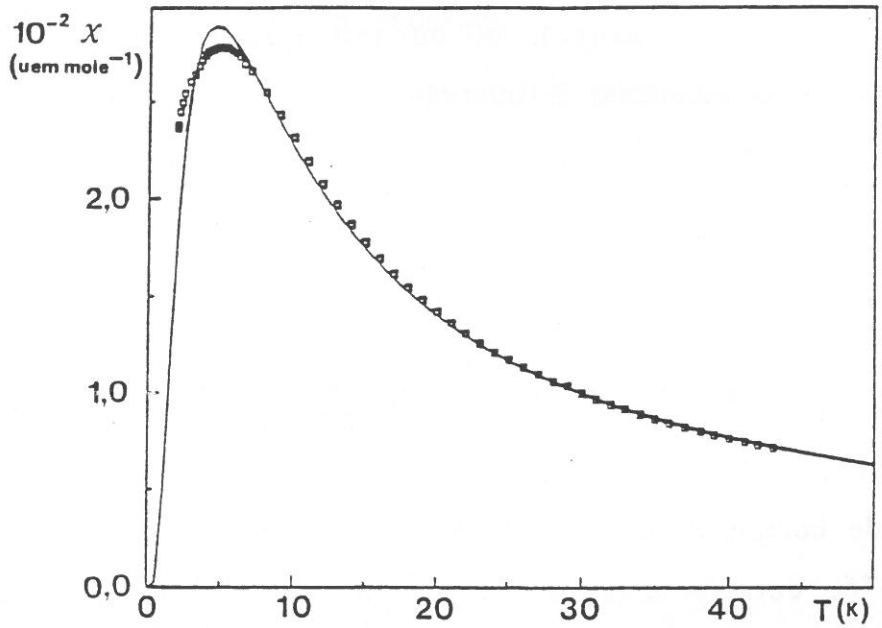


Fig.III-88 : Variation thermique de la susceptibilité du composé $VO(HPO_4),4H_2O$ (trait continu : comportement théorique).

température à laquelle survient le changement de régime est également donnée approximativement par la solution de l'équation (III-101). Un tel comportement s'apparente à celui d'une chaîne homo- gène régulière quantique antiferromagnétique, présentant un couplage z-z. Cela signifie que l'interaction intrachaînes J_1 (positive) l'emporte en valeur absolue sur l'interaction interchaînes J_2 (négative). On notera qu'une interaction J_2 positive conduirait au même comportement, mais avec un maximum de susceptibilité moins marqué. Si la position de ce maximum est la même pour les courbes théorique et expérimentale, il apparaît toutefois un léger écart sur sa hauteur et sa largeur. Cette différence résulte certainement de l'approximation effectuée sur la nature des interactions (toutes de type superéchange), et du fait que les interactions entre chaînes doubles commencent à intervenir aux très basses températures.

III-6-3. Conclusion

L'étude qui précède montre que l'influence du couplage inter-chaînes peut être très grande à basse température même lorsque J_2 est faible, à condition que ce couplage n'introduise pas de frustrations. La différence de comportement traduite par les courbes (+ +) et (+ -) de la figure III-76, correspondant à un système non frustré, illustre bien l'importance, dans ce cas, des effets à basse température du couplage interchaînes. Il en va de même pour les courbes (- +) et (- -) de cette même figure. Les figures III-81, 83 et 85 correspondent à des chaînes de type B, susceptibles de donner lieu à des structures frustrées lorsque l'interaction J_1 entre premiers voisins d'une même chaîne est antiferro-magnétique ($J_1 > 0$). Les figures III-81 et 83 relatives à ce cas indiquent

clairement que $|J_2|$ doit atteindre des valeurs comparables à J_1 pour que le couplage interchaînes altère sensiblement le comportement de la susceptibilité à basse température. En revanche, la figure III-85, relative à deux chaînes ferromagnétiques couplées antiferromagnétiquement, sans frustrations, souligne le rôle déterminant du couplage interchaînes, même très faible, à basse température. En conséquence, et cette conclusion peut être étendue au cas où un nombre plus élevé de chaînes interagissent, ce qui est fondamental, plus encore que l'amplitude de cette interaction, c'est l'introduction ou non des frustrations par ces couplages : s'il y a frustration, on peut ignorer, dans une grande mesure, les couplages interchaînes. Cette conclusion rejoint un des aspects qui contribue à faire du composé K_2NiF_4 un prototype des systèmes magnétiques bidimensionnels (Li-67). En effet, dans ce composé dont la structure dérive de la pérovskite, le moment d'un ion Ni^{2+} appartenant à un plan pérovskite est soumis, de la part des ions nickel appartenant à chacun des plans voisins, à un champ d'échange nul de telle sorte que les plans sont réellement indépendants les uns des autres. Le fait que ce champ soit nul traduit simplement que la structure présente des interactions frustrées.

III-7. Conclusion

Les études présentées dans ce chapitre constituent des progrès déterminants dans la compréhension et la prévision du comportement de diverses catégories de chaînes ferrimagnétiques présentant un couplage z-z. Ces progrès ont été accomplis dans plusieurs directions différentes.

Partant d'un travail préliminaire de Kramers et Wannier (Kr-41) concernant des chaînes simples, homogènes, infinies, constituées de spins quantiques 1/2, nous avons appliqué la même technique (utilisant une

matrice de transfert) à des chaînes alternées, régulières, quantique-quantique de type (s',1/2) puis à des chaînes de même nature de type (s',s). Nous avons constaté que la taille de la matrice de transfert (liée à la valeur du nombre quantique s que nous avons supposé inférieur ou égal à s') permettait de réaliser un traitement littéral ($s \leqslant 1$) ou numérique ($s > 1$) pour obtenir la valeur propre de plus grand module et, partant, les grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la chaîne. Alors que les modèles prenant en compte des couplages isotropes ne permettaient l'accès qu'à la susceptibilité parallèle et à la chaleur spécifique (non examinée dans ce mémoire), nous avons pu ici obtenir une expression littérale de l'aimantation parallèle ; mais lorsque le champ **B** devient perpendiculaire à l'axe Oz, il n'est plus possible d'obtenir l'aimantation ou la susceptibilité perpendiculaires. Comme lors du chapitre précédent consacré aux chaînes présentant un couplage isotrope, la prise en compte d'une alternance dans les nombres quantiques de spin s'est révélée extrêmement riche, laissant notamment prévoir une extraordinaire variabilité du comportement de la susceptibilité parallèle au voisinage du zéro absolu, en fonction des paramètres caractéristiques de la chaîne.

Généralisant cette méthode, nous avons développé toute une série de nouveaux modèles qui présentent désormais un champ d'application considérable : passage d'un spin de nombre quantique quelconque s' à un spin classique ; introduction d'une alternance dans les interactions d'échange, venant se superposer à une alternance des spins, caractéristique d'une structure ferrimagnétique ; développement d'un modèle dans lequel tous les paramètres associés à une cellule prennent un caractère aléatoire. Si le remplacement du spin quantique s' par un spin classique permet en plus d'accéder à la susceptibilité perpendiculaire (sans toutefois obtenir l'aimantation perpendiculaire), nous avons vu, en revanche,

que la présence d'aléas sur les paramètres constitutifs de la chaîne empêchait d'établir une expression littérale de l'aimantation parallèle.

D'autre part, ce chapitre mettant l'accent sur des problèmes caractérisés par le rôle prépondérant que joue un couplage fortement anisotrope, nous avons examiné l'influence d'une anisotropie uniaxiale sur un spin quantique (de nombre quantique supérieur à 1/2) ou classique alternant avec un spin quantique 1/2, ou sur un spin 1 alternant avec un spin classique.

Pour finir, nous avons regardé l'influence d'un couplage interchaînes comme il en existe inévitablement dans les composés dits monodimensionnels que l'on est amené à étudier.

La plupart de ces modèles se sont révélés indispensables pour l'interprétation des divers résultats expérimentaux qui ont été présentés au cours de ce chapitre. Nous avons constaté qu'il n'était pas toujours possible d'obtenir des expressions analytiques pour les diverses observables de la chaîne. Ces difficultés vont faire l'objet d'une étude plus systématique au cours du chapitre IV.

Chapitre IV

GENERALISATION : SYSTEMES PHYSIQUES MONODIMENSIONNELS SUSCEPTIBLES D'ETRE ANALYSES PAR UNE METHODE MATHEMATIQUE DE TYPE RECURRENT

Les études qui ont été présentées dans les chapitres II et III sont basées sur une méthode mathématique de type récurrent : les propriétés physiques de la chaîne magnétique contenant N+1 cellules élémentaires sont déduites de celles de la chaîne contenant N cellules par une transformation spécifique (Ge-89c). Dans tous les cas, la connaissance des caractéristiques de la transformation est suffisante pour accéder aux propriétés physiques essentielles. Par exemple, si la transformation est caractérisée par une matrice, nous avons vu que la fonction de partition de la chaîne infinie coïncide avec la valeur propre de plus grand module.

Dans ce chapitre, nous proposons deux objectifs : d'une part, déterminer les conditions qui permettent un traitement récurrent dans le cas d'un système physique monodimensionnel infini quelconque (c'est-à-dire pas nécessairement magnétique) ; d'autre part, définir les articulations essentielles du traitement mathématique dans les conditions les plus générales.

IV-1. La condition fondamentale

La condition essentielle que doit respecter le système infini 1-d pour que l'on puisse lui appliquer la méthode récurrente est la suivante : l'hamiltonien doit pouvoir être mis sous la forme d'une somme infinie :

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_i \quad , \tag{IV-1}$$

dont les éléments commutent deux à deux. Cette condition est respectée dans le problème résolu par Fisher grâce à l'approximation classique (nombre quantique de spin infini). Elle est respectée aussi dans les problèmes qui font intervenir uniquement des couplages z-z entre les spins quantiques, à condition qu'aucun champ magnétique ne soit appliqué normalement à la direction Oz (si un champ est appliqué normalement à cette direction, on doit faire appel à un autre type d'approche (Fi-60, Ka-62 et Fi-62)).

La première conséquence de cette condition est que l'opérateur $\exp(-\beta\mathcal{H})$ présent dans la fonction de partition peut être mis sous la forme d'un produit :

$$\exp(-\beta\mathcal{H}) = \prod_i \exp(-\beta\mathcal{H}_i) \quad . \tag{IV-2}$$

Mais il faut tout de suite analyser une autre conséquence de la commutativité de ces opérateurs, tout aussi importante dans le développement de la méthode. En raison de la structure 1-d de l'hamiltonien, il est possible d'attribuer les indices de telle sorte que $\mathcal{H}_i$ partage des variables dynamiques avec $\mathcal{H}_{i-1}$ et $\mathcal{H}_{i+1}$ seulement. Soit $\{R_{i\pm1}\}$ l'ensemble des variables dynamiques que $\mathcal{H}_i$ partage avec $\mathcal{H}_{i\pm1}$: un tel ensemble sera appelé un "relais". Les variables appartenant exclusivement à l'hamilto-

nien $\mathcal{H}_i$ (c'est-à-dire n'appartenant pas aux relais adjacents) constituent un ensemble que nous appellerons la "clé" $\{C_i\}$. Nous pouvons noter qu' une partie ou la totalité des clés peuvent être vides : c'est cette dernière situation qui est couramment rencontrée dans les articles les plus anciens (Fi-64, Is-25, Kr-41 et Ku-43). Le premier travail concernant des chaînes à "clé" non vides est celui de Seiden (Se-83) concernant la chaîne alternée classique-quantique (s=1/2) : les spins classiques tenaient en fait le rôle de "relais" tandis que les "clés" étaient constituées par les spins quantiques. L'apport essentiel de ce mémoire est d'avoir effectué une étude systématique des situations où les ensembles "clé" sont non vides. Le cas le plus exemplaire est celui traité dans le paragraphe II-4, où la clé est constituée par un ensemble isotrope mais quelconque de spins quantiques. Une étude faite par Le Lierzin et al. (Le Li-90) fait au contraire jouer le rôle de relais à des spins quantiques et celui de clé à des ensembles aléatoires de spins classiques.

Cette décomposition de la chaîne abstraite en clés et relais permet une théorie généralisée de ses propriétés.

Désignons par $|X_i^u\rangle$ l'état propre courant de l'hamiltonien $\mathcal{H}_i$; cet état propre appartient à l'espace de Hilbert dans lequel agissent les opérateurs appartenant à $\{R_{i-1}\}$, $\{C_i\}$ et $\{R_i\}$. Nous pouvons développer cet état sous la forme :

$$|X_i^u\rangle = \sum_{\lambda,\mu,\nu} X_i^u(\lambda,\mu,\nu)\, |\lambda\rangle\, |\mu\rangle\, |\nu\rangle \quad . \qquad \text{(IV-3)}$$

Dans cette expression, λ, μ et ν sont des états appartenant aux espaces dans lesquels agissent les opérateurs des ensembles $\{R_{i-1}\}$, $\{C_i\}$ et $\{R_i\}$ respectivement. Définissons de la même façon les vecteurs propres $|X_{i+1}^t\rangle$:

$$|X^t_{i+1}> = \sum_{\nu,\rho,\sigma} X^t_{i+1}(\nu,\rho,\sigma)\, |\nu>|\rho>|\sigma> \quad , \qquad \text{(IV-4)}$$

où ρ et σ sont maintenant reliés à $\{C_{i+1}\}$ et $\{R_{i+1}\}$. Grâce à la séparation des variables, et quelles que soient les expressions normalisées des coefficients Y^u_i et Y^t_{i+1}, les états :

$$|x^u_i> = \sum_{\lambda,\mu,\nu,\rho,\sigma} X^u_i(\lambda,\mu,\nu)\, Y^u_i(\rho,\sigma)\, |\lambda>|\mu>|\nu>|\rho>|\sigma> \qquad \text{(IV-5)}$$

et :

$$|x^t_{i+1}> = \sum_{\lambda,\mu,\nu,\rho,\sigma} Y^t_{i+1}(\lambda,\mu)\, X^t_{i+1}(\nu,\rho,\sigma)\, |\lambda>|\mu>|\nu>|\rho>|\sigma> \qquad \text{(IV-6)}$$

sont à leur tour vecteurs propres de $\mathcal{H}_i$ et $\mathcal{H}_{i+1}$ respectivement ; mais ces deux états appartiennent maintenant au même espace qui est celui dans lequel opèrent toutes les variables dynamiques contenues dans $\{R_{i-1}\}$, $\{C_i\}$, $\{R_i\}$, $\{C_{i+1}\}$ et $\{R_{i+1}\}$. Puisque $\mathcal{H}_i$ et $\mathcal{H}_{i+1}$ commutent, ils possèdent les mêmes états propres, de sorte que $|X^u_i>$ et $|X^t_{i+1}>$ peuvent représenter le même état. Nous pouvons alors écrire l'égalité des coordonnées :

$$X^u_i(\lambda,\mu,\nu)\, Y^u_i(\rho,\sigma) = Y^u_{i+1}(\lambda,\mu)\, X^u_{i+1}(\nu,\rho,\sigma) \quad , \quad \forall\, \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma \,. \qquad \text{(IV-7)}$$

Cette relation a pour conséquence que X^u_i peut être écrit sous la forme d'un produit faisant intervenir, d'une part une fonction de λ et μ, et d'autre part une fonction de ν. Le raisonnement précédent associé aux hamiltoniens $\mathcal{H}_i$ et $\mathcal{H}_{i+1}$ peut être repris avec $\mathcal{H}_{i-1}$ et $\mathcal{H}_i$, conduisant ainsi au résultat que le coefficient X^u_i peut s'exprimer sous la forme d'un produit de trois fonctions, une de λ, une μ et une de ν. Ainsi, l'état propre courant $|X^u_i>$ est en réalité un produit tensoriel de trois états appartenant chacun à

l'un des trois espaces dans lesquels agissent séparément les opérateurs associés à $\{R_{i-1}\}$, à $\{C_i\}$ et à $\{R_i\}$:

$$|X_i^u\rangle = |\rho_{i-1}^u\rangle |\gamma_i^u\rangle |\rho_i^u\rangle \quad . \tag{IV-8}$$

Notons que les états $|\rho_i^u\rangle$ qui interviennent dans les états propres de $\mathcal{H}_i$ et $\mathcal{H}_{i+1}$ constituent le même ensemble. Enfin, les valeurs propres apparaissent comme des fonctions des trois nombres quantiques ρ_{i-1}, γ_i et ρ_i :

$$E_i^u = E_i^u(\rho_{i-1}^u, \gamma_i^u, \rho_i^u) \quad . \tag{IV-9}$$

Ces observations, conséquences de la condition initiale, facilitent l'obtention d'une expression générale de la fonction de partition.

IV-2. Fonction de partition

Considérons une chaîne finie commençant à la cellule C_0 et se terminant à la cellule C_N. Pour tout i compris entre 0 et N ($0 < i < N$), nous définissons la matrice $(\mathcal{T}_i)$ par son élément courant :

$$(\mathcal{T}_i)_{\rho_{i-1}\rho_i} = \sum_{u(\rho_{i-1},\rho_i)} \sum_{\gamma_i(u)} \exp\left(-\beta E_i^u(\rho_{i-1}, \gamma_i, \rho_i)\right) \quad . \tag{IV-10}$$

Dans cette expression, la somme sur u est limitée aux états qui contiennent à la fois $|\rho_{i-1}\rangle$ et $|\rho_i\rangle$ dans leur développement. S'agissant des hamiltoniens $\mathcal{H}_0$ et $\mathcal{H}_N$ qui font appel à deux ensembles d'états chacun ($\{R_{-1}\}$ et $\{R_N\}$ sont vides), nous définissons les vecteurs $\mathbf{W}_0$ et $\mathbf{W}_N$ par leurs composantes courantes :

$$W_0^{\rho_0} = \sum_{u(\rho_0)} \sum_{\gamma_0(u)} \exp\left(-\beta E_0^u(\gamma_0, \rho_0)\right) \quad , \tag{IV-11}$$

$$W_N^{\rho_{N-1}} = \sum_{u(\rho_{N-1})} \sum_{\gamma_N(u)} \exp\left(-\beta E_N^u(\rho_{N-1}, \gamma_N)\right) , \qquad \text{(IV-12)}$$

avec des restrictions analogues concernant les sommations sur u. Nous remarquons que, si l'ensemble $\{C_i\}$ est vide, la sommation sur le paramètre γ disparaît. Avec cet ensemble de conventions, la fonction de partition Z_N pour la chaîne préalablement définie s'écrit simplement :

$$Z_N = W_0^T \prod_{i=1}^{N} (\mathcal{T}_i)\, W_N \quad , \qquad \text{(IV-13)}$$

où W_0^T est le transposé du vecteur W_0. L'expression (IV-13) peut être considérée comme la forme la plus générale de la fonction de partition d'un système 1-d justiciable d'un traitement par récurrence. En principe, les expressions des valeurs moyennes thermodynamiques des diverses mesurables peuvent être déduites de Z_N par les dérivations appropriées.

IV-3. Mise en oeuvre pratique

D'un point de vue pratique, nous devons tout d'abord noter que les sommations sur les paramètres ρ et γ peuvent concerner un nombre infini de valeurs discrètes. Elles peuvent aussi se ramener à des intégrations chaque fois qu'au moins une des mesurables appartenant aux clés ou aux relais est classique et prend ses valeurs sur un continuum. Dans ce dernier cas, l'action de la matrice $(\mathcal{T}_i)$ sur un vecteur devient une opération de convolution portant sur une fonction. D'une façon générale, à ce stade du travail, chaque situation nécessite une technique adaptée dont les détails ne peuvent être déterminés que lorsque l'on est en face d'un problème spécifique. Nous avons présenté dans les chapitres II et III des exemples de situations particulières. Beaucoup d'autres sont ci-

tées en références (Du-68, Th-75, Ge-85, Xu-88, Ge-88 et Le Li-90).

Si l'on s'intéresse à des chaînes de longueur finie (régulières ou non), nous sommes en toute rigueur confrontés à un problème de clusters (dimension effective : zéro). Néanmoins, sauf si nous avons affaire à des chaînes extrêmement courtes, l'utilisation du procédé des matrices de transfert se révèle extrêmement efficace. Lorsque les chaînes considérées sont de longueur infinie, nous sommes confrontés à une nouvelle difficulté puisque l'expression (IV-13) suppose qu'on effectue un nombre infini de mutiplications matricielles. Toutefois, nous pouvons généraliser un processus déjà mis en oeuvre dans la littérature (Fi-64, Xu-88 et Ge-88) dans les problèmes de chaînes régulières que nous avons abordés. La chaîne considérée étant régulière, les relais sont tous équivalents, les clés aussi ; les hamiltoniens $\mathcal{H}_i$ sont formellement identiques : en conséquence, les matrices $(\mathcal{T}_i)$ sont toute carrées et égales entre elles. Soit $(\mathcal{T})$ leur expression commune et appelons v_1, v_2, v_3 ... les valeurs propres de $(\mathcal{T})$ classées dans l'ordre des modules décroissants ; soient $|V_1>$, $|V_2>$, $|V_3>$ ... les vecteurs propres associés. Il est clair que les applications successives de $(\mathcal{T})$ sélectionnent au sein de $\mathbf{W}_0$ et $\mathbf{W}_1$ les composantes associées à la valeur propre dominante, c'est-à-dire suivant $|V_1>$ (par la suite, $|V_1>$ sera appelé "vecteur propre dominant"). En définitive, lorsque N tend vers l'infini, la limite de $(\beta N)^{-1}Ln(Z_N)$, énergie libre rapportée à une cellule élémentaire, se comporte comme $\beta^{-1}Ln(v_1)$. Comme les valeurs moyennes thermodynamiques des mesurables de la chaîne sont déduites de cette quantité par simple dérivation, nous nous attendons à ce que v_1 soit réelle et positive et cela en dépit du fait que, dans le cas

général, les matrices ($\mathcal{T}_i$) sont réelles mais non symétriques.

IV-4. Cas des chaînes infinies non régulières

Dans le cas des chaînes de longueur finie, le traitement mathématique est indépendant du caractère régulier ou non régulier des chaînes ; en revanche nous avons dû limiter au cas des chaînes régulières l'extension du processus à des chaînes de longueur infinie. Nous allons montrer que cette restriction peut être levée si certaines conditions supplémentaires sont respectées. Tout d'abord, les matrices ($\mathcal{T}_i$), bien que différentes les unes des autres, doivent être carrées (et, partant, de même dimension puisqu'elles doivent être multipliées entre elles). Ceci peut être obtenu artificiellement en introduisant, chaque fois que c'est nécessaire, des dimensions supplémentaires dans les espaces concernés (les éléments de matrice des variables dynamiques sont nuls chaque fois qu'une au moins de ces dimensions est impliquée). Ce biais, indispensable, n'est pas encore suffisant pour que la méthode développée pour les chaînes régulières s'applique. La raison en est que les directions propres sont distribuées aléatoirement d'une matrice à l'autre, ce qui empêche de s'intéresser simplement au produit des valeurs propres dominantes (a priori réparties de façon aléatoire). Il faut donc supposer que le vecteur propre dominant conserve une direction constante tout au long de la chaîne. Il faut aussi que les autres vecteurs propres lui soient orthogonaux et que cette disposition demeure vraie au premier ordre lorsque l'on applique le champ généralisé associé à la susceptibilité étudiée*. Enfin, nous verrons qu'il est nécessaire que, toujours au premier

* noter que cette condition ne suffit pas à rendre hermitique la matrice de transfert.

ordre, le champ ne couple le vecteur propre dominant qu'avec un seul des autres vecteurs propres. Soit $|\tilde{V}_{i,1}>$ le vecteur propre dominant perturbé ; nous devons avoir :

$$|\tilde{V}_{i,1}> = |V_{i,1}> + \kappa \lambda_i |V_{i,p}> + o(\kappa^2) \quad , \qquad \text{(IV-14)}$$

où λ_i est un paramètre sans dimension, p renvoie à la direction propre couplée à la direction 1 par la perturbation et κ est l'amplitude du champ généralisé dont la nature dépend du système 1-d analysé (champ magnétique, mais aussi champ électrique, terme de champ cristallin, champ de gravitation ...). Nous utilisons la notation de Dirac pour des raisons de commodité, bien que les vecteurs $|V_{j,k}>$ ne soient pas des représentations d'états quantiques. Pour assurer au second ordre près, le maintien de l'orthogonalité entre le premier et le $p^{ième}$ vecteur propre, nous devons aussi avoir :

$$|\tilde{V}_{i,p}> = |V_{i,p}> - \kappa \lambda_i |V_{i,1}> + o(\kappa^2) \quad . \qquad \text{(IV-15)}$$

A première vue, un tel ensemble de conditions semble extrêmement restrictif. Néanmoins, nous devons observer que, bien qu'elles n'aient pas été mentionnées en tant que telles, elles se trouvaient à la base de tous les calculs analytiques qui ont pu être effectués sur des chaînes magnétiques non régulières (Xu-88 et Ge-88). En vue d'obtenir la susceptibilité initiale, nous ne devons considérer que la contribution en κ^2 à la fonction de partition $Z_N(\kappa)$, laquelle s'écrit :

$$Z_N(\kappa) = \left(<W_0| + \kappa <W'_0| + \frac{\kappa^2}{2} <W''_0| + \dots \right) \times$$

$$\times \left(\prod_i \sum_u \left\{ \left(|V_{i,u}> + \kappa\, |V'_{i,u}> + \frac{\kappa^2}{2} |V''_{i,u}> + \dots \right) \times \right.\right.$$

$$\times \left(v_{i,u} + \kappa\, v'_{i,u} + \frac{\kappa^2}{2} v''_{i,u} + \dots \right) \times$$

$$\left.\left. \times \left(<V_{i,u}| + \kappa <V'_{i,u}| + \frac{\kappa^2}{2} <V''_{i,u}| + \dots \right) \right\} \right) \times$$

$$\times \left(|W_N> + \kappa\, |W'_N> + \frac{\kappa^2}{2} |W''_N> + \dots \right) . \quad \text{(IV-16)}$$

Dans cette expression, les symboles (') et (") renvoient aux dérivées première et seconde par rapport à κ, évaluées lorsque κ vaut 0. Par raison de symétrie, chacune des valeurs propres dominantes $v_{i,1}$ est une fonction paire de κ. La susceptibilité initiale χ_N à laquelle nous nous intéressons est donnée, pour l'ensemble de la chaîne par :

$$\chi_N = \frac{1}{\beta\, Z_N(0)} \left(\frac{\partial^2 Z_N(\kappa)}{\partial \kappa^2} \right)_{\kappa=0} . \quad \text{(IV-17)}$$

Nous devons donc extraire de l'expression (IV-16) toutes les contributions en κ^2. Nous pouvons les répartir en deux groupes. Le premier groupe contient des termes composés de dérivées relatives à un indice unique. La $i^{ème}$ contributrion à cet ensemble s'écrit :

$$K_{ii} = \frac{\kappa^2}{2}\Big(\dots \sum_u \{|V_{i,u}\rangle\, v_{i,u} \langle V''_{i,u}| + 2\,|V'_{i,u}\rangle\, v_{i,u} \langle V'_{i,u}|$$

$$+ |V''_{i,u}\rangle\, v_{i,u} \langle V_{i,u}| + |V_{i,u}\rangle\, v''_{i,u} \langle V_{i,u}|\}$$

$$+ 2\,|V'_{i,u}\rangle\, v'_{i,u} \langle V_{i,u}| + 2\,|V_{i,u}\rangle\, v'_{i,u} \langle V'_{i,u}| \dots\Big) \quad , \qquad \text{(IV-18)}$$

Pour simplifier l'écriture, nous avons remplacé par des pointillés les divers termes ne contenant aucune dérivation situés de part et d'autre du terme d'indice i. Si nous prenons en compte que $V'_{i,1}$ est nulle pour des raisons de symétrie, nous voyons que la contribution de K_{ii} à la susceptibilité se réduit à :

$$\chi_{N,ii} = -\beta \left(\langle V''_{i,1}|\, V_{i,1}\rangle + \langle V''_{i,1}|\, V_{i,1}\rangle^* + |\langle V'_{i,1}|V_{i,1}\rangle|^2 + \frac{v''_{i,1}}{v_{i,1}} \right) \quad . \qquad \text{(IV-19)}$$

L'autre groupe contient des termes comportant deux dérivations simples d'expressions à indices distincts :

$$K_{ij} = \kappa^2 \Big(\dots \Big(\sum_u \{|V_{i,u}\rangle\, v_{i,u} \langle V'_{i,u}| + |V_{i,u}\rangle\, v'_{i,u} \langle V_{i,u}| + |V'_{i,u}\rangle\, v_{i,u} \langle V_{i,u}|\}\Big)\dots$$

$$\dots \Big(\sum_u \{|V_{j,t}\rangle\, v_{j,t} \langle V'_{j,t}| + |V_{j,t}\rangle\, v'_{j,t} \langle V_{j,t}| + |V'_{j,t}\rangle\, v_{j,t} \langle V_{j,t}|\}\Big)\dots\Big) \quad , \qquad \text{(IV-20)}$$

Ici encore, les deux "ailes" ont été remplacées par des pointillés. Dans le cadre des conditions énumérées au début de ce paragraphe, nous obtenons la contribution correspondante à la susceptibilité initiale :

$$\chi_{N,ii} = -\beta\, \lambda_i \lambda_j\, (v_{i,1} - v_{i,p})\, (v_{j,1} - v_{j,p}) \prod_{k=i+1}^{j-1} \frac{v_{k,p}}{v_{k,1}} \quad . \qquad \text{(IV-21)}$$

Finalement, en effectuant la sommation sur les indices i et j (voir à

ce sujet le paragraphe II-3-1), nous obtenons la susceptibilité initiale moyenne, par cellule courante (définie comme la partie du système contenant les opérateurs associés à $\{R_i\}$ et $\{C_i\}$) :

$$\chi = -\beta \left(\overline{\langle \mathbf{V}_1'' | \mathbf{V}_1 \rangle} + \overline{\langle \mathbf{V}_1'' | \mathbf{V}_1 \rangle^*} + \overline{|\langle \mathbf{V}_1' | \mathbf{V}_1 \rangle|^2} + \overline{\left(\frac{v_1''}{v_1} \right)} + \overline{(\lambda (v_1 - v_p)^2)} \overline{\left(\frac{v_p}{v_1} - 1 \right)}^{-1} \right) , \quad \text{(IV-22)}$$

où la notation $\overline{F}$ désigne la valeur moyenne de la quantité distribuée F_i. L'expression (IV-22) est la forme la plus générale de la susceptibilité statique vis-à-vis d'un champ quelconque (champ magnétique, champ électrique, anisotropie ...) pour tout système physique monodimensionnel susceptible d'être analysé par une méthode récurrente. Son domaine d'application comprend les systèmes non périodiques. Toutefois, s'il existe une symétrie de translation, quelle que soit l'étendue de la période, il est inutile d'effectuer les moyennes sur la distribution, et son utilisation est nettement simplifiée.

IV-5. Conclusion

Le travail de généralisation et de synthèse présenté dans ce chapitre dépasse largement le cadre du magnétisme. Nous pensons par exemple qu'il peut avoir des applications dans certains domaines de la physique des polymères. De même, l'étude des excitations moléculaires de divers types (électronique, vibratoire ou hybride) avec couplage entre premiers voisins le long d'une direction unique peut s'inscrire dans ce

cadre. Enfin, nous pouvons noter que tous les problèmes dans lesquels interviennent des chaînes de longueur finie distribuée aléatoirement peuvent, sous certaines conditions, être traités par ce modèle en utilisant l'aspect aléatoire de l'expression (IV-22).

CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes intéressés au cours de ce travail aux propriétés magnétiques de divers types de chaînes ferrimagnétiques. Lorsque nous avons abordé cette étude, un certain nombre de résultats théoriques et expérimentaux avaient été obtenus, sur des systèmes présentant des structures ferromagnétiques ou antiferromagnétiques 1-d. Les méthodes mises en place pour analyser ces résultats et en déduire les paramètres significatifs appartenaient à deux catégories : méthode mathématique récurrente permettant d'établir les expressions analytiques exactes des diverses grandeurs thermodynamiques ; approche numérique mettant en oeuvre un traitement exact de chaînes (ou préférentiellement d'anneaux) de longueur finie, suivi d'une extrapolation à une longueur infinie, cause essentielle d'imprécision.

En ce qui concerne le ferrimagnétisme 1-d, le travail théorique en était encore à ses débuts ; seuls quelques problèmes simples avaient été abordés, en liaison avec quelques résultats expérimentaux. La possibilité de jouer à la fois sur la nature des deux ions magnétiques, sur celle des sites qu'ils occupent, sur celle de leurs interactions, permettait de prévoir un nombre considérable de combinaisons. Cette perspective constituait donc un vaste champ de recherches aussi bien sur le plan théorique que sur le plan expérimental. Une grande partie de notre travail a donc consisté à développer des méthodes adaptées aux problèmes posés par les structures dont nous cherchions à interpréter les propriétés magnétiques. Nous avons choisi de développer la méthode analytique parce que,

moyennant des approximations acceptables, il est assez souvent possible de faire entrer une chaîne ferrimagnétique réelle dans ce cadre. Ce choix nous a d'ailleurs permis d'interpréter des résultats expérimentaux très divers (Dr-86, Cu-87, Be-88a, Be-88b, Ge-89a).

Au-delà de cette confrontation directe avec l'expérience, les études que nous avons développées nous ont permis de dégager certains caractères fondamentaux du magnétisme des chaînes. Le point essentiel est la relation générale qui existe entre le produit χT, la longueur de corrélation ξ et le moment effectif M que l'on peut attribuer à chaque cellule élémentaire :

$$\chi T \underset{T \to 0}{\sim} \xi M^2 \quad . \tag{1}$$

La longueur de corrélation est en général assez facile à définir ; en revanche, la notion de "moment magnétique attribué à une cellule élémentaire" peut soulever des difficultés, en particulier lorsque l'on a affaire à une chaîne qui présente des caractères aléatoires et pour laquelle la notion de cellule élémentaire doit être re-définie au coup par coup. A l'approche du zéro absolu, la longueur de corrélation tend généralement vers l'infini. Le comportement du produit χT, dans cette limite, est donc conditionné par celui de M. Deux cas se présentent a priori : si M a une limite finie, la susceptibilité diverge nécessairement (comme $\beta\xi$) ; si M tend vers 0, le comportement de χT est au premier abord indéterminé, et un examen détaillé de la divergence de ξ et de l'évanescence de M est nécessaire.

Le moment M présente une limite finie non nulle dans le cas des chaînes ferromagnétiques qui a été analysée depuis longtemps pour divers types de couplage et de moments (Bo-64). C'est le cas aussi, bien sûr, pour la plupart des chaînes ferrimagnétiques, que le couplage entre

premiers voisins soit de caractère ferromagnétique ou antiferromagnétique. Nous avons rassemblé dans le tableau 1 les résultats concernant le comportement à basse température du produit χT et de la longueur de corrélation ξ pour divers types de chaînes ferrimagnétiques faisant alterner un spin quantique 1/2 et un spin classique susceptible de s'orienter suivant toutes les directions de l'espace (cette catégorie de chaîne permet l'analyse la plus complète des comportements). On observe surtout que les corrélations sont plus marquées, notamment à longue distance, lorsque les couplages sont plus anisotropes. En particulier, à basse température, la longueur de corrélation diverge suivant une loi exponentielle en $|J|/k_B T$ lorsqu'on a affaire à un couplage de type z-z et une loi en T^{-1} lorsque le couplage est isotrope. Ce dernier comportement s'étend aux systèmes plus complexes dans lesquels les spins classiques alternent non pas avec un spin quantique mais tout un système quantique isotrope. Ces faits sont à rapprocher de l'absence d'ordre à longue distance, à température finie, dans les systèmes magnétiques bidimensionnels à couplage isotrope (Heisenberg), et à l'apparition d'une température critique non nulle dès que les interactions ne sont plus strictement isotropes (On-44, Me-66).

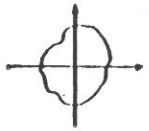
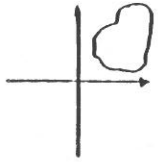
Les conditions dans lesquelles le moment M tend vers 0 sont essentiellement de deux types. Pour les chaînes antiferromagnétiques, on considère que la cellule élémentaire contient deux spins consécutifs dont les moments s'opposent au zéro absolu. Ce cas a été étudié antérieurement par divers auteurs (Su-67, Du-68) et l'on sait par exemple que le comportement de la chaîne antiferromagnétique de spins classiques à couplage isotrope (χ a une limite finie au zéro absolu) diffère complètement de celui d'une chaîne de spins quantiques à couplage z-z ($\chi_{//}$ tend vers 0). Le cas de la chaîne de spins quantiques 1/2 à couplage isotrope a

Chaîne (S,1/2) \ Nature du couplage		Heisenberg	z-z (d=3)

Régulière Alternée	$0<\alpha<1$	$\xi \underset{T\to 0}{\sim} \beta \frac{J}{4}(1-\alpha^2)$
		$r=1$ $\quad \chi T \underset{T\to 0}{\sim} \frac{\beta}{6}\left(\frac{g}{2}\right)^2 J(1-\alpha^2)(r-1)^2$
		$r=1$ $\quad \chi T \underset{T\to 0}{\to} \frac{2}{3}\left(\frac{g}{2}\right)^2$
			$\xi \underset{T\to 0}{\sim} \frac{\alpha}{2}\exp(\beta J(1-\alpha))$
			$r=1$ $\quad \chi_{//} T \underset{T\to 0}{\sim} \alpha\left(\frac{g}{2}\right)^2 (r-1)^2 \exp(\beta J(1-\alpha))$
			$r=1$ $\quad \chi_{//} T \underset{T\to 0}{\sim} \alpha\left(\frac{g}{2}\right)^2 \frac{\exp(\beta J(1-\alpha))}{(\beta J)^2}$

	$\alpha>1$	$\xi \underset{T\to 0}{\sim} \beta \frac{J}{4}\frac{\alpha^2-1}{\alpha}$ $\chi T \underset{T\to 0}{\to} \frac{2}{3}\left(\frac{g}{2}\right)^2$	$\xi \underset{T\to 0}{\sim} \frac{1}{2\alpha}\exp(\beta J(\alpha-1))$ $\chi_{//} T \underset{T\to 0}{\sim} \left(\frac{g}{2}\right)^2 \left(\frac{r}{\beta\alpha J}\right)^2 \underset{T\to 0}{\to} 0$

	$\alpha=1$ (dimères)	$\xi \sim 1$
		$\chi T \underset{T\to 0}{\to} \frac{1}{3}\left(\frac{g}{2}\right)^2 (r^2-2r+3)$
			$\xi \sim 1$
			$r=1$ $\quad \chi_{//} T \underset{T\to 0}{\to} \left(\frac{g}{2}\right)^2 (r-1)^2$
			$r=1$ $\quad \chi_{//} T \underset{T\to 0}{\sim} \left(\frac{g}{2}\right)^2 \left(\frac{2}{\beta J}\right)^2 \underset{T\to 0}{\to} 0$

J aléatoire Alternée		ξ : pas d'expression analytique $\chi T \underset{T\to 0}{\to} \frac{1}{3}\left(\frac{g}{2}\right)^2 \left(r^2+3+\frac{r^2[2(p_I+p_{III})-1]-2r(p_I-p_{III})+(p_I-p_{III})^2-(p_{II}-p_{IV})^2}{p_{II}+p_{IV}}\right)$	ξ : pas d'expression analytique $\chi_{//} T \underset{T\to 0}{\to} \left(\frac{g}{2}\right)^2 \left(r^2+\frac{r^2[(p_I-p_{III})^2-(p_{II}-p_{IV})^2]-2r(p_I-p_{III})+p_I+p_{III}}{p_{II}+p_{IV}}\right)$
		$r=1$ $\quad \chi T \underset{T\to 0}{\sim} \frac{\beta}{6}\left(\frac{g}{2}\right)^2 \frac{(r-1)^2}{\left(\frac{1}{\lvert J_+\rvert}+\frac{1}{\lvert J_-\rvert}\right)}$ $r=1$ $\quad \chi T \underset{T\to 0}{\to} \frac{4}{3}\left(\frac{g}{2}\right)^2$	$\chi_{//} T \underset{T\to 0}{\sim} \left(\frac{g}{2}\right)^2 \frac{(r-1)^2}{\left[\frac{J_++J_-}{J_+-J_-}\right]\exp\left(\frac{\beta}{2}\lvert\lvert J_+-J_-\rvert-\lvert J_++J_-\rvert\right)}$ $r=1$ $\quad \chi_{//} T \underset{T\to 0}{\sim} \frac{4}{\beta^2}\left(\frac{g}{2}\right)^2 \frac{\left(\frac{1}{\lvert J_++J_-\rvert}\right)^2}{\left[\frac{J_++J_-}{J_+-J_-}\right]\exp\left(\frac{\beta}{2}\lvert\lvert J_+-J_-\rvert-\lvert J_++J_-\rvert\right)}$

Tab.1 : Comparaison des comportements à basse température de la longueur de corrélation et de la susceptibilité pour les couplages de Heisenberg et z-z.

Nature du couplage	Dimension d du spin classique	Chaîne (S',S)	Chaîne (S,s)	Chaîne (s',s)
Heisenberg	1	$\xi \underset{T \to 0}{\sim} \exp(\lvert J\rvert/k_B T)$	$\xi \underset{T \to 0}{\sim} \exp(\lvert J\rvert/k_B T)$	couplage ferromagnétique $\xi \underset{T \to 0}{\sim} T^{-4/5}$
	2	$\xi \underset{T \to 0}{\sim} T^{-1}$	pas d'expression analytique	couplage antiferromagnétique $\xi \underset{T \to 0}{\sim} T^{-1,06}$
	3	$\xi \underset{T \to 0}{\sim} T^{-1}$	$\xi \underset{T \to 0}{\sim} T^{-1}$	
z-z	1	$\xi \underset{T \to 0}{\sim} \exp(\lvert J\rvert/k_B T)$	$\xi \underset{T \to 0}{\sim} \exp(\lvert J\rvert/k_B T)$	
	2	$\xi \underset{T \to 0}{\sim} T^{-1}$	$\xi \underset{T \to 0}{\sim} T^{1/2} \exp(\lvert J\rvert/k_B T)$	$\xi \underset{T \to 0}{\sim} \exp(\lvert J\rvert/k_B T)$
	3	$\xi \underset{T \to 0}{\sim} T^{-1}$	$\xi \underset{T \to 0}{\sim} T \exp(\lvert J\rvert/k_B T)$	

Tab. 2 : Influence de la nature des spins de la cellule élémentaire sur la divergence de la longueur de corrélation à basse température.

été traité numériquement par Bonner et Fisher (Bo-64). Les auteurs indiquent que, lorsque le couplage est ferromagnétique, la longueur de corrélation diverge approximativement suivant une loi en $T^{-4/5}$ à très basse température (tab.2). En revanche, ils ne donnent aucune indication sur la loi de divergence lorsque le couplage est antiferromagnétique. Cependant, en s'appuyant sur l'expression (1), sur le fait que la susceptibilité a une limite finie au zéro absolu, et sur la loi

$$C \underset{T \to 0}{\sim} T^{\alpha-1} \quad , \quad \alpha=2{,}06 \quad , \tag{2}$$

qu'ils proposent pour la chaleur spécifique, on peut remonter au comportement de ξ. En effet, nous déduisons de (1) :

$$\xi \underset{T \to 0}{\sim} TM^{-2} \quad . \tag{3}$$

Or M^2, carré du moment effectif pour une paire de spins consécutifs s_i, s_{i+1}, peut se mettre sous la forme :

$$M^2 = 2g^2 \left(\frac{3}{4} + s_i . s_{i+1} \right) \quad ; \tag{4}$$

d'où on déduit immédiatement, en notant que $\langle s_i . s_{i+1} \rangle$ est égal, au facteur J près, à la valeur moyenne thermodynamique de l'énergie d'échange de la paire :

$$\frac{d(M^2)}{dT} \underset{T \to 0}{\sim} C \quad . \tag{5}$$

Par conséquent, ξ peut s'écrire, à basse température :

$$\xi = A \frac{T}{\int_0^T C(T)\, dT} \quad . \tag{6}$$

L'intégration conduit à :

$$\xi \underset{T \to 0}{\sim} T^{1-\alpha} . \tag{7}$$

Avec la valeur de α proposée par Bonner et Fisher (Bo-64), on trouve pour la longueur de corrélation une loi de divergence en $T^{-1,06}$. Il apparaît ainsi que la divergence est plus marquée lorsque le couplage est antiferromagnétique que lorsqu'il est ferromagnétique. Ce fait doit être attribué à une plus grande densité d'états au voisinage du fondamental dans le second cas, comme le confirme la plus grande valeur de la chaleur spécifique telle qu'elle a été déterminée par Bonner et Fisher.

Lorsque tous les spins d'une chaîne à couplage isotrope sont classiques, la loi de divergence (en T^{-1}) de la longueur de corrélation ne dépend pas du signe du couplage. Nous avons montré que, lorsqu'une partie des spins est traitée quantiquement, cette loi est conservée. Il suffit donc qu'une certaine proportion de spins distribués sur la longueur de la chaîne puisse être traitée classiquement pour qu'on retrouve, au moins dans le domaine des très basses températures, un comportement de type classique (tab.2).

Dans le cas des chaînes ferrimagnétiques, ce n'est qu'accidentellement que les moments portés par les deux types de sites peuvent avoir des amplitudes égales ou voisines. Dans le cas de stricte égalité, nous avons montré que le comportement du produit χT dépend à la fois de la nature du couplage (isotrope ou anisotrope) et de la nature des deux moments (classique ou quantique). Nous avons aussi montré que lorsque ces moments ont des amplitudes simplement très voisines, par suite de l'annulation du moment à une température très basse, la susceptibilité peut présenter des oscillations considérables dans un domaine très étroit de température avant de tendre vers l'infini au zéro absolu.

La question des conséquences d'un éventuel couplage interchaînes a

été également abordée lorsque nous avons étudié deux types de chaînes de spins (s',1/2) présentant deux interactions de type z-z : J_1 entre premiers voisins d'une même chaîne et J_2 entre premiers voisins appartenant à deux chaînes différentes. Nous avons établi à cette occasion que le couplage interchaînes peut être négligé en pratique si l'interaction J_2 donne lieu à une structure frustrée. Par ailleurs, en l'absence de frustrations, nous avons pu vérifier avec une excellente précision que (pour une coordinence 1), la température T_0 au-dessous de laquelle les chaînes ont une influence réciproque significative est donnée par l'équation :

$$\left|\frac{J_2}{J_1}\right| \xi(J_1,T_0) = k_B T_0 \quad , \tag{8}$$

où la loi $\xi(J_1,T)$ dépend de la nature des spins et des couplages au sein de chaque chaîne.

La dernière partie de ce travail consiste en une unification et une généralisation des modèles élaborés, à l'occasion de problèmes soulevés par divers résultats expérimentaux. Dans un premier temps, nous avons développé une théorie qui définit les critères que doit respecter un système monodimensionnel pour qu'il puisse faire l'objet d'un traitement analytique. Cette théorie concerne des systèmes dont la nature peut être absolument quelconque et ne relève pas forcément du magnétisme. Dans un second temps, nous avons établi l'expression générale de la susceptibilité statique, c'est-à-dire du coefficient de réponse à tout champ extérieur homogène entraînant une réponse initiale linéaire. L'examen des critères mis en place montre en particulier que l'on peut envisager le traitement de systèmes monodimensionnels dans lesquels certaines particules sont partiellement délocalisées. Cet aspect et l'étude de la réponse d'un système monodimensionnel à un champ modulé dans l'espace

constituent des extensions possibles de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

Ay-71 : Ayant Y. , Borg M. , Fonctions spéciales , Editions Dunod , 1971 .

Ba-69 : Babel D. , Z. Anorg. Allg. Chem. , 369 , 117 , 1969 .

Be-76 : Beltran D. , Beltran J. , Rev. Acad. Sci. Exactas Fis. Quim. Nat. Zaragoza , 31 , 229 , 1976 .

Be-82 : Beltran D. , Escriva E. , Drillon M. , J. Chem. Soc. Far. , II-78 , 1773 , 1982.

Be-88a : Benkhouja K. , Thèse de Doctorat de l'Université L. Pasteur de Strasbourg , 63 , 1988 .

Be-88b : Belaiche M. , Thèse de Doctorat de l'Université L. Pasteur de Strasbourg , 18 , 1988 .

Bo-64 : Bonner J. , Fisher M.E. , Phys. Rev. , 135-3A , 640, 1964 .

Bo-80 : Bondeson S.R. , Soos Z.G. , Phys. Rev. , B22-4 , 1793 , 1980 .

Br-59 : Brout R. , Phys. Rev. , 115 , 824 , 1959 .

Cu-86 : Curély J. , Georges R. , Drillon M. , Phys. Rev. , B33 , 6243 , 1986 .

Cu-87 : Curély J. , Georges R. , Gianduzzo J.C. , Xu Q. , Kahn O. , Pei Y. , Sletten J. , Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials , Editeurs Delhaes P. et Drillon M. , B168 , 405 , Plenum Press , New York , 1987 .

De Jo-74 : De Jongh L.J. , Miedema A.R. , Adv. Phys. , 23 , 1 , 1974 .

De Ko-81 : De Kozak A. , Leblanc M. , Samouël M. , Férey G. , De Pape R. , Rev. de Chim. Min. , 18 , 659 , 1981 .

De Ko-85 : De Kozac A. , Samouël M. , Solid State Comm. , 55-10 , 887 , 1985 .

Dr-79 : Drillon M. , Georges R. , J. Chem. Soc. Faraday , 75 , 810 , 1979 .

Dr-81 : Drillon M. , Georges R. , Phys. Rev. , B24 , 1278 , 1981 .

Dr-83a : Drillon M. , Coronado E. , Beltran D. , Georges R. , Chem. Phys. , 79 , 449 , 1983 .

Dr-83b : Drillon M. , Gianduzzo J.C. , Georges R. , Phys. Rev. Lett. , 96A , 41, 1983 .

Dr-83c : Drillon M. , Coronado E. , Beltran D. , Georges R. , Chem. Phys. , 79 , 449 , 1983 .

Dr-86 : Drillon M. , Coronado E. , Beltran D. , Curély J. , Georges R. , Nugteren P R. , De Jongh L.J. , Génicon J.L. , J. Mag. Mat. , 54-57 , 1507 , 1986 .

Du-68 : Duffy W. , Barr K.P. , Phys. Rev. , 165 , 647 , 1968 .

Du-57 : Dunitz J.D. , Acta Cristallogr. , 10 , 307 , 1957 .

Es-82 : Escriva E. , Tesis Doctoral , Universidad de Valencia , 1982 .

Fi-62 : Fisher M.E. , J. Math. Phys. , 4-1 , 124, 1962 .

Fi-64 : Fisher M.E. , Am. J. Phys. , 32 , 343 , 1964 .

Fl-78 : Flèche J.L. , Thèse de Doctorat ès Sciences , 46 , 1978 .

Ge-85 : Georges R. , Curély J. , Drillon M. , J. Appl. Phys. , 58 , 914 , 1985.

Ge-88 : Georges R. , Curély J. , Gianduzzo J.C. , Xu Q. , Kahn O. , Pei Y. , Physica , B153 , 77 , 1988 .

Ge-89a : Georges R. , Xu Qiang , Chinese Phys. Lett. , 6-11 , 518 , 1989 .

Ge-89b : Georges R. , Kahn O. , Mol. Crys. Liq. Crys. , 176 , 473 , 1989 .

Ge-89c : Georges R. , Curély J. , J. de Chim. Phys. , 86-5 , 967 , 1989 .

Gl-81 : Gleizes A. , Verdaguer M. , J. Am. Chem. Soc. , 103 , 7373 , 1981 .

Go-56 : Gorter J.C. , Van Perki-Tinbergen T. , Physica , 22 , 273 , 1956 .

Go-79 : Gorbunova E. , Linde S.A. , Sov. Phys. Dokl. , 24 , 138 , 1979 .

Ha-64 : Harris E.A. , Phys. Rev. Lett. , 13-5 , 158 , 1964 .

He-28 : Heisenberg W. , Z. Physik , 49 , 619 , 1928 .

He-58 : Herpin A. , Mériel P. , Meyer A. J.P. , Comptes Rendus , 246 , 3170 , 1958 .

Hi-80 : Hirsch J. , Phys. Rev. , B22-11 , 5355 , 1980 .

Hu-86 : Huang W. , Chen T. , Ziran Zazhi , 9 , 408 , 1986 .

Is-25 : Ising E. , Z. Physik , 31 , 253 , 1925 .

Ke-52 : Keffer F. , Kittel C. , Phys. Rev. , 85 , 329 , 1952 .

Ke-61 : Keffer F. , London R. , J. Appl. Phys. , 32 , 25 , 1961 .

Kr-41 : Kramers H.A. , Wannier G. H. , Phys. Rev. , 60 , 252 , 1941 .

Ku-43 : Kubo R. , Busseiron-Kenkyu , 1 , 1 , 1943 .

Ku-83 : Kurtz W. , Babel D. , Solid State Comm. , 48 , 277 , 1983 .

Le-62 : Legrande E. et al. , Phys. Status Solidi , 2 , 317 , 1962 .

Le-85 : Leonowicz M.E. , Johnson J.W. , Brody J.F. , Shannon Jr H.F. , Newsam J.M. , J. Solid State Chem. , 56 , 370 , 1985 .

Le Li-90 : Le Lierzin A. , Darriet J. , Georges R. , à paraître .

Li-67 : Lines M.E. , Phys. Rev. , 164 , 736 , 1967 .

Ly-82 : Lyklema J.W. , Phys. Rev. Lett. , 49 , 88 , 1982 .

Ma-56 : Martin R.L. et al. , Chem. Ind., 3 , 38, 1956 , Dusseldorf, 1956 .

Mc Ca-78 : Mac Candlish E.F.K. , Michael T.K. , Neal J.A. , Lingafalter E.C. , Rose N.J. , Inorg. Chem. , 17 , 1383 , 1978 .

Me-66 : Mermin N.D. , Wagner H. , Phys. Rev. Lett. , 17 , 1133 , 1966 .

Mo-67 : Morosin B. et al. , Acta Cristallogr. , 23 , 766 , 1967 .

Mo-84 : Mosset A. , Galy J. , Coronado E. , Drillon M. , Beltran D. , J. Am. Chem. Soc. , 106 , 2864 , 1984 .

Né-32 : Néel L. , Ann. Phys. , 17 , 5 , 1932 .

Né-36 : Néel L. , Comptes Rendus , 5 , 232 , 1936 .

Né-48 : Néel L. , Ann. Phys. , 3 , 137 , 1948 .

Né-55 : Néel L. , Xème Congrès Solvay , 251 , 1955 .

Né-64 : Néel L. , Pauthenet R. , Dreyfus B. , Gorter J.C. , Progress in low temperature physics , North-Holland, 4 , 344 , 1964 .

On-44 : Onsager L. , Phys. Rev. , 65 , 117 , 1944 .

Op-37 : Opechowski W. , Physica , 4 , 181 , 1937 .

Pa-58 : Pauthenet R. , Ann. Phys. , 3 , 424 , 1958 .

Pe-84 : Pei Y. , Sletten J. , Kahn O. , J. Am. Chem. Soc. , 106 , 3727 , 1984 .

Pe-87 : Pei Y. , Verdaguer M. , Kahn O. , Sletten J. , Renard J.P., Inorg. Chem. , 26 , 138 , 1987 .

Ro-59 : Robin L. , Fonctions sphériques de Legendre et fonctions sphéroïdales (Coll. Tech. du C. N. E. T.), 1959 .

Sa-88 : Sapina F. , Coronado E. , Drillon M. , Georges R. , Beltran D. , J. de Phys. , 49 , C8-1423 , 1988 .

Se-83 : Seiden J. , J. de Phys. Lettres , 44 , L947 , 1983 .

Sh-51 : Shull C. , Strauser W.A. , Wollan E. O. , Phys. Rev. , 83 , 333 , 1951 .

So-83 : Solans X. , Gali S. , Font-Altaba M. , Oliva J. , Herrera J. , Acta Crist., C39 , 435 , 1983 .

St-76 : Steiner M. , Villain J. , Windsor C.G. , Adv. Physics , 25-2 , 87 , 1976 .

Su-67 : Suzuki M. , Tsujiyama B. , Katsura S. , J. Math. Phys. , 8 , 124 , 1967 .

Th-75 : Thorpe M.F. , J. de Phys. , 36-12 , 1177 , 1975 .

Ve-83 : Verdaguer M. , Julve M. , Michalowicz A . , Kahn O. , Inorg. Chem. , 22 , 2624 , 1983 .

Vi-59 : Villain J. , Phys. and Chem. Solids , 11 , 303 , 1959 .

Vi-87 : Villeneuve G. , Amoros P. , Beltran D. , Drillon M. , Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials , Editeurs Delhaes P. et Drillon M. , B168 , 417 , Plenum Press , New York , 1987 .

Xu-87 : Xu Qiang , Thèse de Doctorat de l'Université de Bordeaux I , 49 , 1987 .

Xu-88 : Xu Qiang , Darriet J. , Georges R. , J. Mag. Mag. Mat. , 73 , 379 , 1988 .

Ya-52 : Yafet Y. , Kittel C. , Phys. Rev. , 87 , 290 , 1952 .

Yo-59 : Yoshimori A. , J. Phys. Soc. Japan , 14 , 807 , 1959 .

We-07 : Weiss P. , J. Phys. Rad. , 4 , 469 , 1907 .

We-68 : Weng C.Y. , Thesis , Carnegie-Mellon University , 1968 .

Wo-62 : Wolf W.P. , Ball M. , Hutchings M.T. , Leask M.J.M. , Wyatt A.F.G. , J. Phys. Soc. Japan , 17 , suppl. BI , 443 , 1962 .

Vu et approuvé

TALENCE, le

Le Président de l'Université

de Bordeaux I