

Remarque

Le lecteur perspicace pourra s'étonner que nous interprétions le diamagnétisme par une modification de la composante, selon la direction du champ, du moment cinétique orbital électronique, alors que précédemment (§ 1-5) nous avons affirmé que le moment cinétique atomique était quantifié et que la mesure de l'une de ses composantes ne donnait comme résultat qu'un multiple entier de $h/2\pi$. La contradiction n'est qu'apparente, car dans le formalisme de la Mécanique Quantique, on montre que, pour une particule chargée en présence d'un champ magnétique, la grandeur qui est quantifiée n'est pas le moment de la quantité de mouvement $m\mathbf{v}$, soit $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge m\mathbf{v}$, mais le moment de $(m\mathbf{v} + q\mathbf{A})$, soit $\mathbf{L} = \mathbf{r} \wedge (m\mathbf{v} + q\mathbf{A})$ et c'est \mathbf{L} que l'on appelle « moment cinétique ». En écrivant que L_z , multiple entier de h , est invariant, il est aisé de retrouver la modification ΔL_z créée par le champ magnétique, ainsi que le diamagnétisme correspondant (ex. 2).

4. PARAMAGNÉTISME

4-1. Interprétation du paramagnétisme

Lorsque les atomes (ou ions ou molécules) possèdent un moment magnétique permanent, le diamagnétisme, toujours présent, est masqué par le paramagnétisme. En l'absence de champ magnétique les moments magnétiques sont orientés au hasard, toutes les directions sont équiprobables et l'aimantation du milieu, somme des moments magnétiques par unité de volume, est nulle :

$$\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{m}_i = N \langle \mathbf{m} \rangle,$$

où $\langle \mathbf{m} \rangle$ désigne la valeur moyenne des moments magnétiques individuels \mathbf{m}_i , tous identiques, au nombre de N par unité de volume.

Nous avons vu au § 1-4 que l'effet d'un champ magnétique \mathbf{B} sur un moment magnétique isolé \mathbf{m} est une précession à vitesse angulaire $\omega = -\gamma \mathbf{B}$. En prenant la direction de \mathbf{B} comme axe Oz , cette précession ne modifie pas la composante m_z du moment magnétique \mathbf{m} , et ce phénomène, à lui seul, n'introduit aucune aimantation dans la matière. Cependant, dans le champ \mathbf{B} imposé, un moment magnétique possède l'énergie potentielle d'interaction : $W = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = -m_z B$; aussi les états de m_z différents ont des énergies différentes, et à une température T donnée, ne sont plus équiprobables. Si des processus aléatoires, dit « de relaxation » (collisions, vibrations, champs magnétiques fluctuant...) permettent effectivement à un moment \mathbf{m} de changer d'orientation, statistiquement les états d'énergies les plus basses, donc de m_z plus élevés, seront favorisés, et une aimantation non nulle, dans le sens de \mathbf{B} , apparaîtra dans le milieu. Cette aimantation, limitée par l'agitation thermique, dépend donc fortement de la température.

Si nous traitons M_z comme une variable classique, pouvant prendre toute valeur comprise entre $-M$ et $+M$, le calcul de l'aimantation induite est identique à celui effectué au chapitre 3, § 2-3 pour la polarisation d'orientation en remplaçant p par M et E par B .

$$M = N \langle M_z \rangle = N M \langle \cos \theta \rangle = N M \mathcal{L}(u),$$

où $\mathcal{L}(u)$ est la fonction de Langevin (fig. 4) :

$$\mathcal{L}(u) = \coth u - \frac{1}{u} \quad \text{avec} \quad u = \frac{MB}{kT}.$$

A température ordinaire et pour des champs pas trop élevés, $u \ll 1$ et un développement limité de $\mathcal{L}(u)$ donne :

$$M \approx N \frac{M^2}{3kT} B \quad \text{pour} \quad MB \ll kT$$

d'où une susceptibilité paramagnétique, positive, inversement proportionnelle à la température (loi de Curie) :

$$\chi_m = \mu_0 N \frac{M^2}{3kT}.$$

On a supposé que les interactions des moments magnétiques entre eux étaient négligeables; B est alors égal au champ externe appliqué et on peut prendre $B \approx \mu_0 H$.

A très basse température et pour des champs élevés, tous les moments magnétiques sont pratiquement orientés dans la direction du champ; mathématiquement $\mathcal{L}(u) \rightarrow 1$ pour les très grandes valeurs de u et l'aimantation devient :

$$M_z = N M,$$

qui est appelée « aimantation à saturation » car c'est l'aimantation maximale que la substance peut posséder.

4-2. Aspect quantique du paramagnétisme électronique

Le calcul du paragraphe précédent doit être modifié pour tenir compte du fait que les composantes d'un moment magnétique ne sont pas des variables classiques; pour un atome (ou ion ou molécule) dans un état caractérisé par les nombres quantiques j et m_j , une mesure de M_z donne : $-g\mu_B m_j$, avec $m_j \in \{-j, -j+1, \dots, j-1, j\}$ (cf. § 2-2) et dans un champ magnétique B , l'énergie associée s'écrit :

$W = -\mathcal{M}_z B = m_j g \mu_B B$.
 Effectuons le calcul du paramagnétisme associé à un moment cinétique $j = 1/2$; m_j ne peut prendre que les valeurs $+1/2$ et $-1/2$, ce qui donne deux états quantiques possibles d'énergies respectives :

$$W_+ = \frac{1}{2} g \mu_B B \quad \text{et} \quad W_- = -\frac{1}{2} g \mu_B B.$$

A l'équilibre thermique, à la température T , les probabilités d'occupation de ces deux états \mathcal{P}_+ et \mathcal{P}_- sont proportionnelles aux « facteurs de Boltzmann » correspondant, soit :

$$\mathcal{P}_+ = A \exp(-W_+/kT), \quad \mathcal{P}_- = A \exp(-W_-/kT),$$

où A est déterminé par la condition de normalisation $\mathcal{P}_+ + \mathcal{P}_- = 1$:

$$A = [\exp(-W_+/kT) + \exp(-W_-/kT)]^{-1}.$$

En posant $u = (1/2) g \mu_B B / kT$, il vient :

$$\langle \mathcal{M}_z \rangle = \left(-\frac{1}{2} g \mu_B \right) \mathcal{P}_+ + \left(\frac{1}{2} g \mu_B \right) \mathcal{P}_-$$

$$= N \left(\frac{1}{2} g \mu_B \right) \frac{e^u - e^{-u}}{e^u + e^{-u}}.$$

sois pour l'aimantation :

$$M = N \langle \mathcal{M}_z \rangle = N \frac{g \mu_B}{2} \tanh u.$$

Le graphe de la fonction $\tanh u$ est semblable à celui de la fonction de Langevin $\mathcal{L}(u)$; ces deux graphes sont reproduits sur la figure 4, en choisissant la même aimantation à saturation (on identifie pour cela \mathcal{M} à $g \mu_B / 2$).

Pour $u \ll 1$, $\tanh u \approx u$ et $M \approx N (g \mu_B / 2)^2 B / kT$, ce qui conduit à une susceptibilité paramagnétique :

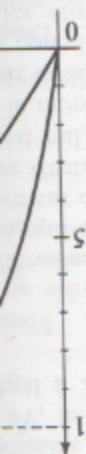
$$\chi_m = \mu_0 N \left(\frac{1}{2} g \mu_B \right)^2 \frac{1}{kT}.$$

comparativement trois fois plus importante que celle donnée par le calcul classique.

Cette expression de χ_m n'est valable que si $u \ll 1$ et $\chi_m \ll 1$. Pour préciser les conditions de validité, prenons un moment magnétique de spin, pour

Les résultats
 nombreux
 en phase
 Il faut
 le moment
 certains a
 mental de
 les écarts
 d'ance de

Fig. 4. C



moment cinétique qui donne deux

d'occupation de de Boltzmann »

$1/kT$,

$\varphi = 1$:

la fonction de μ_B , en choisissant $g \mu_B/2$.

à une suscepti-

né par le calcul

1. Pour préciser de spin, pour

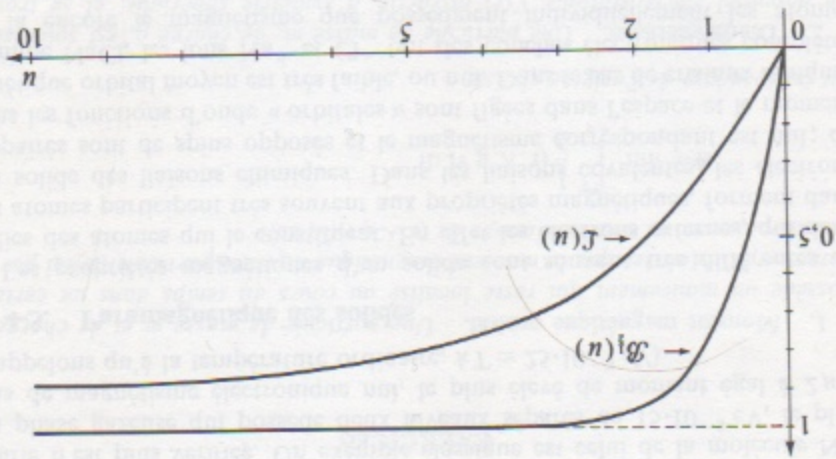


Fig. 4. Graphes de la fonction de Langevin $\mathcal{L}(u)$ avec $u = \mu_B B/kT$ et de la fonction de Brillouin $B_{1/2}(u) \equiv \mathcal{L}(u)$ avec $u = g \mu_B B/2kT$.

lequel $g \approx 2$; à la température ordinaire ($T = 300 \text{ K}$), pour $B = 1 \text{ T}$, avec $\mu_B = 0,9274 \cdot 10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2$, il vient: $u \approx 2,4 \cdot 10^{-3}$; de plus pour une densité de spins élevée correspondant à $N = 10^{29} \text{ m}^{-3}$, on obtient $\chi_m = 2,7 \cdot 10^{-3}$; les deux conditions sont remplies. Par contre pour $T = 1 \text{ K}$ et $B = 1 \text{ T}$, il vient $u \approx 0,71$ et pour $N = 10^{29} \text{ m}^{-3}$, $\chi_m \approx 0,83$; d'une part l'approximation linéaire n'est plus valable, d'autre part le champ des dipôles ne peut être ignoré; la linéarité peut être obtenue pour un champ plus faible, par exemple $B = 10^{-3} \text{ T}$, et le milieu considéré comme dilué pour une densité plus faible, par exemple pour $N = 10^{27} \text{ m}^{-3}$.

Le calcul du paramagnétisme associé à un moment cinétique de nombre quantique J quelconque est proposé au lecteur en exercice (ex. 4); on montre alors que la fonction de Langevin $\mathcal{L}(u)$ est remplacée par les « fonctions de Brillouin » $B_J(u)$, avec $u = g \mu_B B/kT$, qui ont un comportement semblable; elles conduisent pour $u \ll 1$ à une susceptibilité paramagnétique de la forme:

$$\chi_m = \mu_0 N \frac{g^2 J(J+1)}{3kT} \quad \text{avec} \quad \chi_m = g \mu_B \sqrt{J(J+1)}.$$

Les résultats obtenus permettent d'interpréter de façon très satisfaisante de nombreux résultats expérimentaux, comme le paramagnétisme de l'oxygène en phase gazeuse, ou celui d'ions dans les cristaux (cf. § 4-3).

Il faut cependant souligner que les calculs ci-dessus ne sont valables que si certains atomes (ou molécules) possèdent dans leur état électronique fondamental deux, ou plusieurs, niveaux de nombres quantiques J différents; lorsque les écarts entre ces niveaux sont de l'ordre de ou inférieurs à kT , la dépendance de la susceptibilité avec la température devient très complexe, la loi de