

Chapitre 5

LE MAGNÉTISME ATOMIQUE

Dans ce chapitre, pour fixer les idées, nous considérons un atome alcalin dont nous supposons que le coeur présente la symétrie sphérique. Nous soulignons en conclusion, certains résultats généraux valables pour des atomes quelconques.

5.1 Magnétisme classique : rappels

Des particules de masse m_i , de charges q_i , animées de la vitesse \vec{v}_i et situées en \vec{r}_i présentent un moment magnétique "classique", $\vec{\mu}$:

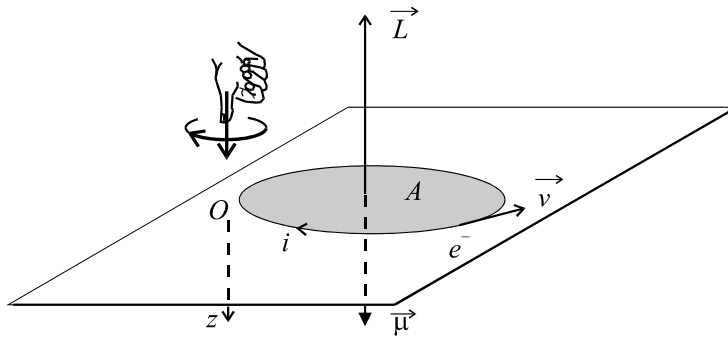
$$\vec{\mu} := \frac{1}{2} \sum_i q_i \vec{r}_i \wedge \vec{v}_i$$

Dans le cas du nuage électronique d'un atome, avec $q_i/m_i = q_e/m_e$, on obtient le moment magnétique orbital d'origine électronique :

$$\vec{\mu} = g_L \frac{q_e}{2m_e} \vec{L} = \gamma_L \vec{L}$$

où $\vec{L} = \sum \vec{r}_i \wedge (m_e \vec{v}_i)$ est le moment cinétique orbital et $g_L = 1$, le facteur de Landé orbital. Le rapport gyromagnétique est $\gamma_L \simeq -8,9 \cdot 10^{10} \text{ C kg}^{-1}$.

Les moments magnétiques peuvent être également engendrés par des courants "ampériens" d'intensité i :



$$\mu_z = i A$$

La normale au plan de la spire est orientée par le courant d'intensité i (règle de la main droite suivant le schéma ci-dessus). L'aire de la spire est A .

Lorsque le dipôle magnétique, $\vec{\mu}$, est indépendant du champ magnétique, \vec{B} , le système {champ, dipôle magnétique} présente une énergie potentielle

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Il peut arriver que le moment magnétique dépende de \vec{B} (diamagnétisme par exemple); dans ce cas, plus général, le moment magnétique est relié à l'énergie par la relation différentielle

$$dW = -\vec{\mu} \cdot d\vec{B}$$

Le dipôle magnétique est soumis à un couple $\vec{\Gamma}$ et une force \vec{F} :

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}, \quad \vec{F} = \left(\vec{\mu} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{B} := \sum_{k=1}^3 (\mu^k \partial_k) \vec{B}$$

où $\{\mu^k\}$ représentent les composantes de $\vec{\mu}$ sur la base orthonormée d'axes Ox, Oy, Oz et $\{\partial_k\}$ les composantes $\{\partial_x, \partial_y, \partial_z\}$ de $\vec{\nabla}$. Compte tenu de la relation $\text{rot}[\vec{B}] = \vec{0}$, valable en l'absence de courant, on obtient également $\vec{F} = \sum_k \mu^k \vec{\nabla} B^k$, où $\{B^k\}$ représente les composantes du vecteur \vec{B} .

5.2 "Electron sans spin"

Un électron est une particule de spin 1/2. Cependant, en première approximation nous négligeons le spin et, dans cette section, nous traitons l'électron comme une particule scalaire.

5.2.1 Généralités

Dans un atome alcalin, l'électron de valence est une particule de charge q_e et de masse m_e . Elle est soumise à l'énergie potentielle due aux autres particules qui constituent l'atome (électrons du coeur et noyau); cette énergie potentielle peut être considérée (en première approximation) comme une fonction $V(r)$ présentant la symétrie sphérique. On suppose que la particule est en plus soumise à un potentiel électrique Φ et à un champ magnétique, \vec{B} , qui dérive d'un potentiel vecteur, \vec{A} :

$$\vec{B} = \text{rot}[\vec{A}], \quad \vec{E} = -\text{grad}[\Phi] - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

L'hamiltonien s'écrit

$$H = \frac{1}{2m_e} \left(\vec{p} - q_e \vec{A} \right)^2 + q_e \Phi + V(r)$$

On remarque que la quantité de mouvement $m_e \vec{v}$ n'est pas égale à l'impulsion \vec{p} dans ce cas (voir le cours de licence).

5.2.2 Approximation dipolaire

La dimension de l'atome est de l'ordre de 10^{-10} m.

Supposons pour fixer les idées que le champ extérieur est celui d'une onde électromagnétique de longueur d'onde λ .

Dans le domaine optique $\lambda \sim 10^{-6}$ m $\gg 10^{-10}$ m. On considère donc que les champs \vec{B} et \vec{E} sont uniformes à l'échelle de l'atome (*N.B.* ils dépendent du temps en général). Dans ce cas on peut poser $\vec{A} \simeq \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r}$ et $\Phi \simeq \Phi_0 + \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \Phi$, où Φ_0 est la valeur de Φ à l'origine, celle-ci étant prise sur le noyau atomique par exemple. La fonction $\Phi_0(t)$ est éliminée par une transformation de jauge de la fonction d'onde ($\psi \rightarrow e^{i\theta} \psi$ avec $\hbar \frac{d\theta}{dt} = -q_e \Phi_0$ cf. § 2.5).

Considérons une onde plane de pulsation $\omega = 2\pi c/\lambda$. Dans ce cas, les relations $|\vec{E}| \sim c |\vec{B}|$ et $\left| \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right| \sim \omega |\vec{B}| r = \frac{2\pi c}{\lambda} |\vec{B}| r \ll |\vec{E}|$ pour $\frac{r}{\lambda} \ll 2\pi$ impliquent $\vec{r} \cdot \vec{\nabla} \Phi = -\vec{r} \cdot \left(\vec{E} + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) \simeq -\vec{r} \cdot \vec{E}$. Dans ces conditions il vient

$$\begin{aligned} H &\simeq \frac{1}{2m_e} \left(\vec{p}^2 - \frac{q_e}{2} \vec{p} \cdot (\vec{B} \wedge \vec{r}) - \frac{q_e}{2} (\vec{B} \wedge \vec{r}) \cdot \vec{p} \right) \\ &\quad - q_e \vec{r} \cdot \vec{E} + \frac{q_e^2}{8m_e} (\vec{B} \wedge \vec{r})^2 + V(r) \text{ soit encore} \\ H &\simeq \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(r) - \frac{q_e}{2m_e} \vec{L} \cdot \vec{B} - q_e \vec{r} \cdot \vec{E} + \frac{q_e^2}{8m_e} (\vec{B} \wedge \vec{r})^2 \end{aligned} \quad (5.1)$$

où $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$.

Remarquons que le cas de champs constants et uniformes à l'échelle de l'atome correspond au cas $\lambda \mapsto \infty$. La relation 5.1 est donc encore valide dans ce cas.

Pour $B = 1 \text{ T}$ et $E = cB = 3 \cdot 10^8 \text{ V m}^{-1}$ les ordres de grandeurs sont les suivants :

$$\begin{array}{ll} \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(r) & \sim 10 \text{ eV} \\ \frac{q_e}{2m_e} \vec{L} \cdot \vec{B} & \left| \frac{q_e \hbar}{2m_e} B \right| \sim 6 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \\ \frac{q_e^2}{8m_e} (\vec{B} \wedge \vec{r})^2 & \sim 2 \cdot 10^{-10} \text{ eV} \\ q_e \vec{r} \cdot \vec{E} & \sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ eV} \end{array}$$

Dans le domaine du magnétisme, $B_0 \sim 1 \text{ T}$ représente un champ statique intense. Dans le domaine des ondes électromagnétiques, un champ d'amplitude $B \sim 1 \text{ T}$ serait associé à un champ électrique $E \sim 3 \cdot 10^8 \text{ V m}^{-1}$ pour fournir une intensité de l'ordre de $\frac{B_0^2 c}{2\mu_0} \simeq 10^{10} \text{ W cm}^{-2}$, ce qui est "gigantesque".

De façon usuelle, il est le plus souvent légitime de poser

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(r) - \vec{\mu} \cdot \vec{B} - \vec{D} \cdot \vec{E} \quad (5.2)$$

où le moment dipolaire électrique est $\vec{D} := q_e \vec{r}$ tandis que le moment dipolaire magnétique (orbital) est $\vec{\mu} = \frac{q_e}{2m_e} \vec{L}$.

C'est le terme $-\vec{D} \cdot \vec{E}$ qui est le principal responsable des transitions entre niveaux d'énergies différentes dans l'atome (lorsque la fréquence est une fréquence de transition). Nous considérons ces termes au cours du deuxième semestre. Ici nous posons $\vec{E} = \vec{0}$.

5.2.3 Effet Zeeman

Posons $H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(r)$. L'équation aux valeurs propres de l'énergie admet des solutions de la forme

$$H_0 |n, \ell, m\rangle = E_{n,\ell} |n, \ell, m\rangle$$

Comme nous oublions, ici, le spin des électrons, les énergies sont dégénérées d'ordre $2\ell + 1$.

Introduisons un champ magnétique \vec{B} , uniforme et constant, parallèle à l'axe Oz . En première approximation il vient $H = H_0 - \frac{q_e}{2m_e} L_z B$. Le ket $|n, \ell, m\rangle$ est également vecteur propre de H pour la valeur propre $E_{n,\ell} - \frac{q_e}{2m_e} \hbar m \times B$ où m est un entier tel que $-\ell \leq m \leq \ell$. La dégénérescence est levée. Cet effet constitue l'effet Zeeman.

Le terme $\frac{q_e^2}{8m_e} (\vec{B} \wedge \vec{r})^2$ dans l'expression 5.1 peut alors être traité comme une perturbation.

5.2.4 Moment magnétique orbital moyen

Considérons l'hamiltonien 5.1 avec $\vec{E} = \vec{0}$. Donnons à \vec{B} la variation $d\vec{B}$. L'hamiltonien H subit la variation dH . On définit le moment magnétique par la relation $dH = -\vec{\mu} \cdot d\vec{B}$. La relation $(\vec{B} \wedge \vec{r})^2 = r^2 \vec{B}^2 - (\vec{r} \cdot \vec{B})^2$ conduit à l'expression

$$\vec{\mu} = \frac{q_e}{2m_e} \vec{L} - \frac{q_e^2}{4m_e} \left(r^2 \vec{B} - (\vec{r} \cdot \vec{B}) \vec{r} \right)$$

En prenant la moyenne sur un ensemble d'atomes présentant la symétrie de révolution autour de Oz (le champ \vec{B} est orienté suivant Oz) on trouve

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{q_e}{2m_e} \langle \vec{L} \rangle - \frac{q_e^2}{4m_e} \langle \rho^2 \rangle \vec{B}$$

Le terme $\langle \vec{\mu} \rangle_p = \frac{q_e}{2m_e} \langle \vec{L} \rangle$ est un moment magnétique permanent qui est responsable du paramagnétisme des populations d'atomes, nous y reviendrons plus tard dans le chapitre. Remarquons la relation $\langle \vec{\mu} \rangle = g_L \frac{q_e}{2m_e} \langle \vec{L} \rangle$ avec $g_L = 1$, caractéristique du magnétisme associé au moment cinétique orbital de l'électron.

Le terme $\langle \vec{\mu} \rangle_d = -\frac{q_e^2}{4m_e} \langle \rho^2 \rangle \vec{B} = -\frac{q_e^2}{4m_e} \langle x^2 + y^2 \rangle \vec{B}$ est un moment magnétique induit par \vec{B} . Il est responsable du diamagnétisme, nous y reviendrons plus tard dans le chapitre. On peut s'en représenter l'origine comme une déformation du mouvement des électrons due à la présence de \vec{B} . Cette déformation affecte, plus ou moins, tous les électrons de l'atome et non le seul électron de valence. Le moment magnétique correspondant reste cependant très inférieur au moment permanent (lorsque celui-ci n'est pas nul). En effet $\|\langle \vec{\mu} \rangle_p\| \sim \frac{e\hbar}{2m_e}$ et $\|\langle \vec{\mu} \rangle_d\| \sim \frac{e^2}{4m_e} \langle \rho^2 \rangle \|\vec{B}\|$, avec $\rho \sim 1\text{\AA}$ et $\|\vec{B}\| < 1\text{ T}$, il vient $\frac{\|\langle \vec{\mu} \rangle_d\|}{\|\langle \vec{\mu} \rangle_p\|} \sim 10^{-5} \ll 1$.

5.3 Introduction du spin

On considère maintenant le spin de l'électron ($s = 1/2$). Pour ce faire il faut décrire l'électron dans un cadre relativiste au moyen de l'équation de Dirac (hors programme). En tenant compte des corrections relativistes à l'ordre le plus bas, l'hamiltonien s'écrit

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(r) - \frac{q_e}{2m_e} \vec{L} \cdot \vec{B} - \frac{q_e}{m_e} \vec{S} \cdot \vec{B} - q_e \vec{r} \cdot \vec{E} + \frac{q_e^2}{8m_e} (\vec{B} \wedge \vec{r})^2 + H_f$$

où H_f est le terme de structure fine étudié précédemment (§ 9.3.2)* : $H_f = H_{mv} + H_D + H_{SO}$. Rappelons l'expression de H_{SO} et notons H_B l'ensemble des termes de l'hamiltonien

*L'introduction d'un champ magnétique modifie la perturbation H_f d'une quantité généralement négligeable que nous ne considérons pas ici.

linéaires relativement à B (le terme quadratique étant le plus souvent négligeable) :

$$\begin{aligned} H_{SO} &= \frac{1}{2(m_e c)^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \left(\vec{L} \cdot \vec{S} \right) = 2\xi(r) \vec{L} \cdot \vec{S} \sim 10^{-3} \text{ eV} \\ H_B &= -\frac{q_e}{2m_e} \vec{L} \cdot \vec{B} - \frac{q_e}{m_e} \vec{S} \cdot \vec{B} \end{aligned}$$

Considérons une variation de \vec{B} . Le moment magnétique est défini par la relation $dH = dH_B = -\vec{\mu} \cdot d\vec{B}$, ce qui implique

$$\begin{aligned} \vec{\mu} &= \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_s \text{ avec} \\ \vec{\mu}_L &= g_L \frac{q_e}{2m_e} \vec{L}, \quad g_L = 1 \quad \text{et} \quad \vec{\mu}_s = g_s \frac{q_e}{2m_e} \vec{S}, \quad g_s = 2 \end{aligned}$$

On distingue généralement deux cas (voir TD) : l'effet Zeeman correspond au cas $H_{SO} \gg H_B$ tandis que l'effet Paschen-Back correspond au cas $H_{SO} \ll H_B$. On choisit l'axe Oz suivant \vec{B} .

L'effet Zeeman se traite dans la base standard $|n, j, m_j\rangle$.

L'hamiltonien non perturbé est $H = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(r) + H_f$. Les valeurs propres de H sont notés $E_{n,\ell}$. Le sous espace propre non perturbé correspondant est caractérisé par les nombres quantiques ℓ, s et j (avec $s = \frac{1}{2}$ et $j = \ell \pm \frac{1}{2}$). Le théorème de Wigner-Eckart permet d'exprimer la restriction de $\vec{\mu}$ à ce sous espace, sous la forme $g_j \frac{q_e}{2m_e} \vec{J}$. On en déduit la restriction de H_B sous la forme $H_{B/j} = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B} = -g_j \frac{q_e}{2m_e} J_z B_z$. Les vecteurs propres de $H_{B/j}$ sont les vecteurs $|n, j, m_j\rangle$, les valeurs propres correspondante sont $-g_j \frac{q_e}{2m_e} \hbar m_j B_z$. Par conséquent, le spectre d'énergie est de la forme

$$\begin{aligned} E &= E_{n,\ell} + \hbar^2 A_{n,\ell} \left(j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4 \right) - g_j \frac{q_e}{2m_e} \hbar m_j B_z \text{ avec} \\ g_j &= \frac{3}{2} - \frac{\ell(\ell+1) - 3/4}{2j(j+1)} \quad \text{et} \quad j = \ell \pm \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad A_{n,\ell} = \langle n, j, m_j | \xi | n, j, m_j \rangle \end{aligned}$$

L'effet Paschen-Back se traite dans la base composée $|n, \ell, s; m_\ell, m_s\rangle$. Ces vecteurs sont les vecteurs propre de l'hamiltonien non perturbé $H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + V(r) - \frac{q_e}{2m_e} \vec{L} \cdot \vec{B} - \frac{q_e}{m_e} \vec{S} \cdot \vec{B} + H_{mv} + H_D$. Les valeurs propres correspondantes sont $E_{n,\ell} - \frac{q_e}{2m_e} (m_\ell + 2m_s) B_z$. Les énergies sont dégénérées : $|n, \ell, s; m_\ell, 1/2\rangle$ et $|n, \ell, s; m_\ell + 2, -1/2\rangle$ engendrent le sous espace propre correspondant à l'énergie $E_{n,\ell} - \frac{q_e}{2m_e} (m_\ell + 1) B_z$. Cette dégénérescence serait absente si le facteur de Landé g_s n'était pas un entier. Posons donc $g_s = 2\alpha \notin \mathbb{N}$. Dans un tel cas les énergies non perturbées sont $E_{n,\ell} - \frac{q_e}{2m_e} (m_\ell + 2\alpha m_s) B_z$.

La perturbation du premier ordre a pour expression $\delta E = 2A_{n,\ell} \langle n, \ell, s; m_\ell, m_s | \vec{L} \cdot \vec{S} | n, \ell, s; m_\ell, m_s \rangle = 2\hbar^2 A_{n,\ell} m_\ell m_s$. Par continuité, à la limite $\alpha \rightarrow 1$ on obtient le spectre de l'énergie sous la forme

$$E = E_{n,\ell} - \frac{q_e}{2m_e} (m_\ell + 2m_s) B_z + 2\hbar^2 A_{n,\ell} m_\ell m_s$$

5.4 Moments magnétiques d'origine nucléaire

Les moments magnétiques des atomes ne sont pas dus généralement à un seul électron, même pour les atomes alcalins. Le modèle étudié est donc incomplet.

Les phénomènes diamagnétiques affectent l'ensemble des électrons de l'atome. Le moment diamagnétique prend la forme

$$\langle \vec{\mu} \rangle_{dia} = -Z \frac{q_e}{4m_e} \langle x^2 + y^2 \rangle \vec{B}$$

où la moyenne est étendue à tous les électrons de l'atome, Z étant le nombre d'électrons dans l'atome (numéro atomique).

Il faut en outre tenir compte du magnétisme nucléaire. Les nucléons sont des particules de spin $1/2$. Les noyaux atomiques présentent donc généralement un spin non nul, \vec{I} . Les valeurs propres de \vec{I}^2 se mettent sous la forme $\hbar^2 I(I+1)$ où $2I \in \mathbb{N}$. Lorsque le noyau est dans son état fondamental, le nombre quantique I est fixé. L'application du théorème de Wigner-Eckart implique

$$\vec{\mu}_{N/I} = g_N \frac{e}{2M_P} \vec{I}$$

où M_P est la masse du proton ($1,67.10^{-27}$ kg $\simeq 1800 m_e$), tandis que e est la charge du proton ($e = -q_e = 1,6.10^{-19}$ C). Le facteur g_N est de l'ordre de l'unité :

	1_0n	1_1P	${}^{21}_{10}Ne$	${}^{20}_{10}Ne$	${}^{85}_{37}Rb$
$I =$	$1/2$	$1/2$	$3/2$	0	$5/2$
$g_N \simeq$	$-3,8$	$5,6$	$-0,44$		$0,54$

Un terme de couplage entre les moments magnétiques nucléaire et électronique apparaît dans l'hamiltonien. Ce terme est responsable de la structure hyperfine (nous reviendrons ultérieurement sur le cas de l'hydrogène).

5.5 Rapport gyromagnétique et ordres de grandeurs

1- Le moment magnétique électronique orbital est

$$\vec{\mu}_L = g_L \frac{q_e}{2m_e} \vec{L} = \gamma_L \vec{L}$$

$g_L = 1$ (facteur de Landé), $\gamma_L \simeq -8,910^{10}$ C kg $^{-1}$ (rapport gyromagnétique orbital), $NB : \text{C kg}^{-1} = \text{s}^{-1} \text{T}^{-1}$.

$\mu_L \sim \hbar \frac{q_e}{2m_e} := \mu_B \simeq -9,3 \cdot 10^{-24}$ J T $^{-1}$ (magnéton de Bohr †) $NB : \text{J T}^{-1} = \text{A m}^2$.

2- Le moment électronique de spin

$$\vec{\mu}_S = g_S \frac{q_e}{2m_e} \vec{S} = \gamma_S \vec{S}$$

$g_S = 2$ et $\gamma_S \simeq -1,810^{11}$ C kg $^{-1}$, $\mu_S \sim \mu_B$.

3- Le moment électronique diamagnétique

$$\vec{\mu}_{dia} = -\frac{q_e^2}{4m_e} Z \langle \rho^2 \rangle \vec{B}$$

† Le magnéton de Bohr défini ici est négatif. Dans de nombreux ouvrages c'est $|\mu_B|$ que l'on définit comme le magnéton de Bohr.

Z est le nombre d'électrons de l'atome, ρ est la distance de l'électron à l'axe parallèle à \vec{B} passant par le noyau et $\langle \rho^2 \rangle$ est la valeur moyenne de ρ^2 prise sur l'ensemble des Z électrons de l'atome.

$\mu_{dia} \sim -\frac{q_e^2 a^2}{4m_e} Z B$ où $a/2$ est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène ($0,5\text{\AA}$) et a un ordre de grandeur du rayon atomique : $\mu_{dia}/BZ \sim -7 \cdot 10^{-29} \text{ A m}^2 \text{ T}^{-1}/\text{électron}$.

4- Le moment électronique (paramagnétique))

$$\vec{\mu}_{elec} \simeq \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = g_{elec} \frac{q_e}{2m_e} \vec{J} = \gamma_{elec} \vec{J}$$

5- Le moment magnétique nucléaire

$$\vec{\mu}_{nucl} = g_{nucl} \frac{e}{2m_P} \vec{I} = \gamma_{nucl} \vec{I}$$

où \vec{I} est le spin nucléaire et m_P la masse du proton : $|g_{nucl}| \sim 1$, $\gamma_{nucl} \sim 4,8 \cdot 10^7 \text{ C kg}^{-1}$,

$\mu_{nucl} \sim \frac{e\hbar}{2m_P} := \mu_N \simeq 5 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$ (magnéton nucléaire).

6- Ordres de grandeurs, exemples

$ \mu_L \sim \mu_S \sim \mu_{elec} \sim \mu_B \sim$	$10^{-23} \text{ A m}^2 = 10^{-23} \text{ J T}^{-1}$
$ \mu_{dia}/B \sim$	$Z \cdot 7 \cdot 10^{-29} \text{ A m}^2/\text{T}$
$ \mu_{nucl} \sim \mu_N \sim$	$5 \cdot 10^{-27} \text{ A m}^2$

5.6 Diamagnétisme

Considérons le cas où le diamagnétisme est seul présent (par exemple le cas des isotopes les plus courants des gaz rares où $\vec{\mu}_{elec}$ et $\vec{\mu}_{nucl}$ sont nuls).

Soit $\vec{\mathcal{M}}$ le moment magnétique par unité de volume (vecteur aimantation) : $\vec{\mathcal{M}} = N \vec{\mu}_{dia}$ où N est le nombre d'atome par unité de volume (densité atomique en m^{-3}), soit encore

$$\vec{\mathcal{M}} = -N \frac{q_e^2}{4m_e} Z \langle \rho^2 \rangle \vec{B} = \frac{\chi}{\mu_0} \vec{B}$$

La susceptibilité magnétique, χ , est négative.

Nous n'étudierons pas le diamagnétisme plus avant.

5.7 Paramagnétisme

5.7.1 Equilibre thermodynamique

Nous considérons le paramagnétisme électronique (le paramagnétisme nucléaire conduisant généralement à des aimantations beaucoup plus faibles).

Supposons que le nuage électronique est dans un état (ℓ, s, j) connu. Soit $\vec{\mu}$ le moment magnétique électronique et $\langle \vec{\mu} \rangle$ la moyenne de $\vec{\mu}$ prise sur l'ensemble des états atomiques $|\ell, s, j; m_j\rangle$ où m_j prend les $2j + 1$ valeurs $-j, -j + 1, \text{ etc.}, j$.

Le vecteur aimantation $\vec{\mathcal{M}}$ s'exprime sous la forme

$$\vec{\mathcal{M}} = N \langle \vec{\mu} \rangle$$

Pour déterminer $\langle \vec{\mu} \rangle$ nous considérons l'hamiltonien $H_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Nous supposons que l'axe Oz est choisi parallèlement à \vec{B} et nous posons $\vec{B} = B \vec{k}$ où \vec{k} est le vecteur

unitaire suivant Oz . Il vient $H_B = -\mu_z B = -\gamma J_z B$ où γ est le rapport gyromagnétique (appelé parfois, plus justement, "rapport magnétogyrique").

Nous posons

$$\Omega := -\gamma B = \left| g \frac{q_e}{2m_e} \right| B$$

Les états $|\ell, s, j; m_j\rangle$ sont des états propres de H_B pour les valeurs propres

$$\begin{aligned} E_m &= m\hbar\Omega \text{ avec} \\ m &:= m_j = -j, -j+1, \text{ etc, } j-1, j \end{aligned}$$

La proportion d'états d'énergie E_m à l'équilibre thermodynamique est P_m ; elle est donnée par la loi de Maxwell-Boltzmann

$$\begin{aligned} P_m &= \frac{e^{-\beta E_m}}{\mathcal{Z}} \text{ avec } \beta = \frac{1}{kT} \\ \mathcal{Z} &= \sum_m e^{-\beta E_m} \end{aligned}$$

où k est la constante de Boltzmann.

Lorsque l'atome est dans l'état $|\ell, s, j; m_j = m\rangle$ d'énergie E_m , la composante μ_z du moment magnétique est

$$\mu_z = m\gamma\hbar$$

tandis que $\langle\mu_x\rangle = \langle\mu_y\rangle = 0$.

En prenant la moyenne sur m il vient

$$\langle\mu_z\rangle := \mu_{th} = \sum_m P_m m\gamma\hbar = \sum_m m\gamma\hbar \frac{e^{-\beta E_m}}{\mathcal{Z}}$$

Nous introduisons le facteur de Landé, $\gamma\hbar = g\hbar \frac{q_e}{2m_e} = -g|\mu_B|$, et nous posons

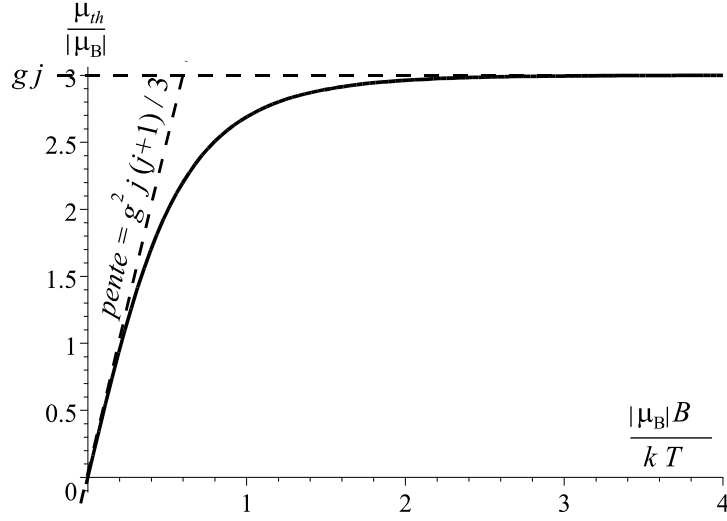
$x = g|\mu_B|\beta B = \frac{\hbar\Omega}{kT}$. Tous calculs faits on trouve

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \frac{\sinh[(j+1/2)x]}{\sinh[x/2]} \\ \mu_{th} &: = \langle\mu_z\rangle = g|\mu_B| \left\{ \frac{j+1/2}{\tanh[(j+1/2)x]} - \frac{1}{2} \frac{1}{\tanh[x/2]} \right\} \text{ avec} \\ x &: = \frac{g|\mu_B|B}{kT} = \frac{\hbar\Omega}{kT} \text{ et } |\mu_B| = \frac{\hbar|q_e|}{2m_e} \end{aligned}$$

On introduit parfois la variable $X = \frac{gj|\mu_B|B}{kT}$ et la "fonction de Brillouin", $B_j(X)$:

$$\begin{aligned} B_j(X) &: = \frac{2j+1}{2j} \coth\left[\frac{2j+1}{2j}X\right] - \frac{1}{2j} \coth\left[\frac{X}{2j}\right] \\ \mu_{th} &= gj|\mu_B|B_j(X), \quad \vec{M} = N\mu_{th} \vec{k} \text{ avec } \vec{B} = B \vec{k} \end{aligned}$$

Nous représentons ci-dessous le graphe de la fonction $\frac{|\mu_B|B}{kT} \mapsto \frac{\mu_{th}}{|\mu_B|}$ pour Cr^{3+} (*i.e.* $j = S = 3/2$ et $g = 2$). Une telle courbe peut être obtenue expérimentalement; son étude permet de déterminer g et j .



Pour $\left| \frac{\mu_B B}{kT} \right| \sim \left| \frac{g\mu_B B}{kT} \right| \ll 1$ il vient

$$\left| \frac{g\mu_B B}{kT} \right| \ll 1$$

$$\mu_{th} \simeq g |\mu_B| \frac{j(j+1)}{3} \frac{x}{3kT} = g^2 \mu_B^2 \frac{j(j+1)}{3kT} B$$

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \mu_{th} \vec{k} = g^2 \mu_B^2 \frac{j(j+1)}{3kT} \vec{B}$$

On obtient donc $\vec{M} = \frac{\chi}{\mu_0} \vec{B}$, avec $\frac{\chi}{\mu_0} = g^2 \mu_B^2 \frac{j(j+1)}{3kT} N > 0$ (paramagnétisme).

Remarquons que la température, T , s'élevant, l'aimantation, \vec{M} , décroît comme $1/T$ (loi de Curie).

La saturation est obtenue pour $\left| \frac{g\mu_B B}{kT} \right| \gg 1$ et, par conséquent, $B_j(X) \simeq 1$.

Dans ce cas il vient

$$\mu_{th} = g |\mu_B| j := \mu_{sat}$$

ce qui conduit à $\|\vec{M}\| = \mathcal{M}_{sat} = Ng |\mu_B| j$, les vecteurs \vec{M} et \vec{B} étant parallèles et de même sens.

5.8 Résumé

L'étude du modèle étudié, permet de dégager des résultats valables dans le cas général.

1- Les niveaux d'énergie d'un atome soumis à un champ magnétique sont modifiés ; des dégénérescences sont levées.

2- Les atomes présentent le plus souvent un moment magnétique permanent $\vec{\mu}$: $\vec{\mu} = \vec{\mu}_N + \vec{\mu}_e$. Lorsqu'ils ne sont pas nuls, les moments magnétiques d'origine électronique, $\vec{\mu}_e$, sont beaucoup plus importants que les moments magnétiques d'origine nucléaire, $\vec{\mu}_N$ (on peut retenir l'ordre de grandeur $|\vec{\mu}_N| \sim 10^{-3} |\vec{\mu}_e|$). Les propriétés de $\vec{\mu}_N$ et $\vec{\mu}_e$ sont cependant différentes et certains effets liés à la présence de $\vec{\mu}_N$ restent observables (résonance magnétique nucléaire).

3- Lorsque le paramagnétisme est présent le diamagnétisme est généralement négligeable.

4- La configuration électronique d'un atome dans son état fondamental correspond à une valeur donnée de j . Dans ces conditions, le moment magnétique électronique est de la forme

$$\vec{\mu}_e = \gamma \vec{J} \text{ avec } \gamma = g_j \frac{q_e}{2m_e}$$

où le facteur de Landé, g_j , est de l'ordre de l'unité.

5- L'énergie potentielle du système $\{\vec{\mu}, \vec{B}\}$ où \vec{B} est uniforme à l'échelle de l'atome, s'écrit

$$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

lorsque $\vec{\mu}$ est un moment magnétique permanent.

6- Dans un champ magnétique, \vec{B} , le mouvement de $\langle \vec{\mu}_e \rangle$ est régi par l'équation

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \vec{\mu}_e \rangle &= \vec{\Omega}_{\text{Larmor}} \wedge \langle \vec{\mu}_e \rangle \text{ avec} \\ \vec{\Omega}_{\text{Larmor}} &= -\gamma \vec{B} = \left| g_j \frac{q_e}{2m_e} \right| \vec{B} \end{aligned}$$

7- Lorsque l'atome est soumis à un champ électrique \vec{E} (uniforme à l'échelle atomique), le terme d'énergie correspondant présent dans l'hamiltonien est de la forme

$$W = -\vec{D} \cdot \vec{E}$$

où \vec{D} est le moment dipolaire électrique. C'est un ensemble de trois opérateurs, (D_x, D_y, D_z) qui dépendent de l'atome considéré. Le terme $-\vec{D} \cdot \vec{E}$ est le principal responsable des transitions produites par une onde électromagnétique entre les niveaux d'énergies différentes d'un atome (lorsque la fréquence de l'onde est voisine de la fréquence d'une transition possible).

Chapitre 6

MOMENTS CINÉTIQUES ET MOMENTS MAGNÉTIQUES

6.1 Rappel du contexte

Considérons une particule scalaire. Soit l'ECOC $\{\vec{L}^2, L_z, W\}$ où W agit sur la seule variable radiale r . Supposons pour fixer les idées que le spectre de W soit discret et non dégénéré : $Wf_n(r) = w_n f_n(r)$. Les états propres des trois opérateurs de l'ECOC considéré admettent pour fonction d'onde $\psi_{n,\ell,m} = f_n(r)Y_\ell^m(\theta, \phi)$ où Y_ℓ^m représente les harmoniques sphériques introduites dans un chapitre précédent.

Considérée comme un élément de \mathcal{E}_r , espace vectoriel de fonctions de r , la fonction $r \mapsto f_n(r)$ peut être assimilée au ket $|f_n\rangle$. L'espace \mathcal{E}_r admet pour base $\{|f_n\rangle\}$. De même la fonction $(\theta, \phi) \mapsto Y_\ell^m(\theta, \phi)$ peut être considérée comme un ket $|\ell, m\rangle$; l'ensemble $\{|\ell, m\rangle\}$ constitue une base de l'espace $\mathcal{E}_{\theta,\phi}$ des fonctions de (θ, ϕ) .

L'espace des états d'une particule scalaire, $\mathcal{E}_{\text{scal}}$, est le produit tensoriel de \mathcal{E}_r par $\mathcal{E}_{\theta,\phi}$. Les vecteurs $\{|f_n\rangle|\ell, m\rangle\}$ constituent une base de $\mathcal{E}_{\text{scal}}$ que l'on note aussi $\{|\ell, m, n\rangle\}$.

Pour décrire un électron, il convient de considérer les états de spin décrits dans l'espace $\mathcal{E}_{\text{spin}}$. Une base de $\mathcal{E}_{\text{spin}}$ est formé des kets $\{|s, m_s\rangle\}$ où $s = 1/2$. L'espace des états électroniques est donc $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{scal}} \otimes \mathcal{E}_{\text{spin}}$. La base composée de \mathcal{E} est formée des produits tensoriels $\{|\ell, m, n\rangle|s, m_s\rangle\}$.

Deux opérateurs de moment cinétique agissent dans \mathcal{E} . Ce sont le moment orbital \vec{L} et le spin \vec{S} . Le moment cinétique total, \vec{J} , est la combinaison de ces deux moments cinétiques.

Le moment magnétique classique d'un ensemble de particules de charges q_k , situées en M_k à l'instant t et animées de la vitesse \vec{V}_k est, par définition

$$\vec{\mu}_L := \frac{1}{2} \sum_k \overrightarrow{OM}_k \wedge q_k \vec{V}_k$$

Le moment cinétique de cet ensemble de particules de masse m_k est

$$\vec{L} := \sum_k \overrightarrow{OM}_k \wedge m_k \vec{V}_k$$

Si les particules sont toutes semblables, $q_k/m_k = q/m$ est indépendant de la particule considérée. Pour des électrons par exemple, on obtient

$$\vec{\mu}_L = \frac{q_e}{2m_e} \vec{L}$$

De façon générale, à un moment cinétique électronique orbital, \vec{L} , est associé un moment magnétique $\vec{\mu}_L$ tandis qu'au spin, \vec{S} , de l'électron est associé un moment magnétique $\vec{\mu}_S$ tels que :

$$\vec{\mu}_L = g_L \frac{q_e}{2m_e} \vec{L}, \quad \vec{\mu}_S = g_S \frac{q_e}{2m_e} \vec{S} \quad \text{avec } g_L = 1 \text{ et } g_S = 2$$

La valeur $g_S = 2$ pour le spin est une conséquence de l'équation de Dirac qui décrit l'électron dans le cadre relativiste. Nous admettons cette propriété comme un fait expérimental.

Dans un atome, le moment magnétique associé au nuage électronique est une combinaison de moments magnétiques orbitaux et de moments de spin. Le moment magnétique total de l'atome est la combinaison du moment magnétique d'origine électronique et du moment magnétique d'origine nucléaire.

6.2 Théorème de Wigner-Eckart

Considérons l'ECOC $\{\vec{J}^2, J_z, T\}$ de valeurs propres $\hbar^2 j(j+1), \hbar m, \tau$.

6.2.1 Opérateur scalaire

A est un opérateur scalaire lorsque $[A, \vec{J}] = 0$. De cette définition, on peut déduire la relation :

$$\langle j', m'; \tau' | A | j, m; \tau \rangle = a_j(\tau, \tau') \delta_{jj'} \delta_{mm'}$$

Considérons le sous-espace $\mathcal{E}_{(j,\tau)}$, espace propre de \vec{J}^2 et T . La restriction, $A_{(j,\tau)}$ de l'opérateur scalaire A à ce sous-espace est donc proportionnelle à l'unité :

$$A_{(j,\tau)} := \sum_{m', m} |j, m'; \tau\rangle \langle j, m'; \tau | A | j, m; \tau \rangle \langle j, m; \tau | = a_{(j,\tau)} \cdot 1$$

6.2.2 Opérateur vectoriel

• $\vec{V} = (V_x, V_y, V_z)$ est appelé *opérateur vectoriel* si et seulement si ses trois composantes satisfont les relations suivantes :

$[J_x, V_x] = 0,$	$[J_x, V_y] = i\hbar V_z$	$[J_x, V_z] = -i\hbar V_y$
$[J_y, V_x] = -i\hbar V_z$	$[J_y, V_y] = 0$	$[J_y, V_z] = i\hbar V_x$
$[J_z, V_x] = i\hbar V_y$	$[J_z, V_y] = -i\hbar V_x$	$[J_z, V_z] = 0$

On vérifie par exemple que \vec{J} lui-même, l'impulsion \vec{p} et l'opérateur position $\vec{r} = (x, y, z)$ sont des opérateurs vectoriels.

• On définit $V_{\pm} = V_x \pm iV_y$. On démontre alors les "règles de sélection" :

$$\begin{aligned} \langle j', m'; \tau' | V_z | j, m; \tau \rangle &\neq 0 \text{ seulement si } m = m' \\ \langle j', m'; \tau' | V_+ | j, m; \tau \rangle &\neq 0 \text{ seulement si } m' = m + 1 \\ \langle j', m'; \tau' | V_- | j, m; \tau \rangle &\neq 0 \text{ seulement si } m' = m - 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle j', m'; \tau' | V_z | j, m; \tau \rangle &\neq 0 \text{ seulement si } j' = j \pm 1 \text{ ou } j' = j \neq 0 \\ \langle j', m'; \tau' | V_+ | j, m; \tau \rangle &\neq 0 \text{ seulement si } j' = j \pm 1 \text{ ou } j' = j \neq 0 \\ \langle j', m'; \tau' | V_- | j, m; \tau \rangle &\neq 0 \text{ seulement si } j' = j \pm 1 \text{ ou } j' = j \neq 0 \end{aligned}$$

• On démontre le théorème de Wigner-Eckart pour les opérateurs vectoriels. Celui-ci exprime que la restriction $\vec{V}_{(j,\tau)}$ de l'opérateur vectoriel \vec{V} , au sous-espace $\mathcal{E}_{(j,\tau)}$ est proportionnelle à la restriction, $\vec{J}_{(j,\tau)}$ de \vec{J} au même sous-espace :

$$\begin{aligned}
\vec{V}_{(j,\tau)} & : = \sum_{m',m} |j, m'; \tau\rangle \langle j, m'; \tau | \vec{V} | j, m; \tau\rangle \langle j, m; \tau | \\
\vec{V}_{(j,\tau)} & = \alpha_{(j,\tau)} \vec{J}_{(j,\tau)}, \text{ en particulier } \vec{V}_{(j,\tau)} = 0 \text{ pour } j = 0. \\
\alpha_{j,\tau} & = \frac{\langle \vec{J} \cdot \vec{V} \rangle_{j,\tau}}{\langle \vec{J}^2 \rangle_{j,\tau}} := \frac{\langle \psi_{j,\tau} | \vec{J} \cdot \vec{V} | \psi_{j,\tau} \rangle}{j(j+1) \hbar^2 \langle \psi_{j,\tau} | \psi_{j,\tau} \rangle} \text{ pour } j \neq 0.
\end{aligned}$$

où $|\psi_{j,\tau}\rangle$ est un vecteur arbitraire non nul de $\mathcal{E}_{(j,\tau)}$.

6.3 Facteur de Landé

6.3.1 Expression du facteur de Landé

• Considérons un système analogue à celui déjà considéré ci-dessus, dont l'espace des états est $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 \otimes \mathcal{E}_2$. L'espace \mathcal{E}_k est un espace propre du moment cinétique \vec{J}_k^2 pour la valeur propre $j_k(j_k + 1) \hbar^2$ (avec $k = 1$ ou 2). Admettons qu'au moment cinétique \vec{J}_1 est associé le moment magnétique $\vec{\mu}_1 = g_1 \frac{q_e}{2m_e} \vec{J}_1$ tandis qu'au moment cinétique \vec{J}_2 est associé le moment magnétique $\vec{\mu}_2 = g_2 \frac{q_e}{2m_e} \vec{J}_2$.

Le moment magnétique $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$ est un opérateur vectoriel dont la restriction au sous-espace $\mathcal{E}_{j,j_1,j_2,\tau}$ (pour lequel j, j_1, j_2 et τ sont fixés) est notée $\vec{\mu}_j$. Selon le théorème de Wigner-Eckart, $\vec{\mu}_j$ est proportionnel à la restriction \vec{J}_j de \vec{J} au même sous-espace. On démontre les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
\vec{\mu}_j & = g_j \frac{q_e}{2m_e} \vec{J}_j, \text{ avec } g_j = 0 \text{ pour } j = 0 \text{ et} \\
g_j & = \frac{g_1 + g_2}{2} + \frac{g_1 - g_2}{2} \cdot \frac{j_1(j_1 + 1) - j_2(j_2 + 1)}{j(j + 1)} \text{ pour } j \neq 0
\end{aligned}$$

Remarquons que $g_1 = g_2$ implique $g_j = g_1 = g_2$. Ainsi, en combinant des spins électroniques il vient $g_j = 2$ quel que soit le spin total; de même $g_j = 1$ pour les combinaisons de moments orbitaux.

6.3.2 Composition de moments cinétiques et magnétiques dans l'atome

Dans un atome, les spins et les moments cinétiques orbitaux se composent pour former un moment cinétique électronique auquel est associé un moment magnétique. La méthode pour calculer le facteur de Landé correspondant dépend de la nature des couplages au sein de l'atome.

Considérons un système formé de deux électrons, a et b caractérisés par leur moment orbital et leur spin : $(\ell_a, s_a) = (0, 1/2)$ et $(\ell_b, s_b) = (1, 1/2)$ par exemple.

Dans une première méthode (couplage $L-S$), la composition des moment orbitaux conduit à un moment orbital total $L = 1^*$, tandis que le spin total est $S = 0$ ou 1^\dagger . Il convient alors de combiner ces deux moment cinétiques et d'obtenir le facteur de Landé correspondant à chaque état possible.

Une autre façon de procéder (couplage $J-J$) consiste à composer le moment orbital et le spin de chaque électron afin d'obtenir les valeurs possibles de j_a et j_b ainsi que les facteurs de Landé correspondants. Ces deux moments cinétiques sont alors combinés. Les facteurs de Landé correspondants à chacun des états possibles peuvent alors être calculés.

* $|\ell_a - \ell_b| = 1 \leq L \leq \ell_a + \ell_b = 1 \Rightarrow L = 1$

† $|s_a - s_b| = 0 \leq S \leq s_a + s_b = 1 \Rightarrow S = 0$ ou 1 .

Les facteurs de Landé obtenus par l'une ou l'autre méthode ne sont pas les mêmes. Lorsque l'atome est soumis à une perturbation due à champ magnétique \vec{B} , l'hamiltonien du système est la somme de l'hamiltonien non perturbé et du terme $-\vec{B} \cdot \vec{\mu}$ où $\vec{\mu}$ est le moment magnétique. Ainsi, le facteur de Landé intervient-il dans l'expression de l'hamiltonien. Il est donc possible de le déterminer expérimentalement et de savoir quel couplage, $J - J$ ou $L - S$, est pertinent.

Considérons l'atome d'aluminium de noyau ${}_{13}^{27}\text{Al}$. Le nuage électronique est constitué de 13 électrons.

- Chaque électron possède un moment cinétique, \vec{J}_k , combinaison de son moment orbital et de son spin. En combinant entre-eux les 13 moments $\vec{J}_1, \vec{J}_2, \dots, \vec{J}_{13}$ et les 13 moments magnétiques associés, on obtient les moments cinétique et magnétique du nuage électronique (couplage $J - J$). Une telle façon de procéder ne conduit pas au résultat correct en accord avec l'observation (NB. une telle méthode est pertinente pour certains atome "lourds").

- Le nuage électronique de l'aluminium est constitué d'un cœur de 10 électrons présentant la configuration du néon, Ne, et de trois électrons supplémentaires. Le cœur est un sous système dont le moment cinétique total est nul. Les trois électrons restants constituent un sous-système dont la combinaison des spins conduit au spin total $S = 1/2$, tandis que la combinaison des moments orbitaux fournit le moment orbital total $L = 1$. Le spin électronique total et le moment orbital total des électrons se combinent pour construire le moment cinétique total du nuage électronique (couplage $L - S$). On obtient $j = 1/2$ ou $3/2$. L'état fondamental correspond à $j = 1/2$. La configuration électronique de l'atome d'aluminium dans son état fondamental est notée ${}^2P_{1/2}$ (notations spectroscopique $\dagger {}^{2S+1}P_j$). Le premier indice, 2 , représente le spin : $2 = 2S + 1$ soit $S = 1/2$. Le symbole P signifie $L = 1$. Le dernier indice, ${}_{1/2}$, représente j . En posant $g_1 = g_S = 2$ et $g_2 = g_L = 1$, il vient

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{3/4 - 2}{3/4} = \frac{2}{3}$$

$$\vec{\mu} = \frac{2}{3} \frac{q_e}{2m_e} \vec{J}, \text{ avec } j = 1/2$$

- Le noyau d'aluminium possède un spin \vec{I} . Il est dans un état propre de \vec{I}^2 de valeur propre $i(i + 1) \hbar^2$ correspondant au nombre quantique $i = 5/2$. Le noyau présente un moment magnétique propre que l'on note $\vec{M} = g_N \frac{e}{2m_P} \vec{I}$ où e et m_P sont la charge et la masse du proton. Le facteur de Landé nucléaire g_N , à l'instar du facteur de Landé électronique, n'excède pas quelques unités. Les relations $e = |q_e|$ et $m_P \sim 2 \cdot 10^3 m_e$ impliquent que le moment magnétique nucléaire, de module M , est le plus souvent très inférieur au moment magnétique d'origine électronique, de module μ , lorsque ce dernier n'est pas nul ($M \sim 5 \cdot 10^{-4} \mu \ll \mu$). Le moment magnétique d'origine nucléaire peut cependant être étudié par des moyens spécifiques, la résonance magnétique nucléaire par exemple.

\dagger $L =$	0	1	2	3	...
Symbole	S	P	D	F	...