

Compléments d'électromagnétisme

Pierre Salati^{1,2}

¹ Laboratoire d'Annecy-le-Vieux de Physique Théorique LAPTh,
9 Chemin de Bellevue, B.P. 110, 74941 Annecy-le-Vieux Cedex

² Université Savoie Mont Blanc, B.P. 1104, 73011 Chambéry Cedex
salati@lapth.cnrs.fr & pierre.salati@univ-smb.fr
téléphone 04.50.09.16.69
site web <http://lapth.cnrs.fr/pg-nomin/salati/>

Plan succinct

Dans le cadre de ces compléments d'électromagnétisme, nous étudierons comment les champs électriques et magnétiques se comportent au sein de la matière, engendrant de la polarisation dans les diélectriques et de l'aimantation dans les milieux magnétiques. Ces dernières sont sources de champs macroscopiques que nous apprendrons à manipuler.

- Chapitre I – Nous commencerons par les milieux conducteurs avec un petit modèle de conduction et l'étude approfondie de l'effet de peau.
- Chapitre II – Nous analyserons ensuite comment un champ électrique se comporte au sein d'un milieu diélectrique composé de molécules dipolaires. Nous décrirons la polarisation $\vec{P}$ du milieu, la manière dont elle naît et engendre à son tour un champ macroscopique. Nous introduirons l'induction électrique $\vec{D}$.

● Chapitre III – Il sera consacré aux champs magnétiques dans la matière avec une étude du diamagnétisme, du paramagnétisme et du ferromagnétisme. Nous dériverons ensuite le champ magnétique moyen créé par l'aimantation $\vec{M}$ et introduirons l'excitation magnétique $\vec{H}$. Nous analyserons enfin les discontinuités que subissent les champs $\vec{E}$, $\vec{D}$, $\vec{B}$ et $\vec{H}$ à la surface de séparation de deux milieux et terminerons par des considérations énergétiques.

Chapitre I

Milieux conducteurs

1) Un modèle de conductivité.

Considérons un milieu conducteur où des charges libres q de masse m à raison de n particules par unité de volume assurent le transport de l'électricité. La conductivité complexe correspondante est alors donnée par

$$\sigma = \frac{n q^2 / m}{i \omega + 1/\tau} , \quad (\text{I.1})$$

où ω désigne la pulsation du champ électrique variable dans le temps et où τ est le temps de libre parcours moyen des porteurs de charge entre deux collisions successives. On distinguera les régimes de basse et haute fréquence.

2) L'effet de peau.

Nous nous proposons ici de comprendre comment un champ électromagnétique de pulsation ω pénètre sous incidence normale* dans un milieu de conductivité σ .

2.1) Structure du champ électromagnétique.

On se place dans la limite de forte conductivité du métal où $\epsilon_0 \omega / \sigma$ est très petit devant 1. Un conducteur remplit le demi-espace $x > 0$, le reste étant du vide. Une onde électromagnétique frappe sous incidence normale la surface Oyz du métal et est essentiellement réfléchiée. Elle donne naissance à une onde évanescente qui pénètre dans le conducteur. En négligeant le courant de déplacement par rapport au courant de conduction, nous établirons que le champ électrique est donné par

$$\vec{E}_m = E_0 e^{-x/\delta} e^{i(\omega t - kx)} \vec{e}_y , \quad (\text{I.2})$$

et que le champ magnétique associé vaut

$$\vec{B}_m = B_0 e^{-x/\delta} e^{i(\omega t - kx)} \vec{e}_z \quad \text{avec} \quad E_0 = e^{i\pi/4} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \omega}{\sigma}} c B_0 . \quad (\text{I.3})$$

L'onde évanescente pénètre dans une couche mince appelée la **peau** d'épaisseur égale à

$$\frac{1}{k} = \delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}} . \quad (\text{I.4})$$

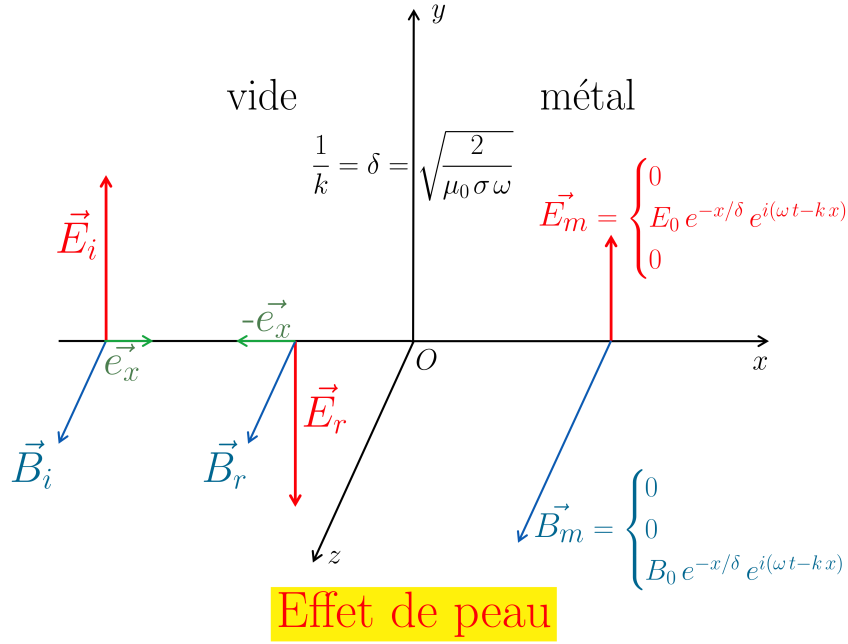


FIGURE I.1 – Une onde électromagnétique frappe sous incidence normale la surface plane Oyz d'un milieu conducteur. Elle est essentiellement réfléchiée mais donne naissance à une onde évanescence se propageant par diffusion au sein du conducteur.

2.2) En l'absence de charges et de courants surfaciques en $x = 0$, les champs électrique et magnétique sont continus à la surface du métal. Nous en déduisons que le coefficient de réflexion de l'onde incidente est donné par

$$\frac{E_r}{E_i} \equiv r = -1 + 2e^{i\pi/4} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \omega}{\sigma}} \simeq -1 . \quad (\text{I.5})$$

2.3) Force de Laplace et pression électromagnétique.

La force de Laplace que le champ magnétique évanescent $\vec{B}_m$ exerce sur le courant de conduction $\vec{j} = \sigma \vec{E}_m$ engendre une pression sur le métal dirigée suivant l'axe Ox . La force qui s'exerce par unité de surface du conducteur entre x et $x + dx$ est égale à

$$dP \vec{e}_x = \vec{j} \wedge \vec{B}_m = \sigma \vec{E}_m \wedge \vec{B}_m dx . \quad (\text{I.6})$$

En repassant aux réels à partir des notations complexes avec lesquelles nous avons décrit le champ électromagnétique, nous établirons que

$$E_y = c|B_0| \sqrt{\frac{\epsilon_0 \omega}{\sigma}} e^{-x/\delta} \cos \left\{ \omega t + \varphi + \frac{\pi}{4} - kx \right\} , \quad (\text{I.7})$$

*. Incidence normale ou encore perpendiculaire à la surface.

et que

$$B_z = |B_0| e^{-x/\delta} \cos \{\omega t + \varphi - kx\} \quad \text{où} \quad B_0 \equiv |B_0| e^{i\varphi} . \quad (\text{I.8})$$

Nous verrons en TD que si l'amplitude E_i de l'onde incidente est prise réelle, l'argument φ est pratiquement nul et que B_0 est réel. La pression instantanée s'exerçant entre x et $x + dx$ doit être moyennée sur une période $T = 2\pi/\omega$ et intégrée sur toute la profondeur du conducteur. Il vient alors

$$\overline{P} = \epsilon_0 |E_i|^2 \times \left| 1 - e^{i\pi/4} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \omega}{\sigma}} \right|^2 \simeq \epsilon_0 |E_i|^2 . \quad (\text{I.9})$$

2.4) Bilan énergétique.

Une partie de l'énergie de l'onde incidente est absorbée pour engendrer le courant de conduction $\vec{j} = \sigma \vec{E}_m$. Celui-ci interagit par frottement visqueux avec le métal en produisant de la chaleur par effet Joule. La puissance dissipée par unité de volume étant égale à σE_m^2 , la puissance dissipée par unité de surface du conducteur entre x et $x + dx$ est donc égale à

$$d\mathcal{W} = \sigma E_m^2(x, t) dx , \quad (\text{I.10})$$

où E_m désigne le champ électrique physique et donc **réel** au sein du conducteur. En prenant l'amplitude E_i de l'onde incidente réelle, il vient

$$E_m(x, t) = 2E_i \sqrt{\frac{\epsilon_0 \omega}{\sigma}} e^{-x/\delta} \cos \left\{ \omega t + \varphi + \frac{\pi}{4} - kx \right\} \quad \text{avec} \quad \varphi \simeq 0 . \quad (\text{I.11})$$

En moyennant $d\mathcal{W}$ sur une période $T = 2\pi/\omega$ et en intégrant sur toute la profondeur du conducteur, nous montrerons que les pertes par effet Joule sont données par

$$\overline{\mathcal{W}} = \epsilon_0 |E_i|^2 \times \sqrt{\frac{2\omega}{\mu_0 \sigma}} . \quad (\text{I.12})$$

Nous montrerons en TD que la puissance dissipée en moyenne est bien égale à la différence des flux moyens des vecteurs de Poynting incident et réfléchi

$$\overline{\Phi}_i - \overline{\Phi}_r = \overline{\mathcal{W}} . \quad (\text{I.13})$$

TD I

Milieux conducteurs

1) Force de Laplace : reprise du cours.

Nous allons dériver ici la pression de Laplace qui s'exerce en moyenne temporelle sur un conducteur et démontrer la relation (I.9).

1.1) Reprendre les relations de continuité des champs électriques et magnétiques à la traversée de la surface du conducteur en $x = 0$ et établir que

$$cB_0 = \frac{2E_i}{1 + \epsilon} \simeq 2E_i \quad \text{où} \quad \epsilon \equiv e^{i\pi/4} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \omega}{\sigma}} . \quad (\text{TD I.1})$$

Si l'amplitude E_i de l'onde incidente est prise réelle, que vaut l'argument φ de B_0 ?

1.2) Montrer qu'en redéfinissant l'origine du temps avec $t' = t - t_0$, on peut écrire les champs électrique et magnétique sous la forme

$$E_y(x, t') = c|B_0| \sqrt{\frac{\epsilon_0 \omega}{\sigma}} e^{-x/\delta} \cos \left\{ \omega t' + \frac{\pi}{4} \right\} , \quad (\text{TD I.2})$$

et

$$B_z(x, t') = |B_0| e^{-x/\delta} \cos \{ \omega t' \} . \quad (\text{TD I.3})$$

Exprimer t_0 en fonction de x , k et φ .

1.3) Nous avons montré en cours que la puissance instantanée dP dissipée entre x et $x + dx$ par unité de surface vaut

$$dP(x, t') = \sigma E_y(x, t') B_z(x, t') dx . \quad (\text{TD I.4})$$

Calculer la moyenne temporelle du produit $\cos \left\{ \omega t' + \frac{\pi}{4} \right\} \times \cos \{ \omega t' \}$ en démontrant que

$$\frac{1}{T} \int_0^T \cos \left\{ \omega t' + \frac{\pi}{4} \right\} \times \cos \{ \omega t' \} \times dt' = \frac{1}{2\sqrt{2}} . \quad (\text{TD I.5})$$

1.4) Calculer alors la puissance moyenne $\overline{dP}$ dissipée par unité de surface entre x et $x + dx$.

1.5) Intégrer votre résultat sur toute la profondeur du conducteur. On démontrera tout d'abord que

$$\int_0^{+\infty} e^{-2x/\delta} dx = \frac{\delta}{2}, \quad (\text{TD I.6})$$

et l'on établira la relation (I.9) du cours.

2) Force de Laplace et pression de radiation.

Je vous propose de dériver la relation (I.9) qui donne la pression de Laplace d'une toute autre manière. Nous allons modéliser l'onde électromagnétique incidente comme un fluide de photons. Ceux-ci rebondissent sur le métal en exerçant une pression de radiation. Cette approche est similaire à celle que Bernoulli a suivie pour expliquer la pression qu'un gaz exerce sur une paroi.

2.1) Montrer que le flux du vecteur de Poynting de l'onde incidente par unité de surface du métal est égal à

$$\Phi_i(x=0, t) = \frac{|E_i|^2}{\mu_0 c} \cos^2(\omega t). \quad (\text{TD I.7})$$

On rappelle que le vecteur de Poynting d'une onde électromagnétique $(\vec{E}, \vec{B})$ est défini par

$$\vec{\Pi} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0}, \quad (\text{TD I.8})$$

et qu'il indique la direction suivant laquelle l'énergie électromagnétique se propage.

2.2) Calculer la moyenne temporelle $\overline{\Phi}_i$ de ce flux et montrer que

$$\overline{\Phi}_i = \frac{|E_i|^2}{2\mu_0 c}. \quad (\text{TD I.9})$$

2.3) Imaginons maintenant que nous ayons à la place de l'onde électromagnétique incidente un fluide de photons se dirigeant vers la surface du métal. Les photons se déplacent à la vitesse de la lumière c . Leur densité volumique est noté $\mathcal{N}$. On supposera pour simplifier que chacun possède l'énergie $h\nu$ et l'impulsion $h\nu/c$. Expliquer pourquoi

$$\overline{\Phi}_i = c \times \mathcal{N} \times h\nu. \quad (\text{TD I.10})$$

2.4) En déduire que la densité d'énergie des photons est égale à

$$\mathcal{N}h\nu = \frac{\epsilon_0}{2} |E_i|^2. \quad (\text{TD I.11})$$

2.5) Chaque photon rebondit élastiquement sur le conducteur. A quelle valeur du coefficient de réflexion r cette hypothèse correspond-elle? Quelle est l'impulsion transmise par chaque rebond au métal?

2.6) Faire le bilan de l'impulsion transmise chaque seconde par les photons au métal et établir que

$$\overline{P} = 2\mathcal{N}h\nu . \quad (\text{TD I.12})$$

Retrouver alors la relation (I.9).

3) Vecteur de Poynting et bilan énergétique.

Cette fois, nous aimerions calculer l'énergie perdue par effet Joule au sein du conducteur en raisonnant à partir des vecteurs de Poynting de l'onde incidente et de l'onde réfléchie.

3.1) En vous aidant des définitions données dans l'exercice précédent, montrer que le flux du vecteur de Poynting de l'onde incidente à travers une unité de surface du métal est égal à

$$\Phi_i(x=0, t) = \frac{|E_i|^2}{\mu_0 c} \cos^2(\omega t) , \quad (\text{TD I.13})$$

et que sa moyenne temporelle vaut

$$\overline{\Phi}_i = \frac{|E_i|^2}{2\mu_0 c} . \quad (\text{TD I.14})$$

3.2) Le champ électrique de l'onde réfléchie est lié à celui de l'onde incidente en $x = 0$ par le coefficient de réflexion r défini dans la relation (I.5). Si $E_i \equiv |E_i|$ est réel, le champ réfléchi E_r ne l'est pas complètement en sorte que

$$E_r = -|E_r| e^{i\psi} , \quad (\text{TD I.15})$$

où l'argument ψ est petit mais pas nul. Montrer que le flux du vecteur de Poynting de l'onde réfléchie, que l'on prendra positif dans la direction des x négatifs, est égal à

$$\Phi_r(x=0, t) = \frac{|E_r|^2}{\mu_0 c} \cos^2\{\omega t + \psi\} . \quad (\text{TD I.16})$$

En déduire que sa moyenne temporelle est égale à

$$\overline{\Phi}_r = \frac{|E_r|^2}{2\mu_0 c} . \quad (\text{TD I.17})$$

3.3) En déduire que la puissance dissipée au sein du métal par unité de surface est égale à

$$\overline{\mathcal{W}} = \overline{\Phi}_i - \overline{\Phi}_r = \frac{|E_i|^2}{2\mu_0 c} \{1 - |r|^2\} . \quad (\text{TD I.18})$$

3.4) Retrouver alors la relation (I.12).

4) Propagation d'une onde dans l'ionosphère.

L'ionosphère est une partie de l'atmosphère située à haute altitude. Elle peut être considérée comme un plasma formé d'électrons de charge $-e$ et d'ions de charge $+e$, le nombre n d'électrons par unité de volume étant égal au nombre d'ions par unité de volume. On admet que la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique du milieu sont celles du vide, soit ϵ_0 et μ_0 . On néglige également les collisions entre particules.

On étudie la propagation d'une onde plane de vecteur d'onde $\vec{k}$. De façon systématique, on décomposera toute grandeur vectorielle $\vec{V}$ en une composante $\vec{V}_L$ parallèle à $\vec{k}$ et une composante $\vec{V}_\perp$ perpendiculaire à $\vec{k}$. On écrira donc

$$\vec{V}(\vec{r}, t) = \left\{ \vec{V}_L + \vec{V}_\perp \right\} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad \text{avec } \omega > 0. \quad (\text{TD I.19})$$

On rappelle que la charge de l'électron vaut $e = -1.6 \times 10^{-19}$ C et que sa masse est égale à $m = 9.1 \times 10^{-31}$ kg. On donne aussi

$$\epsilon_0 = (1/36 \pi 10^9) \text{ SI} \quad \text{et} \quad \mu_0 = 4 \pi 10^{-7} \text{ SI}. \quad (\text{TD I.20})$$

4.1) A quelle condition l'action du champ magnétique $\vec{B}$ sur les particules chargées du plasma est-elle négligeable en module devant celle du champ électrique $\vec{E}$?

4.2) Pourquoi peut-on considérer que le mouvement des ions est négligeable devant celui des électrons?

4.3) En partant des équations de Maxwell, écrire les équations vectorielles reliant $\vec{E}_L$, $\vec{E}_\perp$, $\vec{B}_L$, $\vec{B}_\perp$, les courants $\vec{J}_L$ et $\vec{J}_\perp$, la densité de charge ρ et $\vec{k}$.

4.4) Montrer que la densité de courant liée au mouvement des électrons soumis au champ électrique $\vec{E}$ est donnée par

$$\vec{J} = n q \vec{v} = i \frac{n e^2}{m \omega} \vec{E}. \quad (\text{TD I.21})$$

En déduire la conductivité complexe du plasma.

4.5) Montrer que, de façon générale, l'onde plane qui se propage dans le plasma est une onde transverse électromagnétique, mais qu'une solution longitudinale $\vec{E}_L$ non nulle associée à $\vec{B}_L = 0$ existe pour une valeur particulière de la pulsation notée ω_P (pulsation du plasma) que l'on exprimera en fonction de n , e , m et ϵ_0 .

4.6) Quelle est l'équation de dispersion pour le mode transverse? Donner la relation liant le module k du vecteur d'onde à la pulsation ω . Calculer alors la vitesse de phase et la vitesse de groupe de cette onde. Quelle est la relation qui les lie?

- 4.7) Tracer finalement l'allure de la courbe de dispersion $\omega = f(k)$. Pour quelles valeurs de la pulsation l'onde peut-elle se propager dans l'ionosphère ?
- 4.8) On donne pour l'ionosphère $n = 5 \times 10^{10}$ électrons par m^3 . Calculer la fréquence minimale de communication avec un satellite.
-

Chapitre II

Champs électriques dans la matière

1) Introduction.

Dans un conducteur, les électrons sont libres de se déplacer sur les bandes dites de conduction. Tout champ externe $\vec{E}_0$ engendre au sein du matériau des courants de conduction qui traduisent le déplacement des charges mobiles. Dans le cas d'un champ externe statique, un état d'équilibre est atteint lorsque les charges apparues à la surface du conducteur créent un champ s'opposant exactement à $\vec{E}_0$. Le champ **dans** le conducteur est alors nul et les charges mobiles ne se déplacent plus.

Dans un matériau isolant, il n'en va pas de même. Les électrons évoluent sur des états de valence et sont physiquement liés aux atomes et molécules auxquels ils appartiennent. Un champ externe $\vec{E}_0$ aura alors comme effet de déplacer légèrement les nuages électroniques par rapport à leur position d'équilibre. Les atomes et molécules d'un matériau isolant se **polarisent** sous l'effet du champ électrique qu'ils ressentent, se dotant individuellement d'un moment dipolaire $\vec{p}$. La présence de N moments dipolaires atomiques ou moléculaires par unité de volume engendre la polarisation $\vec{P} \equiv N\vec{p}$. Celle-ci crée à son tour le champ électrique $\vec{E}_{\text{pol}}$ si bien que le champ total au sein du matériau est égal à

$$\vec{E}_{\text{micro}} = \vec{E}_0 + \vec{E}_{\text{pol}} . \quad (\text{II.1})$$

Ce champ est très inhomogène et varie brutalement près de chaque atome ou molécule. Il est impossible de le calculer, ce qui d'ailleurs n'est pas nécessaire d'un point de vue expérimental.

Nous pouvons par contre considérer la moyenne spatiale de $\vec{E}_{\text{pol}}$ prise sur des volumes de l'ordre de quelques nanomètres cubes. Elle permet de définir au sein du diélectrique le champ **macroscopique**

$$\vec{E} \equiv \vec{E}_{\text{macro}} = \vec{E}_0 + \langle \vec{E}_{\text{pol}} \rangle , \quad (\text{II.2})$$

qui est le champ électrique $\vec{E}$ usuel de la littérature scientifique. Le champ moyen $\langle \vec{E}_{\text{pol}} \rangle$ ne varie plus de manière aussi brutale que $\vec{E}_{\text{pol}}$ près des atomes et des molécules. Tout se passe en fait comme s'il était engendré par les distributions effectives de charge

$$\rho_{\text{pol}} = -\text{div} \vec{P} \quad \text{et} \quad \sigma_{\text{pol}} = \vec{n} \cdot \vec{P} . \quad (\text{II.3})$$

Champs électriques dans la matière

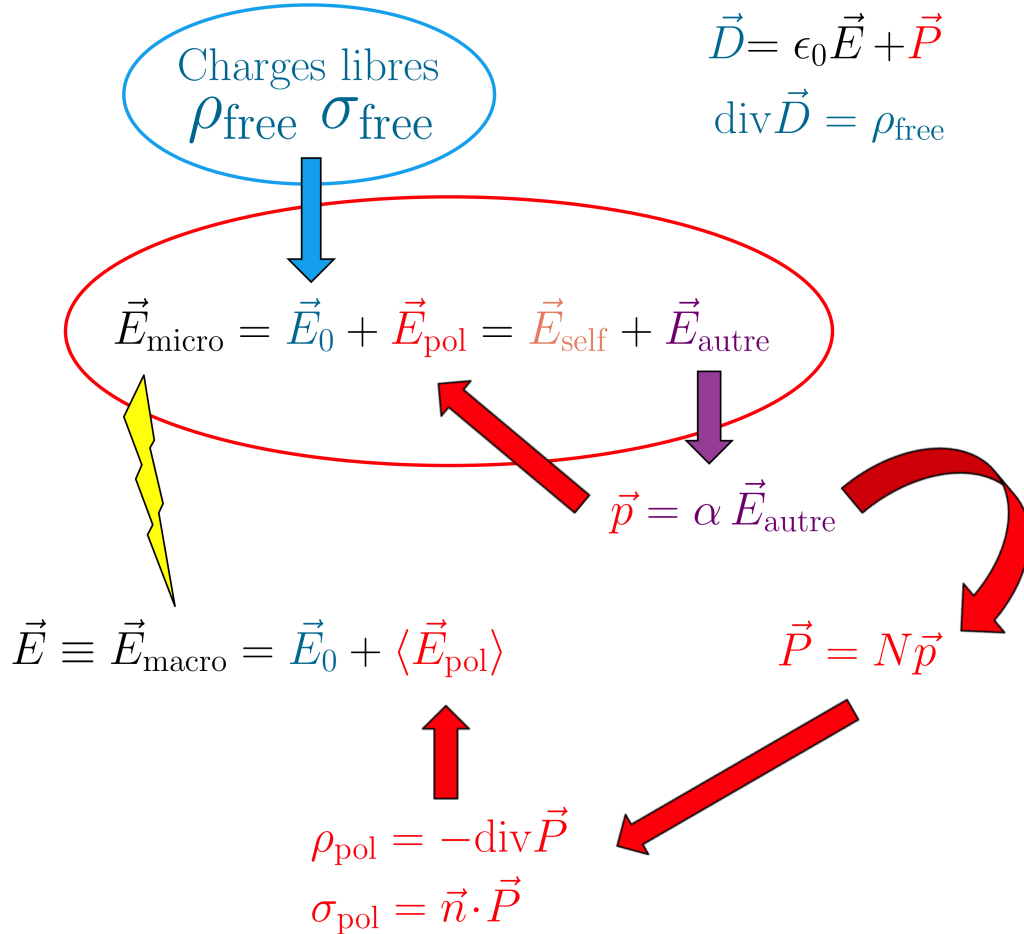


FIGURE II.1 – Les relations entre les différentes définitions du champ électrique au sein d'un isolant sont indiquées dans ce schéma qui résume les points saillants étudiés dans le chapitre. Le champ macroscopique $\vec{E} \equiv \vec{E}_{\text{macro}}$ est la moyenne spatiale du **vrai** champ électrique $\vec{E}_{\text{micro}}$. Tout se passe comme si le champ moyen $\langle \vec{E}_{\text{pol}} \rangle$ engendré par la polarisation du milieu avait comme sources les distributions $\rho_{\text{pol}} = -\text{div} \vec{P}$ et $\sigma_{\text{pol}} = \vec{n} \cdot \vec{P}$.

Par ailleurs, une molécule (ou un atome) se polarise sous l'effet du champ **local** $\vec{E}_{\text{autre}}$ qu'elle ressent. Elle acquiert alors le moment dipolaire individuel

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_{\text{autre}}, \quad (\text{II.4})$$

où α désigne sa **polarisabilité**. Le moment dipolaire $\vec{p}$ crée à son tour le champ $\vec{E}_{\text{self}}$ de sorte que le champ total microscopique peut se comprendre également comme la somme $\vec{E}_{\text{micro}} = \vec{E}_{\text{autre}} + \vec{E}_{\text{self}}$. La relation de **Clausius-Mossotti** permet de calculer le champ

local $\vec{E}_{\text{autre}}$ en fonction du champ macroscopique $\vec{E}$ et de la polarisation volumique $\vec{P}$. La boucle est alors bouclée et la susceptibilité électrique χ_e du matériau peut être dérivée. Elle relie $\vec{E}$ et $\vec{P}$ via

$$\vec{P} = \chi_e \vec{E} \equiv \epsilon_0 \chi_r \vec{E} , \quad (\text{II.5})$$

et conduit à la permittivité diélectrique du matériau $\epsilon = \epsilon_0 + \chi_e \equiv \epsilon_0 \epsilon_r$.

2) Moment dipolaire électrique.

Un atome ou une molécule neutre engendre à grande distance un champ électrique dipolaire. En pratique, la limite dipolaire est atteinte à quelques nanomètres seulement de la source, dès que le rapport taille sur distance devient petit devant l'unité.

2.1) Moments d'une distribution de charge.

Une distribution volumique de charge ρ engendre au point M le potentiel électrique

$$V(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_{\mathcal{D}} d\tau_P \frac{\rho(P)}{R} , \quad (\text{II.6})$$

où R est la distance entre la source P et le point M . Le potentiel $V(M)$ se développe en une série de termes appelés moments de la distribution de charge ρ de sorte que

$$V(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{\mathcal{M}_1}{r} + \frac{\mathcal{M}_2}{r^2} + \frac{\mathcal{M}_3}{r^3} + \dots \right\} . \quad (\text{II.7})$$

Le terme monopolaire $\mathcal{M}_1$ représente la charge totale de la distribution $\mathcal{D}$ avec

$$\mathcal{M}_1 = \iiint_{\mathcal{D}} \rho(P) d\tau_P = \mathcal{Q}_{\mathcal{D}} . \quad (\text{II.8})$$

Il est nul pour une source globalement neutre. Le moment d'ordre 2 se met sous la forme

$$\mathcal{M}_2 = \vec{u} \cdot \left\{ \vec{p} \equiv \iiint_{\mathcal{D}} \rho(P) d\tau_P \vec{OP} \right\} , \quad (\text{II.9})$$

où le vecteur unitaire $\vec{u}$ pointe de O vers M . Bien que le choix du point O soit arbitraire, on le choisit dans le cas d'une distribution globalement neutre au milieu du segment joignant le barycentre A des charges négatives au barycentre B des charges positives. Le vecteur $\vec{p}$ est le **moment dipolaire** de la distribution $\mathcal{D}$. Le terme d'ordre 3 est le **moment quadrupolaire** défini par

$$\mathcal{M}_3 = \iiint_{\mathcal{D}} \rho(P) d\tau_P \left\{ \frac{3}{2} (\vec{u} \cdot \vec{OP})^2 - \frac{OP^2}{2} \right\} . \quad (\text{II.10})$$

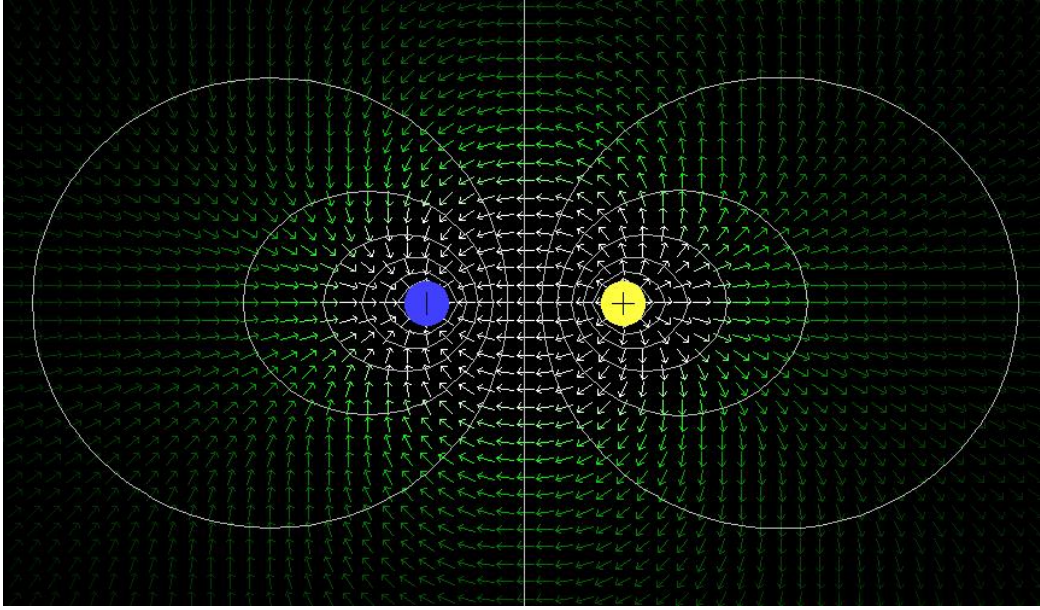


FIGURE II.2 – Structure du champ électrique engendré par les charges $+q$ en jaune et $-q$ en bleu. Le champ $\vec{E}$ est représenté par les flèches alors que les équipotentielles correspondent aux courbes fermées blanches. Loin des charges, le champ devient dipolaire (remerciements à Wiki Tiki God et Salsb ainsi qu'à Wikimedia Commons).

En pratique, un ion possède une charge monopolaire alors qu'une molécule comme HCl est dotée d'un dipôle. La distribution de charge autour de CO₂ est quant à elle quadrupolaire.

2.2) Structure du champ dipolaire électrique.

Nous montrerons que le dipôle électrique $\vec{p}$ placé en O engendre en M le champ électrique

$$\vec{E}(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^3} \{3(\vec{p} \cdot \vec{u})\vec{u} - \vec{p}\} , \quad (\text{II.11})$$

où $\vec{u}$ est le vecteur unitaire pointant de O vers M et r est la distance entre ces deux points. Le dipôle $\vec{p}$ plongé en O dans le champ électrique $\vec{E}_{\text{ext}}$ possède l'énergie

$$\mathcal{E}_{\text{dip}} = -\vec{p} \cdot \vec{E}_{\text{ext}}(O) . \quad (\text{II.12})$$

Il s'oriente alors naturellement le long de $\vec{E}_{\text{ext}}$ et s'aligne sur lui dans le même sens.

3) Moment dipolaire induit ou permanent – polarisabilité.

3.1) Atomes – polarisabilité électronique.

Nous développerons un modèle simple de l'atome d'hydrogène H et montrerons que sous l'effet du champ externe $\vec{E}_{\text{ext}}$, le nuage électronique est déformé et remonte les lignes de champ. Le noyau de l'atome est alors décalé par rapport au barycentre des charges électroniques en sorte que l'atome se dote du moment dipolaire

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0 R^3 \vec{E}_{\text{ext}} \equiv \alpha_e \vec{E}_{\text{ext}} , \quad (\text{II.13})$$

TABLE II.1 – Polarisabilité $\tilde{\alpha}_e \equiv \alpha_e/4\pi\epsilon_0$ exprimée en angströms cubes pour quelques atomes caractéristiques. Un angström Å est égal à un dixième de nanomètre et vaut donc 10^{-10} m. La polarisabilité d'un atome est d'origine électronique.

exemple ont tendance à perdre facilement leur électron périphérique d'où de fortes valeurs pour $\tilde{\alpha}_e$. Les gaz rares au contraire ont des électrons fortement liés qu'il est difficile de déplacer, d'où de faibles polarisabilités. D'autre part, à même nombre d'électrons autour

TABLE II.2 – Polarisabilité électronique $\tilde{\alpha}_e \equiv \alpha_e/4\pi\epsilon_0$ de quelques ions exprimée en angströms cubes Å³.

d'un noyau, on peut prévoir que la polarisabilité décroît lorsque la charge électrique **positive** du noyau augmente. On pourra comparer à cet égard dans le tableau **II.2** les valeurs décroissantes de $\tilde{\alpha}_e$ pour les séquences F^- , Ne, Na^+ et Cl^- , Ar, K^+ .

Pour certaines molécules, le barycentre des charges positives (noyaux) coïncide avec celui des charges négatives (cortège électronique). Ces molécules n'ont pas de moment dipolaire intrinsèque et sont appelées **non polaires**. C'est le cas des molécules diatomiques comme

H₂, N₂ ou O₂. Certaines molécules sont linéaires à l'instar de CO₂ et leur distribution de charge est quadrupolaire. D'autres molécules présentent une symétrie tétragonale comme CH₄ ou CCl₄ ou hexagonale comme le benzène C₆H₆.

Une molécule non polaire plongée dans le champ électrique externe $\vec{E}_{\text{ext}}$ acquiert le moment dipolaire

$$\vec{p} = \{\alpha_e + \alpha_a\} \vec{E}_{\text{ext}} . \quad (\text{II.14})$$

À la polarisabilité électronique α_e précédente s'ajoute une petite contribution inférieure à 10% provenant du déplacement des noyaux au sein de la molécule. La polarisabilité correspondante est qualifiée d'**atomique** ou de **ionique** et dénotée α_a . Il est d'ailleurs difficile de séparer les deux effets, la seule quantité importante étant $\alpha = \alpha_e + \alpha_a$.

La structure des molécules est telle que le moment dipolaire $\vec{p}$ n'est pas aligné sur le champ $\vec{E}_{\text{ext}}$ qui l'induit. La relation (II.14) doit alors être généralisée sous la forme matricielle

$$p_i = \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} (E_{\text{ext}})_j . \quad (\text{II.15})$$

Pour la molécule CO₂ par exemple, la polarisabilité $\alpha_{\parallel}$ le long de l'axe moléculaire est différente de celle s'exerçant dans la direction perpendiculaire $\alpha_{\perp}$.[†]

3.3) Molécules polaires – polarisabilité d'orientation.

Bon nombre de molécules ont toutefois un moment dipolaire permanent produit par la propension différente des atomes la composant d'attirer à eux le cortège électronique. Dans la molécule HCl par exemple, le chlore est plus électronégatif que l'hydrogène et délocalise légèrement vers lui les électrons. Les barycentres des charges positives et négatives ne coïncidant plus, un moment dipolaire permanent se crée. Il est de l'ordre de

$$p \sim \text{fraction de } e \times \text{distance } \text{\AA} . \quad (\text{II.16})$$

L'unité naturelle dans laquelle les moments dipolaires permanents sont exprimés est le **Debye** (D) qui vaut $1/3 \times 10^{-29}$ Coulomb mètre. Les moments dipolaires permanents sont très élevés par rapport à ceux que l'on peut induire. En effet, un champ électrique très intense de 10^7 V/m engendre sur un atome d'hydrogène un moment dipolaire de 2×10^{-4} D dérisoire par rapport au moment permanent des molécules dites **polaires**.

Les polarisabilités électroniques et atomiques existent toujours pour une molécule dotée d'un dipôle permanent $\vec{p}$. Le mécanisme dominant est toutefois l'alignement des molécules polaires sur les lignes du champ électrique $\vec{E}_{\text{ext}}$. Ce mécanisme conduit à la polarisabilité

[†]. Un raisonnement fondé sur le calcul de l'énergie nécessaire pour induire le dipôle $\vec{p}$ par application du champ externe $\vec{E}_{\text{ext}}$ permet de montrer que la matrice α_{ij} est **symétrique**.

TABLE II.3 – Moments permanents de quelques substances **polaires** exprimés en Debye.

HCl	1.08	LiCl	7.13	NaCl	9.0	KCl	10.27	CsCl	10.42
				NO	0.153	CO	0.112		
H ₂ O	1.85	H ₂ S	0.97	NO ₂	0.316	SO ₂	1.63		
NH ₃	1.47	CH ₃ Cl	1.92	CH ₂ Cl ₂	1.55	CHCl ₃	1.02		
CH ₃ –CH ₂ OH	1.69	C ₂ H ₅ Cl	2.05						
CH ₃ –COOH	1.74								
CH ₃ –CHO	2.69								

dite **d'orientation** dont le coefficient dépend de la température T du milieu comme

$$\alpha_{\text{or}} = \frac{p^2}{3kT} . \quad (\text{II.17})$$

La polarisabilité totale d'une substance polaire est égale à $\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_{\text{or}} \simeq \alpha_{\text{or}}$.

3.4) Récapitulatif.

Il existe donc des différences essentielles entre substances non polaires et polaires. Pour les premières, le dipôle est induit via la polarisabilité électronique et atomique. Pour les secondes, la polarisabilité est essentiellement due à une orientation des dipôles permanents sur le champ externe $\vec{E}_{\text{ext}}$. Nous pouvons dès lors dégager quatre différences entre ces deux classes.

(i) Dans le cas d'une substance non polaire, chaque dipôle atomique ou moléculaire est nul en l'absence de champ externe. Au contraire, une substance polaire voit chacune de ses molécules dotée d'un moment dipolaire permanent $\vec{p}$ dont la moyenne statistique prise sur un grand nombre de molécules est bien nulle

$$\vec{p} = \vec{0} \quad \text{versus} \quad \langle \vec{p} \rangle = \vec{0} . \quad (\text{II.18})$$

(ii) En présence d'un champ externe, chaque atome ou molécule d'un matériau non polaire acquiert le moment dipolaire induit $\vec{p} = \alpha \vec{E}_{\text{ext}}$ où α est la somme de la polarisabilité électronique α_e et atomique α_a . Le coefficient α caractérise la structure de l'atome ou de la molécule. Il ne dépend pas de la température. Au contraire, pour une substance non polaire, c'est la valeur moyenne des dipôles qui devient non nulle dans le champ externe $\vec{E}_{\text{ext}}$ avec

$$\langle \vec{p} \rangle = \alpha_{\text{or}} \vec{E}_{\text{ext}} \quad \text{où} \quad \alpha_{\text{or}} = \frac{p^2}{3kT} . \quad (\text{II.19})$$

La polarisabilité α_{or} dépend de la température et sera d'autant plus faible que T est élevé.

(iii) Les polarisabilités électroniques et atomiques α_e et α_a sont bien plus faibles que la polarisabilité d'orientation α_{or} car les moments dipolaires permanents sont en règle générale très élevés par rapport à ceux induits même par un champ très fort.

(iv) Finalement, nous pourrions généraliser notre étude à des champs externes variables. Les électrons oscillent autour des noyaux avec des fréquences typiques de l'ordre de 3×10^{15} Hz. La polarisabilité électronique α_e s'effondre au-delà, les électrons n'arrivant plus à suivre les variations du champ $\vec{E}_{ext}$. Une résonance se produit aux environs de 3×10^{15} Hz et traduit l'existence de transitions électroniques permettant aux atomes d'être excités. La bande du spectre électromagnétique concernée est l'UV. Il en va de même avec les mouvements des noyaux dont la fréquence de résonance est de 10^{14} Hz. La polarisabilité atomique α_a s'effondre au-delà de cette fréquence où d'autre part des transitions quantiques de vibrations moléculaires se produisent dans l'IR.

Les molécules polaires s'orientent lentement dans le champ oscillant $\vec{E}_{ext}$. La polarisabilité d'orientation α_{or} s'effondre au-delà d'une fréquence caractéristique qui correspond à un phénomène de résonance. Cette fréquence est de 10^9 Hz pour l'eau. Des transitions entre états quantiques de rotation se produisent alors. L'énergie électromagnétique est absorbée et transformée en chaleur. Ce mécanisme est utilisé dans les fours micro-ondes pour réchauffer les aliments.

4) Champ engendré par une substance diélectrique.

On étudiera le cas simple d'un condensateur rempli d'un diélectrique linéaire, homogène et isotrope. Lorsque le condensateur est chargé, le diélectrique acquiert une polarisation $\vec{P}$ par unité de volume qui engendre elle-même le champ $\vec{E}_{pol}$ se superposant au champ $\vec{E}_0$ créé par les charges libres des armatures métalliques.

4.1) Champ $\vec{E}_{pol}$ engendré à l'extérieur du diélectrique.

Nous montrerons qu'en un point A suffisamment loin de la surface $\mathcal{S}$ du diélectrique, le potentiel se met sous la forme

$$V(A) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint_{\mathcal{S}} dS_M \left\{ \frac{\vec{n} \cdot \vec{P}}{r} \right\} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iiint_{\mathcal{D}} d\tau_M \left\{ \frac{-\text{div} \vec{P}}{r} \right\}, \quad (\text{II.20})$$

où r désigne la distance entre le point source M et le point externe A . Pour dériver la relation précédente, il convient d'être à une distance supérieure à quelques nanomètres de la surface $\mathcal{S}$ du matériau diélectrique afin que le champ créé en A par les molécules les plus proches soit bien décrit par l'approximation dipolaire valable à grande distance. Nous concluons de cette étude que le champ $\vec{E}_{pol}$ engendré par une substance diélectrique en dehors du domaine $\mathcal{D}$ où elle s'étend est identique à celui créé par la distribution effective

de charges de polarisation

$$\rho_{\text{pol}} = -\text{div}\vec{P} \quad \text{et} \quad \sigma_{\text{pol}} = \vec{n} \cdot \vec{P}. \quad (\text{II.21})$$

Dans le cas de notre condensateur, la distribution surfacique de charge libre σ_{free} engendre le champ vertical $E_0 = \sigma_{\text{free}}/\epsilon_0$ pointant vers les z positifs. Il se crée sur l'armature supérieure du condensateur une densité surfacique effective due à la polarisation et égale à $\sigma_{\text{pol}} = P$.

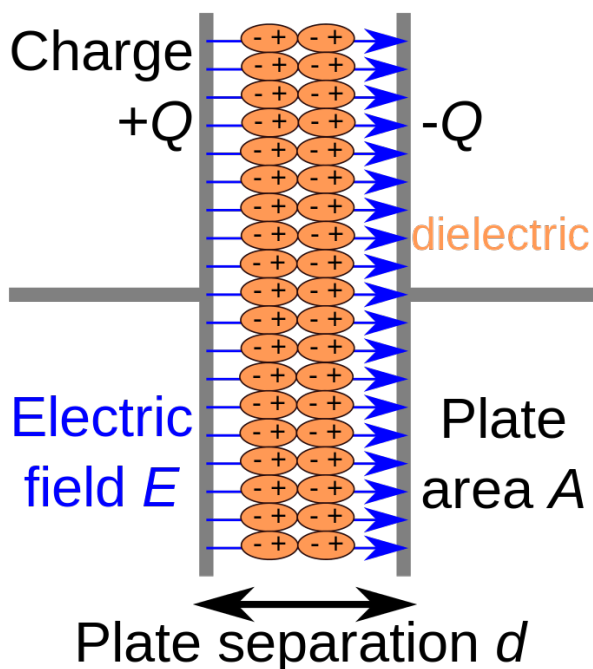


FIGURE II.3 – Une substance diélectrique remplit l'espace à l'intérieur d'un condensateur dont les armatures métalliques portent les charges libres $+Q$ et $-Q$. Le milieu se polarise sous l'effet du champ externe $\vec{E}_0$ et les dipôles s'alignent. Un excès (déficit) de charges positives apparaît sur l'armature de droite (gauche) et engendre le champ macroscopique dit de **dépolarisation** $\langle \vec{E}_{\text{pol}} \rangle = -\vec{P}/\epsilon_0$, avec $\vec{P}$ la polarisation par unité de volume (remerciements à Wikimedia Commons).

4.2) Champ $\vec{E}_{\text{pol}}$ engendré à l'intérieur du diélectrique.

Il est impossible de calculer le vrai champ $\vec{E}_{\text{pol}}$ engendré par les dipôles moléculaires à l'intérieur du diélectrique. Ce champ est extrêmement compliqué avec de fortes variations suivant que l'on est plus ou moins près d'une molécule. Nous pouvons cependant le moyenner sur des volumes de l'ordre de quelques nanomètres cubes afin d'obtenir le champ moyen $\langle \vec{E}_{\text{pol}} \rangle$.

Une analyse intuitive de notre exemple nous montrera alors que le champ moyen engendré

par la polarisation $\vec{P}$ au sein du diélectrique contenu à l'intérieur du condensateur vaut

$$\langle \vec{E}_{\text{pol}} \rangle = -\frac{\vec{P}}{\epsilon_0} . \quad (\text{II.22})$$

Ce champ est appelé dans la littérature **champ de dépolérisation**.

Une approche plus formelle est de définir la moyenne via une fonction d'échantillonnage $f(\vec{a})$. Pour le potentiel, nous aurons ainsi

$$\langle V(\vec{r}) \rangle = \iiint_{\mathcal{D}} d^3\vec{a} f(\vec{a}) V(\vec{r} + \vec{a}) \quad \text{où} \quad 1 = \iiint_{\mathcal{D}} d^3\vec{a} f(\vec{a}) . \quad (\text{II.23})$$

La fonction f s'annule au-delà de la distance caractéristique a_0 sur laquelle la moyenne est prise. Nous montrerons que moyenner le potentiel engendré par une charge ponctuelle revient à repousser cette charge à la distance a_0 . Toute divergence du champ est alors supprimée. Si a_0 vaut quelques nanomètres, toutes les charges se comportent comme si elles étaient à grande distance et l'approximation dipolaire s'applique. Le champ moyen $\langle \vec{E}_{\text{pol}} \rangle$ engendré en un point A situé à l'intérieur du diélectrique est le même que celui créé par les charges de polarisation (II.21).

4.3) Configuration globale et induction électrique $\vec{D}$.

Dans le cas de notre condensateur, le champ électrique moyen au sein du diélectrique est égal à

$$\vec{E} \equiv \vec{E}_{\text{macro}} = \vec{E}_0 + \langle \vec{E}_{\text{pol}} \rangle = \vec{E}_0 - \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} . \quad (\text{II.24})$$

Si l'on définit la relation entre la polarisation $\vec{P}$ et le champ $\vec{E}$ via

$$\vec{P} = \chi_e \vec{E} \equiv \epsilon_0 \chi_r \vec{E} , \quad (\text{II.25})$$

où χ_e et χ_r désignent respectivement les susceptibilités absolues et relatives du diélectrique, il vient

$$\epsilon_0 \vec{E}_0 = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E} \quad \text{avec} \quad \epsilon = \epsilon_0 + \chi_e \equiv \epsilon_0 \epsilon_r . \quad (\text{II.26})$$

La réaction du milieu diélectrique à l'intérieur du condensateur amoindrit le champ d'un facteur $\epsilon_r = (1 + \chi_r)$, permettant à la capacité $C = \epsilon S/d$ d'augmenter dans les mêmes proportions. L'analyse précédente fait apparaître le champ $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ appelé **induction électrique** ou encore **déplacement électrique**.

4.4) Au sein d'un diélectrique, les équations de Maxwell deviennent

$$\text{div} \vec{D} = \rho_{\text{free}} \quad \text{et} \quad \text{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{j}_{\text{free}} + \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} . \quad (\text{II.27})$$

A la densité de courant libre $\vec{j}_{\text{free}}$ se superpose la densité de courant produite par la variation temporelle de la polarisation

$$\vec{j}_{\text{pol}} = \sum_{i \in \text{cm}^3} q_i \vec{v}_i = \sum_{i \in \text{cm}^3} q_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{d}{dt} \left\{ \sum_{i \in \text{cm}^3} q_i \vec{r}_i \right\} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} . \quad (\text{II.28})$$

TABLE II.4 – Permittivité diélectrique relative de quelques fluides et solides en régime statique. Le titanate de baryum BaTiO_3 possède la permittivité la plus forte. En dessous de son point de Curie (120°C), ce cristal devient même ferroélectrique.

liquides (20°C)	ϵ_r	solides	ϵ_r
Eau	80.36	Diamant	5.5
CCl_4	2.238	Chlorure de sodium	6.12
Benzène	2.284	Silice pure	3.78
Nitrobenzène	35.74	Paraffine	2.20
Acide acétique	6.15	Polyéthylène	2.3
Ethanal	4.34	Verres	4 à 7
Ethanol	25.1	Mica	~ 7
Glycérol	43.5	Plexiglass	3.4
Acétone	21.2	Teflon	2.1
		Titanate de baryum	1500

5) La relation de Clausius-Mossotti.

Pour achever ce survol des substances diélectriques, il convient de relier la polarisabilité α des atomes et molécules d'un matériau à la susceptibilité électrique χ_e . Un dipôle test voit le champ $\vec{E}_{\text{autre}}$ engendré par toutes les autres charges. Celles-ci sont en moyenne situées loin de sorte que l'on peut approximer $\vec{E}_{\text{autre}}$ par sa moyenne spatiale $\langle \vec{E}_{\text{autre}} \rangle^\ddagger$. Il convient alors de calculer le champ moyen $\langle \vec{E}_{\text{self}} \rangle$ engendré par le dipôle test puisque

$$\vec{E}_{\text{autre}} \simeq \langle \vec{E}_{\text{autre}} \rangle = \vec{E}_{\text{macro}} - \langle \vec{E}_{\text{self}} \rangle . \quad (\text{II.29})$$

La relation de **Clausius-Mossotti** exprime le lien entre la polarisabilité atomique ou moléculaire α et la permittivité relative ϵ_r du milieu. Si le nombre de dipôle par unité de volume est N , il vient

$$\frac{N\alpha}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} . \quad (\text{II.30})$$

$\ddagger$. Nous verrons en TD que même dans le cas d'un cristal où les atomes sont entassés les uns sur les autres, cette approximation est encore correcte pour certaines configurations géométriques du cristal.

Cette relation est expérimentalement bien vérifiée pour les fluides, même denses, de molécules non polaires et sur un grand domaine de variation de la masse volumique. Elle est également valable pour des cristaux à maille élémentaire cubique dont chaque site possède de surcroît un environnement à symétrie cubique. C'est le cas de cristaux constitués d'atomes identiques formant un réseau cubique simple, ou cubique centré, ou cubique à faces centrées. C'est aussi le cas de cristaux comme NaCl.

Remarquons que si le rapport $N\alpha/3\epsilon_0$ tend vers 1, la permittivité ϵ_r diverge. C'est le signal que quelque chose se passe. En fait, le matériau acquiert un moment dipolaire en l'absence de tout champ externe $\vec{E}_0$. Nous sommes en présence d'un phénomène appelé **ferroélectricité** et de matériau **ferroélectrique** ou **ferriélectrique**.

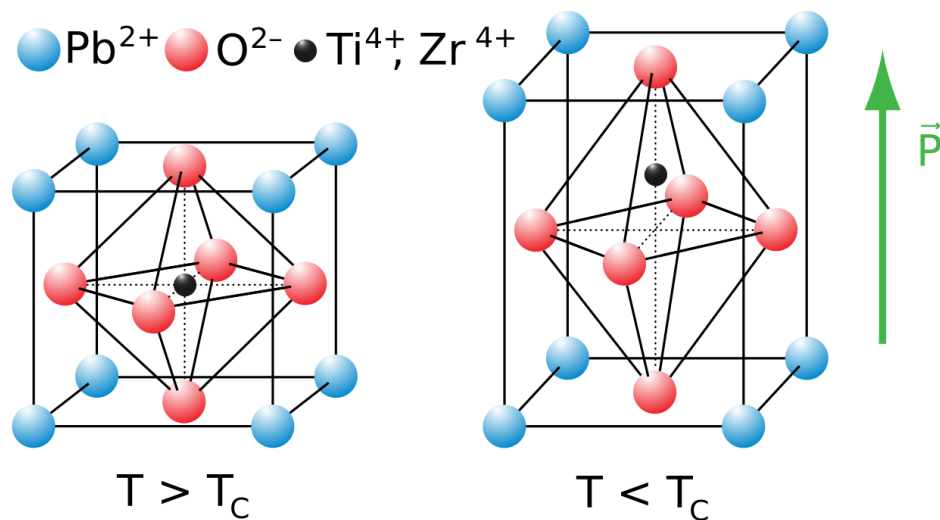


FIGURE II.4 – L'un des ferroélectriques les plus utilisés est le titanate de baryum (BaTiO_3). Au-dessus de son point de Curie (120°C), l'ion Ti^{4+} est au centre d'une maille cubique, entouré de six ions O^{2-} situés aux centres des faces et de huit ions Ba^{2+} situés aux sommets du cube. La forte polarisabilité de ce cristal est interprétée par les déplacements possibles de l'ion Ti^{4+} vers les ions O^{2-} . Pour une température inférieure à 120°C , l'un des déplacements devient permanent, entraînant un déplacement corrélatif des ions O^{2-} , qui à son tour favorise le déplacement dans le même sens des ions Ti^{4+} voisins. Une polarisation spontanée globale apparaît alors (remerciements à Wikimedia Commons).

TD II

Diélectriques

1) Un modèle simple de la molécule H_2 .

La molécule de dihydrogène H_2 est constituée de deux protons entourés par un cortège électronique. Les protons A et B seront pris ponctuels et situés sur l'axe Ox aux abscisses respectives a et b . Dans tout l'exercice, le nuage électronique sera modélisé par une sphère rigide de rayon R invariable, dont le centre N est astreint à se déplacer également sur l'axe Ox . L'abscisse de N est notée x . En effet, nous ne nous intéressons ici qu'aux mouvements des protons et de la sphère électronique le long de l'axe Ox .

1.1) Montrer que le champ créé par les électrons en un point M situé à l'intérieur de la sphère électronique est égal à

$$\vec{E}_e(M) = -\frac{2e}{4\pi\epsilon_0 R^3} \overrightarrow{NM}, \quad (\text{TD II.1})$$

où $-e$ désigne la charge de l'électron. On supposera que la charge volumique des électrons est constante. En déduire que le proton A ressent de la part du nuage électronique une force de rappel dirigée suivant l'axe Ox et égale en valeur algébrique à

$$F_{e \rightarrow A} = -\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \overrightarrow{NA} \equiv -k(a - x). \quad (\text{TD II.2})$$

Exprimer k en fonction de e , ϵ_0 et R . Calculer de même la force électronique qui s'exerce sur le proton B .

1.2) Utiliser le **principe de l'action et de la réaction** pour calculer les forces $F_{A \rightarrow e}$ et $F_{B \rightarrow e}$ que les protons A et B exercent sur le nuage électronique.

1.3) On applique le champ externe uniforme $\vec{E}_{\text{ext}}$ parallèlement à l'axe Ox . Montrer que l'équation fondamentale de la dynamique qui régit le mouvement de la sphère électronique se met sous la forme

$$2m\ddot{x} = k\{(a - x) + (b - x)\} - 2eE_{\text{ext}}, \quad (\text{TD II.3})$$

où m désigne la masse de l'électron.

1.4) Les deux protons se repoussent mutuellement via une force donnée par la loi de Coulomb. Montrer que

$$F_{B \rightarrow A} = -F_{A \rightarrow B} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(a-b)^2} . \quad (\text{TD II.4})$$

Où est situé le proton A par rapport au proton B ?

1.5) En déduire que les équations qui régissent le mouvement des protons se mettent sous la forme

$$M\ddot{a} = -k(a-x) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(a-b)^2} + eE_{\text{ext}} , \quad (\text{TD II.5})$$

$$M\ddot{b} = -k(b-x) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(a-b)^2} + eE_{\text{ext}} , \quad (\text{TD II.6})$$

où M désigne la masse du proton.

1.6) Montrer que la résultante de toutes les forces qui s'exercent sur la molécule H_2 est nulle. En déduire que le barycentre G des masses de la molécule a un mouvement rectiligne uniforme. On supposera désormais que G est immobile et situé en O . En déduire que les abscisses a , b et x vérifient à tout instant l'égalité

$$2mx + Ma + Mb = 0 . \quad (\text{TD II.7})$$

1.7) On s'intéresse à la position d'équilibre des protons et de la sphère électronique en l'absence de champ externe. Montrer que

$$x_0 = 0 \quad \text{et} \quad a_0 = -b_0 = \frac{R}{2} . \quad (\text{TD II.8})$$

1.8) Les protons sont désormais repérés par rapport à leur position d'équilibre respective de sorte que l'on définit $\alpha = a - a_0$ et $\beta = b - b_0$. On continue à repérer le nuage électronique avec $x \equiv x - x_0$. On suppose également que les excursions α et β sont petites devant $R/2$. Linéariser les équations du mouvement des protons et établir que

$$\begin{aligned} M\ddot{\alpha} &= -k \{2\alpha - \beta - x\} + eE_{\text{ext}} \\ M\ddot{\beta} &= -k \{2\beta - \alpha - x\} + eE_{\text{ext}} \\ 2m\ddot{x} &= -k \{-\alpha - \beta + 2x\} - 2eE_{\text{ext}} \end{aligned} \quad (\text{TD II.9})$$

1.9) Le barycentre P des charges positives est situé au milieu du segment AB et son abscisse y vaut $(a+b)/2$. Montrer que x , y et la longueur algébrique $u = (y-x)$ du segment NP sont liés par

$$x = \frac{-M}{M+m} u \quad \text{et} \quad y = \frac{m}{M+m} u . \quad (\text{TD II.10})$$

Calculer le moment dipolaire p de la molécule H_2 en fonction de e et de u .

1.10) En partant du système (TD II.9), établir les équations que vérifient x et y et montrer que

$$\mu \ddot{u} + k u = e E_{\text{ext}} . \quad (\text{TD II.11})$$

On exprimera la masse μ en fonction de m et de M . Pourquoi $\mu \simeq m$?

1.11) Montrer que le nuage électronique vibre autour de sa position d'équilibre avec une pulsation propre ω_e que l'on exprimera en fonction de e , ϵ_0 , μ et R . Calculer la fréquence ν_e correspondante. A quel domaine du spectre électromagnétique correspond-elle ? Pour l'application numérique, on prendra $|e| = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $1/4 \pi \epsilon_0 = 9 \times 10^9 \text{ V.m/C}$, $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ et $R = 1 \text{ \AA}$.

1.12) On considère un champ externe statique. Calculer la valeur d'équilibre u_0 de l'abscisse u . En déduire la polarisabilité statique électronique α_e de la molécule de dihydrogène que l'on exprimera en fonction de ϵ_0 et de R .

1.13) Dans cette question, le champ externe varie comme $E_{\text{ext}} = E_0 \cos \omega t$. En vous aidant de l'équation (TD II.11), calculer la polarisabilité électronique α_e en fonction de e , $\mu \simeq m$, ω_e et ω . Que vaut-elle quand ω est très supérieur à ω_e ? Que se passe-t-il lorsque la pulsation ω du champ externe est égale à la pulsation propre ω_e du nuage électronique ?

1.14) On s'intéresse maintenant au mouvement relatif des deux protons. La coordonnée $v = \alpha - \beta$ décrit l'allongement de la distance AB les séparant et donc les vibrations longitudinales de la molécule H_2 . Montrer que même en présence du champ externe E_{ext} , la coordonnée v vérifie l'équation

$$\ddot{v} + \frac{3k}{M} v = 0 . \quad (\text{TD II.12})$$

En déduire la pulsation propre ω_a des vibrations longitudinales de la molécule H_2 que l'on exprimera en fonction de e , ϵ_0 , M et R . On donne $M = 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$. Calculer le rapport ω_e/ω_a . A quel domaine du spectre électromagnétique ω_a correspond-elle ?

2) Polarisation d'orientation.

Nous nous intéressons ici à un diélectrique formé de molécules polaires possédant chacune le moment dipolaire permanent p . En l'absence de champ externe, les dipôles sont orientés de manière isotrope et pointent démocratiquement dans toutes les directions de sorte que la polarisation moyenne $\langle \vec{p} \rangle$ est nulle.

2.1) On impose le champ externe uniforme $\vec{E}_{\text{ext}} = E_{\text{ext}} \times \vec{e}_x$ aligné sur l'axe Ox . Montrer que chaque dipôle $\vec{p}$ possède alors l'énergie

$$\mathcal{E}_{\text{dip}} = -\vec{p} \cdot \vec{E}_{\text{ext}} \equiv -p E_{\text{ext}} \cos \theta , \quad (\text{TD II.13})$$

où θ est l'angle que fait $\vec{p}$ avec $\vec{e}_x$.

2.2) Le diélectrique est à la température T et les dipôles échangent de l'énergie entre eux et avec le thermostat extérieur. En supposant que le système a atteint l'équilibre thermodynamique et en appliquant la statistique de Boltzmann, établir que la probabilité que le dipôle $\vec{p}$ pointe dans la direction caractérisée par l'angle θ est donnée par

$$q(\cos \theta) = \mathcal{Z} \times \exp(-\mathcal{E}_{\text{dip}}/kT) = \mathcal{Z} \times \exp(a \cos \theta) , \quad (\text{TD II.14})$$

où $\mathcal{Z}$ est une constante de normalisation calculée plus bas. On exprimera le paramètre a en fonction de p , E_{ext} , T et de la constante k de Boltzmann.

2.3) La fonction de probabilité q doit être normée à 1. Montrer que cela se traduit par

$$\int_0^\pi q(\cos \theta) d\Omega = 1 , \quad (\text{TD II.15})$$

où $d\Omega = 2\pi d(-\cos \theta)$ désigne l'angle solide élémentaire entourant la direction dans laquelle le dipôle $\vec{p}$ pointe. En déduire que

$$\mathcal{Z} = \frac{a}{4\pi \sinh(a)} . \quad (\text{TD II.16})$$

2.4) Le milieu se polarise car les dipôles s'alignent préférentiellement sur le champ $\vec{E}_{\text{ext}}$. Cette configuration minimise en effet leur énergie. Le moment dipolaire moyen des molécules est lié à la moyenne statistique de $\cos \theta$ via

$$\langle \vec{p} \rangle = p \times \langle \cos \theta \rangle \times \vec{e}_x . \quad (\text{TD II.17})$$

Montrer que

$$\langle \cos \theta \rangle = \int_0^\pi \cos \theta q(\cos \theta) d\Omega \equiv \mathcal{L}(a) , \quad (\text{TD II.18})$$

où $\mathcal{L}(a)$ désigne la **fonction de Langevin**, obtenue par celui-ci en 1905 lors de son étude du paramagnétisme. On établira que

$$\mathcal{L}(a) = \frac{\cosh a}{\sinh a} - \frac{1}{a} , \quad (\text{TD II.19})$$

et on tracera l'allure de la courbe. Développer $\mathcal{L}(a)$ autour de 0.

2.5) Même dans un champ externe intense, le paramètre a est petit à température ambiante. Pour le montrer, on prendra un champ $E_{\text{ext}} = 10^7$ V/m, un moment dipolaire permanent de 3 D et une température T de 300 K. On rappelle que la constante k de Boltzmann vaut 1.38×10^{-23} J K⁻¹. Calculer a .

2.6) Que vaut alors le moment dipolaire moyen $\langle p \rangle$? On l'exprimera en C.m et on le comparera au moment dipolaire induit par le même champ externe agissant cette fois sur un atome d'hydrogène. Conclusion?

2.7) Dans la limite où a est petit devant 1, dériver la polarisabilité d'orientation α_{or} en fonction du moment dipolaire permanent p , de la constante de Boltzmann k et de la température T .

3) Sphère de diélectrique.

On considère une sphère de centre O et de rayon R remplie d'un diélectrique homogène, linéaire et isotrope de permittivité absolue $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$. Cette sphère est le siège d'une polarisation uniforme $\vec{P} = P \vec{e}_z$ par unité de volume. Le vecteur $\vec{e}_z$ est unitaire, aligné sur l'axe Oz et pointe dans la direction des z croissants.

3.1) Décrire la distribution des charges de polarisation. Montrer que la sphère est uniquement chargée en surface avec une densité surfacique égale à

$$\sigma_{\text{pol}}(M) = P \cos \theta , \quad (\text{TD II.20})$$

où θ désigne l'angle entre le vecteur $\vec{e}_z$ et le vecteur $\overrightarrow{OM} = R \vec{u}$ joignant le centre O de la sphère au point M de la surface.

3.2) Calculer le champ électrique macroscopique $\vec{E} \equiv \langle \vec{E}_{\text{pol}} \rangle$ à l'intérieur de la sphère dû à la polarisation $\vec{P}$. Pourquoi peut-on considérer que cette dernière résulte de la superposition imparfaite de deux distributions sphériques et homogènes de charge opposée ? Ces deux *gelées* de charge ont des centres éloignés de la distance $a \ll R$. En déduire que

$$\vec{E}_{\text{intérieur}} = - \frac{\vec{P}}{3 \epsilon_0} . \quad (\text{TD II.21})$$

3.3) Calculer le champ $\vec{E} \equiv \vec{E}_{\text{pol}}$ à l'extérieur de la sphère de diélectrique. On montrera tout d'abord que cette dernière se comporte comme un gigantesque dipôle électrique égal à

$$\vec{\Pi} = \frac{4}{3} \pi R^3 \vec{P} . \quad (\text{TD II.22})$$

3.4) Etudier la discontinuité de $\vec{E}$ à la traversée de la surface de la sphère. Montrer également que le vecteur de déplacement électrique $\vec{D}$ associé à $\vec{E}$ et $\vec{P}$ ne subit pas de discontinuité dans la direction normale à la surface de la sphère.

3.5) La sphère est placée dans un condensateur créant un champ uniforme $\vec{E}_0$. Exprimer la polarisation $\vec{P}$ en fonction de ce champ externe $\vec{E}_0$ et de la permittivité diélectrique relative de la sphère. Que vous rappelle cette relation ?

4) Une autre démonstration de la relation de Clausius-Mossotti.

On considère une substance diélectrique dont la polarisation volumique moyenne est notée $\vec{P}$ et varie avec l'endroit. Un dipôle test immergé dans le diélectrique est situé en O . On veut calculer le champ électrique $\vec{E}_{\text{autre}}$ qu'il ressent, champ engendré par toutes les autres charges. On considère une sphère dont le rayon est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, sphère centrée sur le dipôle test. Le champ ressenti par le dipôle test vaut donc

$$\vec{E}_{\text{autre}} = \vec{E}_{\text{in}} + \vec{E}_{\text{out}} . \quad (\text{TD II.23})$$

4.1) Le champ engendré par toutes les charges situées **à l'extérieur** de la cavité sphérique centrée sur O est noté $\vec{E}_{\text{out}}$. En vous aidant de l'exercice précédent, montrer qu'il est égal à

$$\vec{E}_{\text{out}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} , \quad (\text{TD II.24})$$

où $\vec{E} \equiv \vec{E}_{\text{macro}}$ et $\vec{P}$ désignent respectivement le champ électrique macroscopique et la polarisation volumique moyenne en O .

4.2) Le champ engendré par tous les dipôles $\vec{p}_i$ situés dans la cavité sphérique centrée sur le dipôle test est noté $\vec{E}_{\text{in}}$. Les dipôles sont en moyenne loin du dipôle test de sorte que l'approximation dipolaire convient afin de calculer le champ qu'ils engendrent en O . Montrer alors que celui-ci vaut

$$\vec{E}_{\text{in}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{3(\vec{p}_i \cdot \vec{u}_i) \vec{u}_i - \vec{p}_i}{r_i^3} , \quad (\text{TD II.25})$$

où r_i désigne la distance entre O et le dipôle $\vec{p}_i$ situé en M_i . Le vecteur unitaire $\vec{u}_i$ pointe de O vers M_i .

On suppose que tous les dipôles $\vec{p}_i \equiv p \times \vec{e}_z$ pointent dans la même direction $\vec{e}_z$ que la polarisation $\vec{P} = P \times \vec{e}_z$ en O . Exprimer les composantes de $\vec{E}_{\text{in}}$ en fonction de p , des coordonnées x_i , y_i et z_i des points M_i et des distances r_i . On prend O comme origine des coordonnées.

En toute généralité, $\vec{E}_{\text{in}}$ est non nul et doit être directement évalué en fonction du réseau cristallin constituant le diélectrique. Montrer toutefois que pour un réseau cristallin cubique ainsi que pour un fluide liquide ou gazeux, le champ électrique $\vec{E}_{\text{in}}$ est nul.

4.3) En déduire le champ ressenti par le dipôle test et retrouver la relation de Clausius-Mossotti.

5) Condition de polarisation spontanée.

On considère une file rectiligne infinie de molécules dont la polarisabilité est notée α . Les molécules sont espacées de la distance a .

5.1) Montrer que ce cristal uni-dimensionnel acquiert une polarisation spontanée le long de son axe si la polarisabilité moléculaire vérifie la condition

$$\alpha \geq 4 \pi \epsilon_0 \times \frac{a^3}{4 \zeta(3)} . \quad (\text{TD II.26})$$

Le diélectrique est alors un **ferroélectrique**.

5.2) Comment doivent être orientés les dipôles pour que le cristal présente maintenant un ordre **anti-ferroélectrique**? Deux dipôles voisins sont alors anti-alignés et pointent dans des directions opposées. Montrer qu'une polarisation spontanée de type **anti-ferroélectrique** apparaît quand

$$\alpha \geq 4 \pi \epsilon_0 \times \frac{2 a^3}{3 \zeta(3)} . \quad (\text{TD II.27})$$

On rappelle que

$$\zeta(3) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} = 1.20205 \quad \text{et} \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^3} = \frac{3}{4} \zeta(3) . \quad (\text{TD II.28})$$

5.3) Dans un cristal à trois dimensions, chaque molécule occupe le volume a^3 . Que vaut alors le nombre N de dipôles par unité de volume? Pour quelle valeur de α la relation de Clausius-Mossotti (II.30) prévoit-elle l'apparition d'une polarisation spontanée? Comparer avec les résultats des questions précédentes. Conclusion?

5.4) Pour un diélectrique constitué uniquement d'atomes de rayon R , la polarisabilité est purement électronique. En vous inspirant du traitement de l'atome d'hydrogène, estimer α . Pour quelles valeurs du rapport $a/2R$ la ferroélectricité apparaît-elle? Le diélectrique peut-il être sous forme gazeuse?

Chapitre III

Champs magnétiques dans la matière

1) Introduction.

Dans un isolant, les électrons ne sont pas libres de se mouvoir. Ils sont localisés autour des noyaux qui les attirent. Nous avons étudié dans le chapitre précédent l'effet polarisant d'un champ électrique sur un milieu diélectrique, engendré par le déplacement relatif des barycentres des charges positives et négatives.

Nous allons nous concentrer ici sur le fait que les électrons sont également astreints à se mouvoir au sein des atomes et des molécules. L'image classique repose sur leur rotation autour des noyaux atomiques à l'instar des planètes autour du soleil. La mécanique quantique précise cette idée en introduisant la notion de densité probabiliste de présence dans le nuage marquant l'extension spatiale du cortège électronique. La conséquence essentielle de ces deux approches est que chaque atome ou molécule se comporte comme une véritable boucle de courant susceptible (i) d'interagir avec un champ magnétique externe et (ii) également de créer son propre champ magnétique. Ce comportement apparaît dans les isolants mais aussi dans les métaux où les électrons de valence sont localisés autour des noyaux et où les électrons de conduction, bien que libres de se déplacer, contribuent également au magnétisme du matériau.

Un champ magnétique externe $\vec{B}_0$ est engendré par des courants libres circulant dans des fils électriques et caractérisés par les densités volumique $\vec{J}_{\text{free}}$ et surfacique $\vec{J}_{\text{free}}^s$ de courant. A l'intérieur d'une substance magnétique auquel ce champ $\vec{B}_0$ est appliqué, les cortèges électroniques des atomes et des molécules sont perturbés et acquièrent individuellement un moment magnétique dipolaire $\vec{m}$. La présence de N moments dipolaires magnétiques par unité de volume engendre **l'aimantation** volumique $\vec{M} \equiv N\vec{m}$. Celle-ci crée à son tour le champ magnétique $\vec{B}_{\text{aim}}$ si bien que le champ total est égal à

$$\vec{B}_{\text{micro}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{aim}} . \quad (\text{III.1})$$

A l'instar du champ électrique microscopique, le champ $\vec{B}_{\text{micro}}$ est très inhomogène au sein du matériau et varie brutalement à l'intérieur des cortèges électroniques. Il n'est pas possible de le calculer, sauf à l'extérieur du milieu magnétique.

Champs magnétiques dans la matière

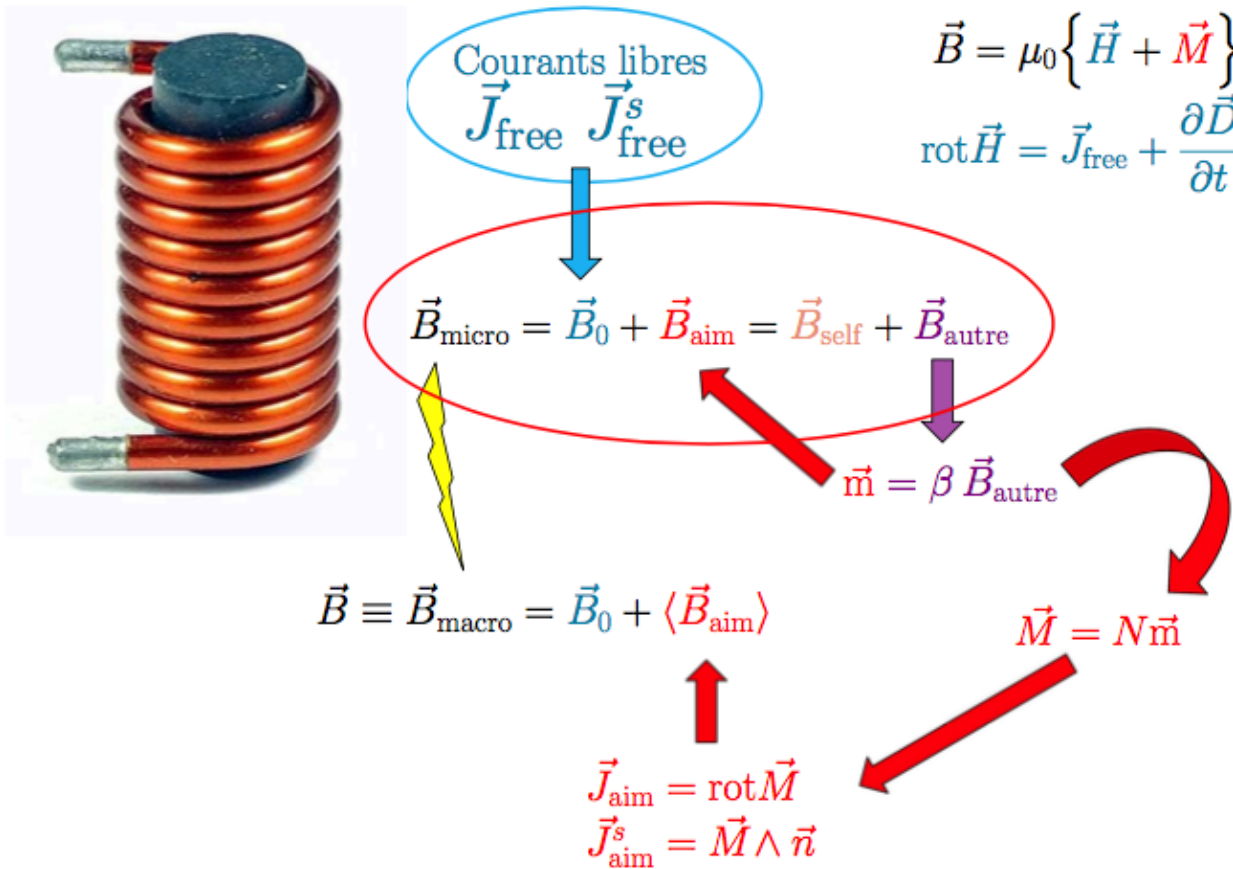


FIGURE III.1 – Les relations entre les différentes définitions du champ magnétique au sein d'un matériau sont indiquées dans ce schéma qui résume les étapes de l'analyse présentée dans ce chapitre. Le champ macroscopique $\vec{B} \equiv \vec{B}_{\text{macro}}$ est la moyenne spatiale du **vrai** champ magnétique $\vec{B}_{\text{micro}}$. Tout se passe comme si le champ moyen $\langle \vec{B}_{\text{aim}} \rangle$ engendré par l'aimantation $\vec{M}$ du milieu avait comme sources les distributions de courant volumique $\vec{J}_{\text{aim}} = \text{rot} \vec{M}$ et surfacique $\vec{J}_{\text{aim}}^s = \vec{M} \wedge \vec{n}$.

Nous pouvons cependant considérer la moyenne spatiale de $\vec{B}_{\text{aim}}$ prise sur des volumes de l'ordre de quelques nanomètres cubes. Elle permet de définir dans le matériau magnétique le champ **macroscopique**

$$\vec{B} \equiv \vec{B}_{\text{macro}} = \vec{B}_0 + \langle \vec{B}_{\text{aim}} \rangle, \quad (\text{III.2})$$

qui est le champ magnétique $\vec{B}$ de la littérature scientifique. Le champ moyen $\langle \vec{B}_{\text{aim}} \rangle$ ne varie plus de manière aussi brutale que $\vec{B}_{\text{aim}}$ près des atomes et des molécules. Tout se passe en fait comme s'il était engendré par les densités effectives de courant volumique et

surfacique

$$\vec{J}_{\text{aim}} = \text{rot} \vec{M} \quad \text{et} \quad \vec{J}_{\text{aim}}^s = \vec{M} \wedge \vec{n} . \quad (\text{III.3})$$

Afin de compléter la boucle présentée dans la figure III.1, il convient de relier l'aimantation volumique $\vec{M} = N\vec{m}$ au champ magnétique macroscopique $\vec{B}$. Le cortège électronique de chaque atome ou molécule acquiert le moment dipolaire magnétique

$$\vec{m} = \beta \vec{B}_{\text{autre}} , \quad (\text{III.4})$$

sous l'effet du champ magnétique **local** $\vec{B}_{\text{autre}}$ qu'il ressent. Nous dériverons la **polarisabilité magnétique** β dans le cas du diamagnétisme et du paramagnétisme. Le moment dipolaire magnétique $\vec{m}$ engendre à son tour le champ $\vec{B}_{\text{self}}$ de sorte que le champ total microscopique peut se comprendre également comme la somme $\vec{B}_{\text{micro}} = \vec{B}_{\text{autre}} + \vec{B}_{\text{self}}$. Une analyse analogue à celle menée par **Clausius** et **Mossotti** pour les diélectriques permet de calculer le champ local $\vec{B}_{\text{autre}}$ en fonction du champ macroscopique $\vec{B}$ et de l'aimantation $\vec{M}$. Nous définirons alors l'**excitation magnétique** $\vec{H}$ telle que

$$\vec{B}_{\text{macro}} \equiv \vec{B} = \mu_0 \left\{ \vec{H} + \vec{M} \right\} , \quad (\text{III.5})$$

la relierons à l'aimantation $\vec{M} = \chi_m \vec{H}$ et exprimerons la **susceptibilité magnétique** χ_m en fonction du nombre N de moments dipolaires magnétiques par unité de volume, de la polarisabilité magnétique β et de la perméabilité magnétique μ_0 du vide. La perméabilité magnétique du matériau est alors définie comme le produit $\mu \equiv \mu_0(1 + \chi_m) = \mu_0 \mu_r$.

Il est intéressant de réaliser que la théorie ainsi construite conduit toujours à des susceptibilités magnétiques χ_m très petites. Diamagnétisme et paramagnétisme sont associés à des valeurs de μ_r proches de 1, et ne permettent pas de prédire l'existence d'une aimantation spontanée qui existerait même en l'absence de champ externe $\vec{B}_0$. Notre théorie est ainsi incapable d'expliquer le **ferromagnétisme** observé pourtant depuis l'antiquité. Ce phénomène, responsable des aimants permanents, est en réalité de nature électrique et d'origine quantique, reposant sur l'existence du spin et le principe d'exclusion de Pauli.

2) Moment dipolaire magnétique.

Une distribution $\mathcal{D}$ de courant caractérisée par la densité volumique de courant $\vec{J}$ au point P engendre au point M le potentiel vecteur

$$\vec{A}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint_{\mathcal{D}} d\tau_P \frac{\vec{J}(P)}{r'} , \quad (\text{III.6})$$

où r' est la distance entre la source P et le point M . Dans le cas d'une boucle parcourue par le courant I , cette expression devient

$$\vec{A}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi} \oint I \frac{d\vec{OP}}{r'} , \quad (\text{III.7})$$

en identifiant $\vec{J} d\tau_P$ avec $I d\vec{OP} \equiv I d\vec{\ell}$.

2.1) Définition du moment dipolaire magnétique.

Dans le cas d'une spire parcourue par le courant I , nous montrerons que le potentiel vecteur en M est donné par

$$\vec{A}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi r^2} \vec{m} \wedge \vec{u}, \quad (\text{III.8})$$

où r est la distance entre M et le point O situé au centre de la spire[§] alors que $\vec{u}$ désigne le vecteur unitaire joignant O à M .

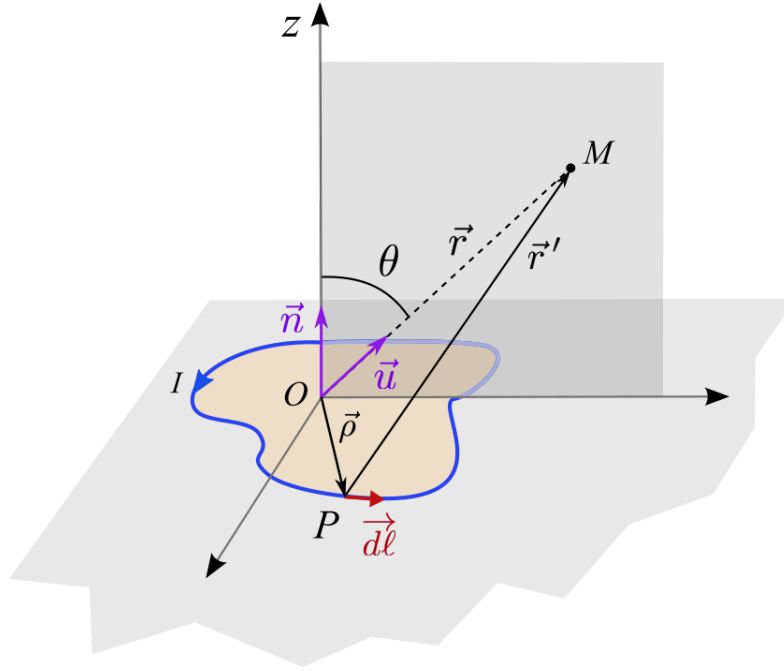


FIGURE III.2 – Une boucle parcourue par le courant I engendre en M le potentiel vecteur $\vec{A}$. A grande distance r de la spire, $\vec{A}$ est donné par l'approximation (III.8). L'intégrale le long de la spire du vecteur $(\vec{OP} \wedge d\vec{\ell})/2$ représente le vecteur surface $\vec{S} = S\vec{n}$ de la spire. Celui-ci pointe le long du vecteur unitaire $\vec{n}$ et son module S est l'aire de la surface hachurée en orange (remerciements à Damir Buskulic).

Le moment magnétique dipolaire $\vec{m}$ qui apparaît dans la relation précédente est défini par

$$\vec{m} = \frac{I}{2} \oint \vec{OP} \wedge d\vec{OP} \equiv I \vec{S}, \quad (\text{III.9})$$

où $\vec{S}$ est le vecteur surface associé à la boucle de courant. Il pointe dans la direction vers laquelle on visse avec la main droite en suivant le sens du courant et son module est l'aire délimitée par la boucle.

§. Si la spire est une boucle circulaire, on peut choisir en effet O au centre C du cercle. Mais ce n'est pas nécessaire. Il suffit que O soit à une distance de C inférieure ou égale à la taille de la boucle. La définition (III.9) s'applique même à des boucles de courant qui ne sont ni circulaires, ni planes.

L'analyse précédente se généralise à une distribution de courant volumique $\vec{J}(P)$ qui peut en effet se concevoir comme un empilement continu de spires individuelles dont le moment magnétique dipolaire total est alors donné par

$$\vec{m} = \frac{1}{2} \iiint_{\mathcal{D}} \overrightarrow{OP} \wedge \vec{J}(P) d\tau_P . \quad (\text{III.10})$$

Elle s'applique également à un électron P de charge q tournant autour du centre de force O . Le moment magnétique associé se définit alors comme la moyenne temporelle

$$\vec{m} = \frac{q}{2} \overline{\vec{r} \wedge \vec{v}} , \quad (\text{III.11})$$

où $\vec{r} = \overrightarrow{OP}$ repère la position de l'électron et $\vec{v} \equiv \dot{\vec{r}}$ est sa vitesse.

2.2) Structure du champ dipolaire magnétique.

Le dipôle magnétique $\vec{m}$ placé en O engendre en M le champ magnétique

$$\vec{B}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{1}{r^3} \{ 3 (\vec{m} \cdot \vec{u}) \vec{u} - \vec{m} \} , \quad (\text{III.12})$$

où $\vec{u}$ est le vecteur unitaire pointant de O vers M et r est la distance entre ces deux points. Cette relation est analogue à celle du champ électrique engendré par un dipôle électrique.

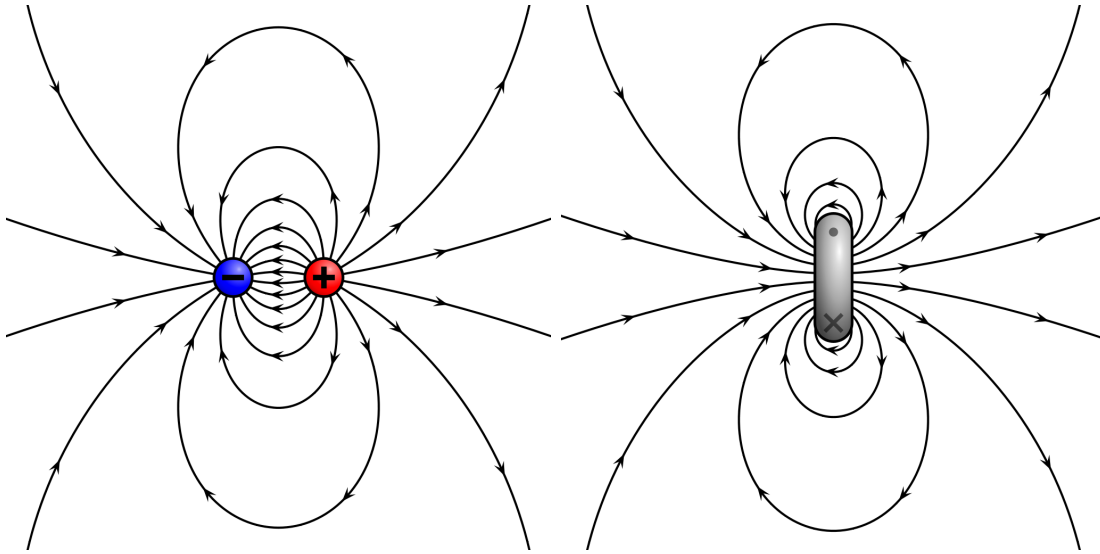


FIGURE III.3 – La structure du champ $\vec{E}$ engendré par un dipôle électrique est présentée à gauche afin d'être comparée à celle du champ magnétique $\vec{B}$ créé par une spire de courant. Loin des sources, les deux champs ont des configurations identiques. Par contre, entre les deux charges (gauche) ou à l'intérieur de la spire de courant (droite) les champs sont à l'opposé l'un de l'autre (remerciements à Geek3 ainsi qu'à Wikimedia Commons).

Les champs magnétique et électrique diffèrent cependant à proximité de O , lorsque r devient de l'ordre de grandeur des dimensions de la spire ou du dipôle électrique.

2.3) Comportement d'un dipôle dans un champ magnétique externe.

Un dipôle magnétique test $\vec{m}$ est placé en O et est immergé dans le champ magnétique externe $\vec{B}_{\text{ext}}$. Il s'exerce sur lui un couple de rappel qui tend à l'aligner dans le même sens que le champ magnétique

$$\vec{\Gamma} = \vec{m} \wedge \vec{B}_{\text{ext}}(O) \equiv -\|\vec{m}\| \times \|\vec{B}_{\text{ext}}(O)\| \times \sin \theta , \quad (\text{III.13})$$

où $\theta = \left(\vec{B}_{\text{ext}}(O), \vec{m} \right)$ est l'angle orienté entre le champ magnétique et le dipôle. Le couple de rappel $\vec{\Gamma}$ dérive de l'énergie potentielle

$$\mathcal{E}_{\text{dip}} = -\vec{m} \cdot \vec{B}_{\text{ext}}(O) . \quad (\text{III.14})$$

Si le champ magnétique est inhomogène, le dipôle ressent de surcroît la force

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} \mathcal{E}_{\text{dip}} = \vec{\nabla}_M \left(\vec{m} \cdot \vec{B}_{\text{ext}}(M) \right)_{M \equiv O} . \quad (\text{III.15})$$

Dans l'expression précédente, le dipôle $\vec{m}$ est une constante et l'opérateur $\vec{\nabla}$ dérive les variations spatiales du champ $\vec{B}_{\text{ext}}$.

3) Diamagnétisme et paramagnétisme.

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux aspects microscopiques du magnétisme et explorer deux phénomènes différents liés à l'existence des nuages électroniques composant atomes et molécules.

Tout d'abord, un champ magnétique externe $\vec{B}_{\text{ext}}$ perturbe de manière légère mais décelable la rotation des cortèges électroniques, engendrant ainsi un moment magnétique supplémentaire orienté à l'opposé de $\vec{B}_{\text{ext}}$. Ce phénomène dénommé **diamagnétisme** existe toujours quels que soient les matériaux. Les atomes qui n'ont pas de dipôle magnétique permanent acquièrent ainsi le moment dipolaire $\delta\vec{m}$. Les atomes dotés du moment dipolaire permanent $\vec{m}$ le voient se transformer en $\vec{m} + \delta\vec{m}$.

Dans le second cas cependant, le moment dipolaire $\delta\vec{m}$ induit par le diamagnétisme est bien plus faible que le moment permanent $\vec{m}$. Le diamagnétisme est alors supplanté par le **paramagnétisme**, un phénomène lié à l'orientation des moments dipolaires le long du champ externe $\vec{B}_{\text{ext}}$ sous l'effet du couple de rappel (III.13). Le paramagnétisme est l'analogue magnétique de la polarisation électrique d'orientation et nous pressentons que la théorie de **Langevin** du chapitre précédent peut lui être appliquée.

Nous allons en effet retrouver certains traits caractérisant les substances diélectriques polaires et non-polaires. Le diamagnétisme intervient de manière individuelle sur les atomes

et molécules en les dotant d'un moment dipolaire $\delta\vec{m}$ qui ne dépend que de leurs propriétés intrinsèques. Dans une substance paramagnétique au contraire, atomes et molécules ont d'ores et déjà un moment dipolaire permanent dont la moyenne statistique est nulle en l'absence de champ magnétique externe. Lorsque ce dernier est appliqué, les dipôles s'alignent et un moment dipolaire moyen au sens statistique apparaît. Il dépend de la température T qui distribue les orientations dipolaires au gré du rapport $\mathcal{E}_{\text{dip}}/kT$. Contrairement au diamagnétisme, le paramagnétisme est sensible à la température.

3.1) La théorie de Sir Joseph Larmor et le diamagnétisme.

Sir **Joseph Larmor** est un physicien irlandais dont les travaux sur le rôle des électrons complètent de manière magistrale la théorie de l'électromagnétisme de **James Clerk Maxwell**. Le théorème qu'il élabore vers 1895 est à la base de l'explication du diamagnétisme. Il stipule que *pour un atome placé dans le champ magnétique externe $\vec{B}_{\text{ext}}$, le mouvement des électrons est le même que celui en l'absence de champ, auquel se superpose une précession globale à la vitesse angulaire*

$$\vec{\Omega}_L = \frac{-q}{2m} \vec{B}_{\text{ext}} , \quad (\text{III.16})$$

où q et m désignent respectivement la charge et la masse de l'électron.

Considérons un électron au sein d'un cortège électronique. En l'absence de champ magnétique externe, il subit la force $\vec{F}$ de la part du noyau et des autres charges de sorte que son mouvement est régi par l'équation fondamentale de la dynamique

$$m \vec{a} = \vec{F} . \quad (\text{III.17})$$

On branche maintenant le champ magnétique externe $\vec{B}_{\text{ext}} \equiv \vec{B}$. L'équation précédente est modifiée en

$$m \vec{a} = \vec{F} + q \vec{v} \wedge \vec{B} . \quad (\text{III.18})$$

Le champ magnétique $\vec{B}$ exerce en effet la force de Laplace $q \vec{v} \wedge \vec{B}$ qui modifie l'état dynamique du cortège électronique. Dans le référentiel $\mathcal{R}'$, qui tourne à la vitesse angulaire $\vec{\Omega}$ par rapport au référentiel du laboratoire $\mathcal{R}$, la vitesse $\vec{v}'$ et l'accélération $\vec{a}'$ de l'électron vérifient l'équation fondamentale de la dynamique

$$m \vec{a} = m \vec{a}' + 2m \vec{\Omega} \wedge \vec{v}' + m \vec{\Omega} \wedge (\vec{\Omega} \wedge \vec{r}) = \vec{F} - q \vec{B} \wedge (\vec{v} \equiv \vec{v}' + \vec{\Omega} \wedge \vec{r}) . \quad (\text{III.19})$$

En identifiant $2m \vec{\Omega}$ avec $-q \vec{B}$, l'équation devient

$$m \vec{a}' = \vec{F} + m \vec{\Omega} \wedge (\vec{\Omega} \wedge \vec{r}) \simeq \vec{F} . \quad (\text{III.20})$$

Même dans un champ externe aussi élevé qu'un tesla, le terme résiduel $m \vec{\Omega} \wedge (\vec{\Omega} \wedge \vec{r})$ est plus de 10 ordres de grandeur inférieur au terme dominant $\vec{F}$ et peut donc être négligé.

L'effet du champ magnétique externe est ainsi annulé dans le référentiel tournant $\mathcal{R}'$ dans lequel les électrons se comportent comme dans le référentiel du laboratoire $\mathcal{R}$ en l'absence de champ magnétique. Le cortège électronique est donc inchangé dans $\mathcal{R}'$ où il ne voit pas $\vec{B}_{\text{ext}}$. Dans le référentiel du laboratoire, il subit la rotation de $\mathcal{R}'$ par rapport à $\mathcal{R}$ et tourne globalement à la vitesse angulaire $\vec{\Omega} \equiv \vec{\Omega}_L$. Cette rotation engendre pour chaque électron une contribution au moment dipolaire magnétique de l'atome ou de la molécule égale à

$$\delta\vec{m} = -\frac{q^2}{4m} \overline{x^2 + y^2} \vec{B}_{\text{ext}} , \quad (\text{III.21})$$

où x et y sont des coordonnées perpendiculaires au champ. En sommant les contributions des différents électrons, il vient

$$\delta\vec{m}_{\text{dia}} = -\frac{q^2}{4m} \sum_i \overline{x_i^2 + y_i^2} \vec{B}_{\text{ext}} . \quad (\text{III.22})$$

Ce moment magnétique induit est faible et n'est observable que sur des substances où il n'existe pas d'autres sources de magnétisme, c'est-à-dire pas de moment magnétique permanent. C'est le cas notamment des atomes de gaz rares qui possèdent une symétrie sphérique. Il vient alors

$$\delta\vec{m}_{\text{dia}} = -\frac{q^2}{6m} \left\{ R^2 \equiv \sum_i \overline{r_i^2} \right\} \vec{B}_{\text{ext}} \equiv \beta_{\text{dia}} \vec{B}_{\text{ext}} . \quad (\text{III.23})$$

TABLE III.1 – Susceptibilités molaires χ_A de quelques ions et atomes de gaz rares en unité de 10^{-11} m^3 .

F ⁻	-12.8	Cl ⁻	-30.4	Br ⁻	-43.3	I ⁻	-63, 5
Ne	-9.05	Ar	-24.4	Kr	-35.2	Xe	-54
Na ⁺	-7.7	K ⁺	-18.3	Rb ⁺	-27.6	Cs ⁺	-44

On peut noter par χ_A la **susceptibilité magnétique d'une mole** de matériau. Le champ $\langle \vec{B}_{\text{aim}} \rangle$ engendré par le diamagnétisme est faible par rapport au champ $\vec{B}_0$ créé par les courants libres. Nous verrons plus loin que dans cette limite, la susceptibilité molaire est donnée par

$$\chi_A = \mu_0 \mathcal{N}_a \beta_{\text{dia}} , \quad (\text{III.24})$$

où $\mathcal{N}_a$ désigne le nombre d'**Avogadro**. La mesure de χ_A permet ainsi de remonter au rayon atomique R . Pour l'hélium, les mesures indiquent que $\chi_A = -2.39 \times 10^{-11} \text{ m}^3$ et conduisent à une valeur du rayon égale à $0.82 \text{ \AA}$, en accord avec l'ordre de grandeur des dimensions atomiques.

3.2) Langevin, Brillouin et le paramagnétisme.

Le paramagnétisme est un phénomène d'une grande richesse et son étude fait appel à la physique statistique ainsi qu'à la mécanique quantique des moments cinétiques orbitaux et de spin. Le lien est fort en effet entre magnétisme et physique atomique. Cette branche de la physique permet de comprendre par exemple les propriétés magnétiques des **terres rares** qui, du scandium et yttrium aux lanthanides, sont utilisées pour fabriquer ordinateurs et smartphones.

(i) La théorie de Paul Langevin.

Paul Langevin est un physicien, philosophe des sciences et pédagogue français, connu notamment pour sa théorie du magnétisme et l'introduction de la théorie de la relativité d'**Albert Einstein** en France. Ses premiers travaux portent sur la nature microscopique du magnétisme. Il utilise la physique statistique de **Ludwig Boltzmann** pour interpréter le fait, observé par **Pierre Curie**, que la susceptibilité des matériaux paramagnétiques varie avec la température. Les matériaux magnétiques seraient formés d'une multitude de petits aimants créés par des électrons en mouvement sur une orbite fermée. Les propriétés magnétiques de ces matériaux sont alors interprétées comme le compromis entre la tendance des petits aimants à s'aligner et l'agitation thermique qui tend à leur donner une direction aléatoire. Cette théorie a été publiée en 1905 (remerciements à Wikipédia).

La théorie du paramagnétisme de Langevin est similaire à celle de la polarisabilité d'orientation pour les substances diélectriques polaires. Les atomes et molécules des matériaux paramagnétiques possèdent un moment dipolaire magnétique permanent $\vec{m}$ qui s'oriente dans le champ magnétique externe $\vec{B}_{\text{ext}} \equiv B_{\text{ext}} \vec{e}_z$ et acquiert la polarisation moyenne

$$\langle \vec{m} \rangle = \vec{m}_{\text{par}} = m \left\{ \mathcal{L}(a) = \frac{\cosh a}{\sinh a} - \frac{1}{a} \right\} \vec{e}_z, \quad (\text{III.25})$$

où le paramètre $a = mB_{\text{ext}}/kT$ et k dénote la constante de Boltzmann. A haute température, l'expression précédente se simplifie en

$$\vec{m}_{\text{par}} = \frac{m^2}{3kT} \vec{B}_{\text{ext}} \equiv \beta_{\text{par}} \vec{B}_{\text{ext}}. \quad (\text{III.26})$$

La polarisabilité paramagnétique β_{par} décroît quand la température augmente.

(ii) Moment cinétique et mécanique quantique.

Le moment dipolaire magnétique d'un atome est engendré tout d'abord par la rotation des électrons autour du noyau. Ce moment magnétique est donc naturellement relié au moment cinétique orbital des électrons dans l'atome. Prenons par exemple un électron de charge q et de masse m . Son moment cinétique orbital est donné par la moyenne temporelle

$$\vec{L} = \overline{\vec{r} \wedge \vec{p}} = \overline{\vec{r} \wedge m \vec{v}}. \quad (\text{III.27})$$

Les moments magnétique $\vec{m}$ et cinétique $\vec{L}$ sont proportionnels l'un à l'autre

$$\vec{m} = \frac{q}{2} \overrightarrow{r \wedge v} \equiv \frac{q}{2m} \vec{L} . \quad (\text{III.28})$$

Or le moment cinétique orbital $\vec{L}$ est le produit vectoriel de la position $\vec{r}$ et de l'impulsion $\vec{p}$ de l'électron, deux quantités que la mécanique quantique interdit via le principe d'incertitude d'**Heisenberg** de connaître en même temps. C'est pourquoi le moment cinétique orbital $\vec{L}$ est **quantifié** et ne peut être traité comme un vecteur ordinaire prenant toutes les orientations possibles.

Il existe donc une différence essentielle entre les moments dipolaires électrique et magnétique. Le premier est le produit d'une charge électrique par le vecteur joignant le barycentre A des charges négatives (le nuage électronique) au barycentre B des charges positives (le noyau atomique). Le flou quantique et le principe d'incertitude d'Heisenberg obligent les électrons à se mouvoir au sein d'un nuage de probabilité. Mais le barycentre A de ce nuage est parfaitement défini et se comporte donc comme en mécanique classique. Le moment dipolaire électrique $\vec{p}$ est un vecteur susceptible de prendre toutes les orientations possibles et la théorie de Langevin s'applique parfaitement à la polarisabilité d'orientation des substances diélectriques polaires.

Il n'en va pas de même pour le moment dipolaire magnétique provenant de la rotation des électrons autour du noyau. Le moment cinétique orbital est quantifié, chaque électron ne pouvant occuper qu'un nombre limité d'états qui se comportent – au sens de la mécanique quantique – comme les états propres des opérateurs $\vec{L}^2$ et L_z associés aux valeurs propres $L(L+1)\hbar^2$ et $m_L\hbar$, avec m_L prenant toutes les valeurs entières allant de $-L$ à $+L$. La projection du moment dipolaire magnétique suivant un axe Oz quelconque est égale à

$$m_z = -\frac{e\hbar}{2m} m_L \equiv -m_L \mu_B , \quad (\text{III.29})$$

où la charge de l'électron est notée $-e$. La projection m_z du moment magnétique est un multiple du **magnéton de Bohr** $\mu_B = e\hbar/2m$.

L'expérience que **Stern** et **Gerlach** ont menée en février 1922 a permis de mettre en évidence la nature quantique du moment cinétique des atomes. La quantification du moment cinétique orbital $\vec{L}$ a ainsi été justifiée par l'observation. Mais l'expérience a également mis en évidence l'existence du spin. Chaque électron semble se comporter comme une petite toupie qui tourne sur elle-même avec un moment cinétique $\vec{S}$ dont la projection sur Oz prend les deux valeurs $\pm\hbar/2$. A ce spin est associé un moment magnétique égal à $\mp\mu_B$.

¶. Le magnéton de Bohr vaut environ 9.27×10^{-24} A m². Cette valeur est à comparer au moment dipolaire diamagnétique $\delta m_{\text{dia}} \sim 3.16 \times 10^{-29}$ A m² qu'acquiert un atome d'hélium dans un champ magnétique intense de 1 tesla. Le paramagnétisme est un mécanisme bien plus intense que le diamagnétisme.

La relation (III.28) peut ainsi être généralisée de manière à traiter également le spin

$$\vec{m} = \frac{-e}{2m} \times g \times \begin{cases} \vec{L} & \text{avec } g = 1 \\ \vec{S} & \text{avec } g = 2 \end{cases}, \quad (\text{III.30})$$

où g est le facteur qu'**Alfred Landé** a introduit afin d'additionner en mécanique quantique les moments cinétiques. Un atome est constitué de plusieurs électrons dont les moments cinétiques orbitaux se combinent pour donner la somme $\vec{L}$. Il en va de même pour les spins électroniques dont la résultante est $\vec{S}$. Le moment cinétique total $\vec{J}$ de l'atome provient à la fois de la rotation et du spin de ses électrons de sorte que

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (\text{III.31})$$

Cette relation est à prendre au sens de la mécanique quantique. L'art de trouver pour un atome donné les valeurs de $\vec{L}$, $\vec{S}$ et $\vec{J}$ sera étudié dans un cours approfondi de physique atomique. Quelques règles simples, proposées en 1925 par **Friedrich Hund**, permettent toutefois souvent de s'en sortir.

- Une couche électronique entièrement remplie ne possède aucun moment magnétique, les contributions des divers électrons s'annulant les unes les autres.
- Dans une couche incomplète, on distribue les électrons de manière à ce que le spin total S soit le plus élevé possible tout en respectant le principe d'exclusion de **Pauli**. Cela revient à distribuer un électron par état puis, s'il y a trop d'électrons, à les mettre à deux par état avec des spins opposés.
- Le moment cinétique orbital L prend alors la valeur la plus forte possible compatible avec la valeur S du spin total précédemment trouvée.
- Finalement, la valeur J du moment cinétique total est égalé à $|L - S|$ si la couche n'est pas à moitié remplie ou à $L + S$ si la couche est plus qu'à moitié remplie. Si la couche est exactement remplie à moitié, alors $L = 0$ et $J = S$.

L'atome de sodium Na par exemple est dans la configuration $1s^2 2s^2 2p^6 \textcolor{red}{3s}$ et seule sa couche externe $3s$ n'est pas complètement remplie. Elle correspond à $L = 0$ avec un électron dont la contribution au spin vaut $S = 1/2$ de sorte que $J = 1/2$. L'atome d'argent Ag est dans la configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \textcolor{red}{5s}$ et est caractérisé par $L = 0$ et $J = S = 1/2$. L'atome de cérium Ce est une terre rare qui cristallise sous forme d'ion Ce^{3+} dont la structure électronique est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \textcolor{red}{4f}^1 5s^2 5p^6$. C'est l'électron de la couche $4f$ qui donne au cérium ses propriétés paramagnétiques en le dotant du spin $S = 1/2$, du moment orbital $L = 3$ et du moment cinétique total $J = 5/2$. L'ion trivalent Pr^{3+} du praséodyme, une autre terre rare, a comme structure électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} \textcolor{red}{4f}^2 5s^2 5p^6$. Les deux électrons de la couche $4f$ sont à l'origine des propriétés paramagnétiques du praséodyme avec $S = 1$, $L = 5$ et $J = 4$.

Une fois S , L et J déterminés, le moment magnétique total de l'atome est égal à

$$\vec{m} = \frac{-e}{2m} \times g \times \vec{J} \quad \text{où} \quad g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (\text{III.32})$$

Immergé dans le champ magnétique $\vec{B}_{\text{ext}}$ aligné suivant l'axe Oz , l'atome possède une énergie magnétique qui est désormais quantifiée par le fait que $J_z = m_J \hbar$ et égale à

$$\mathcal{E}_{\text{dip}} = -\vec{m} \cdot \vec{B}_{\text{ext}} = \mu_B \times g \times B_{\text{ext}} \times m_J, \quad (\text{III.33})$$

où m_J est un entier ou demi-entier prenant les $2J + 1$ valeurs possibles allant de $-J$ à $+J$. La théorie de Langevin doit donc être modifiée.

(iii) La théorie de Léon Brillouin.

Léon Brillouin est un physicien franco-américain, essentiellement connu pour ses travaux en mécanique quantique et en physique du solide. Il a proposé la théorie quantique du paramagnétisme que nous allons étudier en prenant le cas simple d'un atome comme celui de sodium ou d'argent pour lequel $J = 1/2$ et $g = 2$. L'énergie magnétique d'un tel atome au sein du champ magnétique $\vec{B}_{\text{ext}} \equiv B_{\text{ext}} \vec{e}_z$ est donnée par la relation (III.33) avec m_J prenant les valeurs $+1/2$ et $-1/2$. L'application de la mécanique quantique à ce système à deux états conduit à la polarisation moyenne

$$\langle \vec{m} \rangle = \vec{m}_{\text{par}} = \mu_B \left\{ \mathcal{B}_{1/2}(a) = \frac{\sinh a}{\cosh a} \equiv \tanh a \right\} \vec{e}_z, \quad (\text{III.34})$$

où le paramètre $a = \mu_B B_{\text{ext}} / kT$. A haute température, le paramètre a est petit devant 1 et nous en déduisons la polarisabilité paramagnétique

$$\beta_{\text{par}} = \frac{\mu_B^2}{kT}, \quad (\text{III.35})$$

qui ne diffère de celle donnée par la théorie de Langevin que par une valeur trois fois plus élevée. Le cas simple d'un spin $J = 1/2$ se généralise au cas d'un moment cinétique J quelconque avec

$$\vec{m}_{\text{par}} = (g \mu_B J) \times \left\{ \mathcal{B}_J(a) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\frac{2J+1}{2J} a \right) - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{a}{2J} \right) \right\} \vec{e}_z, \quad (\text{III.36})$$

où $\coth a = 1/\tanh a$ et où le paramètre a est égal au rapport

$$a = \frac{g \mu_B J B_{\text{ext}}}{kT}. \quad (\text{III.37})$$

A haute température, la polarisabilité paramagnétique est alors donnée par

$$\beta_{\text{par}} = J(J+1) \frac{g^2 \mu_B^2}{3kT}. \quad (\text{III.38})$$

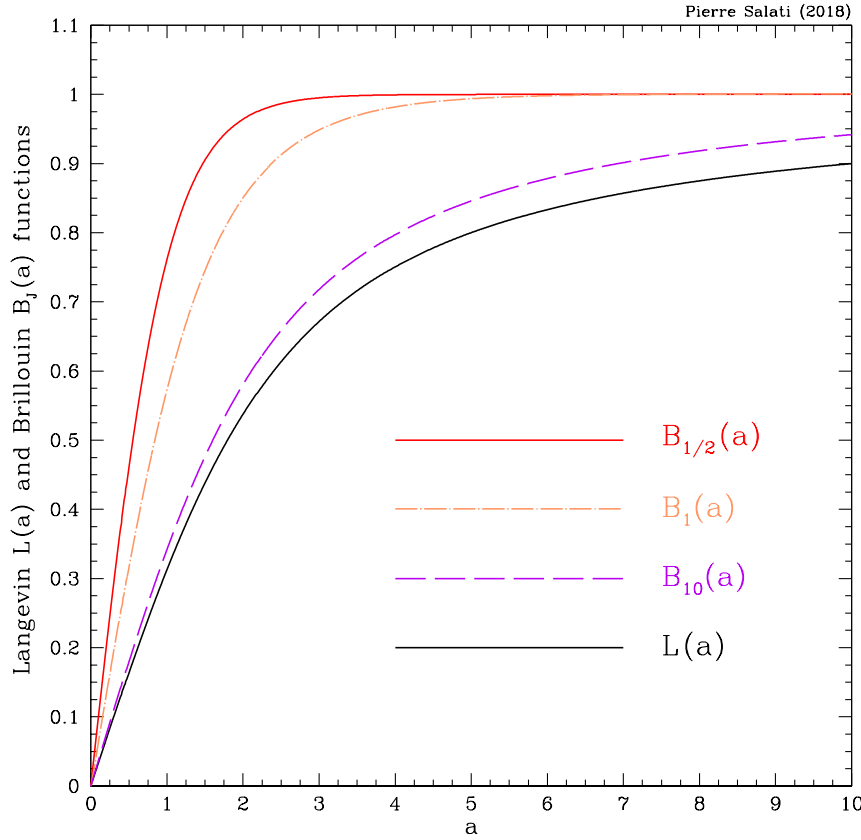


FIGURE III.4 – la fonction de Langevin $\mathcal{L}(a)$ est tracée en noir. Son évolution en fonction de a peut être comparée à celle des fonctions de Brillouin $\mathcal{B}_J(a)$ représentées ici pour les valeurs du moment cinétique total $J = 1/2$ (rouge), $J = 1$ (orange) et $J = 10$ (violet).

Pour $J = 1/2$ on retrouve bien le cas pédagogique étudié plus haut. Plus étonnant, quand J tend vers l'infini, la fonction de Brillouin $\mathcal{B}_\infty(a)$ tend vers la fonction de Langevin $\mathcal{L}(a)$.

(iv) Diamagnétisme ou paramagnétisme ?

Si tous les matériaux manifestent le diamagnétisme, les substances qui sont paramagnétiques peuvent être regroupées en 4 grandes catégories.

- Les atomes, les molécules et les défauts cristallins qui possèdent un nombre **impair** d'électrons ont un spin total qui ne peut être nul. Nous avons déjà vu l'exemple des atomes libres d'un gaz de sodium. La molécule NO tombe également dans cette classe.
- Les atomes et les ions qui possèdent une couche électronique interne partiellement remplie sont paramagnétiques à l'instar des éléments de transition et des ions qui ont la même structure électronique qu'eux, des terres rares et des actinides. Beaucoup de ces ions restent paramagnétiques une fois incorporés dans des solides.
- Quelques composés ont un nombre **pair** d'électrons mais sont tout de même parama-

gnétiques comme la molécule d'oxygène O_2 .

- Les électrons de conduction des métaux ont un spin susceptible de s'orienter dans un champ magnétique et contribuent ainsi au paramagnétisme de certains matériaux métalliques.

4) Champ engendré par une substance magnétique.

On étudiera le cas simple d'un solénoïde cylindrique d'axe Oz constitué de n spires par unité de longueur, parcourue chacune par le courant i . Celui-ci engendre le champ uniforme

$$\vec{B}_0 = \mu_0 n i \vec{e}_z \quad (\text{III.39})$$

à l'intérieur du solénoïde, dans la limite où les effets de bord sont négligeables. Le champ $\vec{B}_0$ est nul à l'extérieur. On place dans le solénoïde un barreau cylindrique d'une substance magnétique qui s'aimante sous l'effet de $\vec{B}_0$ et acquiert l'aimantation $\vec{M}$ parallèle à l'axe Oz . Cette aimantation $\vec{M}$ engendre elle-même le champ magnétique $\vec{B}_{\text{aim}}$ qui se superpose au champ $\vec{B}_0$ créé par le courant libre i .

4.1) Champ $\vec{B}_{\text{aim}}$ engendré à l'extérieur du barreau.

Nous montrerons qu'en un point Q suffisamment loin de la surface $\mathcal{S}$ du matériau magnétique, le potentiel vecteur se met sous la forme

$$\vec{A}(Q) = \frac{\mu_0}{4\pi} \iint_{\mathcal{S}} dS_P \left\{ \frac{\vec{M} \wedge \vec{n}}{r} \right\} + \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint_{\mathcal{D}} d\tau_P \left\{ \frac{\text{rot } \vec{M}}{r} \right\}, \quad (\text{III.40})$$

où r désigne la distance entre le point source P et le point externe Q . Pour dériver la relation précédente, il convient d'être à une distance supérieure à quelques nanomètres de la surface $\mathcal{S}$ du matériau magnétique afin que le champ créé en Q par les dipôles les plus proches soit bien décrit par l'approximation dipolaire valable à grande distance. Nous concluons de cette étude que le champ $\vec{B}_{\text{aim}}$ engendré par une substance magnétique en dehors du domaine $\mathcal{D}$ où elle s'étend est identique à celui créé par la distribution effective de courants d'aimantation volumique et surfacique

$$\vec{J}_{\text{aim}} = \text{rot } \vec{M} \quad \text{et} \quad \vec{J}_{\text{aim}}^s = \vec{M} \wedge \vec{n}. \quad (\text{III.41})$$

Dans le cas de notre barreau magnétique, l'aimantation $\vec{M}$ est uniforme et parallèle à Oz . Son rotationnel étant nul, les courants d'aimantation sont purement surfaciques. Le barreau se comporte vis à vis de l'extérieur comme un solénoïde autour duquel s'enroule une nappe de courant dont l'intensité est M .

4.2) Champ $\vec{B}_{\text{aim}}$ engendré à l'intérieur du barreau.

Il est impossible de calculer le vrai champ $\vec{B}_{\text{aim}}$ engendré par les dipôles magnétiques à

l'intérieur du matériau. Ce champ est extrêmement compliqué avec de fortes variations suivant que l'on est plus ou moins près d'un cortège électronique en rotation. Nous pouvons cependant le moyenner sur des volumes de l'ordre de quelques nanomètres cubes afin d'obtenir le champ moyen $\langle \vec{B}_{\text{aim}} \rangle$.

Une analyse intuitive de notre exemple pédagogique nous montrera alors que le champ moyen engendré par l'aimantation $\vec{M}$ au sein du barreau vaut

$$\langle \vec{B}_{\text{aim}} \rangle = \mu_0 \vec{M} . \quad (\text{III.42})$$

Une approche plus formelle est de définir comme dans le chapitre précédent la moyenne via la fonction d'échantillonnage $f(\vec{a})$. Pour le potentiel vecteur, nous aurons ainsi

$$\langle A(\vec{r}) \rangle = \iiint_{\mathcal{D}} d^3\vec{a} f(\vec{a}) \vec{A}(\vec{r} + \vec{a}) \quad \text{où} \quad 1 = \iiint_{\mathcal{D}} d^3\vec{a} f(\vec{a}) . \quad (\text{III.43})$$

La fonction f s'annule au-delà de la distance caractéristique a_0 sur laquelle la moyenne est prise. Nous savons désormais que moyenner le potentiel vecteur engendré par le courant $\vec{J} = q\vec{v}$, que l'on peut associer à la charge électrique q se déplaçant à la vitesse $\vec{v}$, revient à repousser cette source à la distance a_0 . Toute divergence du champ est alors supprimée. Si a_0 vaut quelques nanomètres, tous les courants se comportent comme s'ils étaient à grande distance et l'approximation dipolaire s'applique à nouveau. Le champ moyen $\langle \vec{B}_{\text{aim}} \rangle$ engendré en un point Q situé à l'intérieur du matériau magnétique est le même que celui créé par les courants d'aimantation (III.41).

4.3) Excitation magnétique $\vec{H}$.

Dans le chapitre précédent, nous avons établi que les équations de Maxwell dans un diélectrique se mettent sous la forme

$$\text{div} \vec{D} = \rho_{\text{free}} \quad \text{et} \quad \text{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{J}_{\text{free}} + \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} . \quad (\text{III.44})$$

En présence d'aimantation, la seconde équation se modifie en

$$\text{rot} \vec{B} = \mu_0 \left\{ \vec{J}_{\text{tot}} \equiv \vec{J}_{\text{free}} + \vec{J}_{\text{aim}} \right\} + \mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} , \quad (\text{III.45})$$

qui s'écrit encore

$$\text{rot} \left\{ \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \right\} = \vec{J}_{\text{free}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} . \quad (\text{III.46})$$

Nous voyons apparaître l'**excitation magnétique** $\vec{H}$ définie par

$$\vec{B} = \mu_0 \left\{ \vec{H} + \vec{M} \right\} , \quad (\text{III.47})$$

de sorte que les équations de Maxwell relatives aux sources libres ρ_{free} et $\vec{J}_{\text{free}}$ prennent la forme générale

$$\text{div} \vec{D} = \rho_{\text{free}} \quad \text{et} \quad \text{rot} \vec{H} = \vec{J}_{\text{free}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} . \quad (\text{III.48})$$

Dans le cas du barreau cylindrique de notre exemple, le champ magnétique moyen au sein du matériau est égal à

$$\vec{B} \equiv \vec{B}_{\text{macro}} = \vec{B}_0 + \langle \vec{B}_{\text{aim}} \rangle = \mu_0 \left\{ \left(\vec{H} \equiv n i \vec{e}_z \right) + \vec{M} \right\} . \quad (\text{III.49})$$

L'excitation magnétique $\vec{H} = \vec{B}_0/\mu_0$ est égale, à un facteur μ_0 près, au champ magnétique externe $\vec{B}_0$ qu'un opérateur engendre dans le solénoïde à l'aide du courant libre i .

5) Champ local et susceptibilité magnétique.

Un dipôle magnétique test $\vec{m}$ placé en O ressent le champ $\vec{B}_{\text{autre}}$ engendré par **tous les autres dipôles et courants**. Ce champ est simplement la différence entre le champ microscopique et celui engendré par le dipôle test lui-même de sorte que

$$\vec{B}_{\text{autre}} = \vec{B}_{\text{micro}} - \vec{B}_{\text{self}} . \quad (\text{III.50})$$

5.1) Champ local $\vec{B}_{\text{autre}}$ ressenti par un dipôle test.

Nous pouvons procéder comme dans l'étude précédente des diélectriques en distinguant **(i)** les dipôles proches de $\vec{m}$ situés par exemple à l'intérieur d'une sphère $\mathcal{S}$ de centre O dont le rayon est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, **(ii)** de ceux situés à l'extérieur de cette sphère. Ces derniers sont perçus comme s'ils étaient distribués de manière continue avec l'aimantation moyenne $\vec{M}$ et engendrent un champ $\vec{B}_{\text{out}}$ calculable dans le cadre de l'approximation dipolaire. Le champ ressenti par le dipôle test se met alors sous la forme

$$\vec{B}_{\text{autre}} = \vec{B}_{\text{in}} + \vec{B}_{\text{out}} . \quad (\text{III.51})$$

(i) Le champ $\vec{B}_{\text{in}}$ est la résultante des champs engendrés en O par les dipôles $\vec{m}_i$ situés dans la sphère $\mathcal{S}$. En admettant que l'on puisse utiliser l'approximation dipolaire aussi près du dipôle test, il vient

$$\vec{B}_{\text{in}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_i \frac{3(\vec{m}_i \cdot \vec{u}_i) \vec{u}_i - \vec{m}_i}{r_i^3} . \quad (\text{III.52})$$

Si les dipôles $\vec{m}_i$ sont distribués de manière symétrique par rapport à O , cette composante disparaît. Nous la prendrons nulle par la suite.

(ii) Le champ $\vec{B}_{\text{out}}$ est engendré par une distribution de dipôles magnétiques suffisamment loin de O pour être traités dans l'approximation dipolaire et pour se comporter comme

une gelée d'aimantation $\vec{M}$. Si cette gelée s'étendait dans tout le matériau magnétique, elle engendrerait le champ macroscopique $\vec{B}_{\text{macro}}$. Mais en vertu de la définition de $\vec{B}_{\text{out}}$, la sphère $\mathcal{S}$ est vide. Remplie d'une distribution d'aimantation $\vec{M}$, elle créerait pourtant le champ $\langle \vec{B}_{\text{in}} \rangle$ tel que

$$\langle \vec{B}_{\text{in}} \rangle + \vec{B}_{\text{out}} = \vec{B}_{\text{macro}} \equiv \vec{B} . \quad (\text{III.53})$$

Le champ $\vec{B}_{\text{out}}$ peut donc se concevoir comme le champ macroscopique $\vec{B}$ engendré par la distribution d'aimantation emplissant tout le matériau auquel il convient de retrancher le champ $\langle \vec{B}_{\text{in}} \rangle$ engendré en O par la sphère $\mathcal{S}$ remplie d'une distribution d'aimantation constante $\vec{M} = \vec{M}(O)$. Une telle sphère aimantée engendre en son intérieur le champ magnétique uniforme

$$\langle \vec{B}_{\text{in}} \rangle = \frac{2}{3} \mu_0 \vec{M} , \quad (\text{III.54})$$

de sorte que

$$\vec{B}_{\text{autre}} \simeq \vec{B}_{\text{out}} = \vec{B} - \frac{2}{3} \mu_0 \vec{M} . \quad (\text{III.55})$$

5.2) Susceptibilité magnétique χ_m .

On relie l'aimantation $\vec{M}$ à l'excitation magnétique $\vec{H}$, et non au champ magnétique $\vec{B}$, via la susceptibilité magnétique χ_m définie par

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} . \quad (\text{III.56})$$

Une substance magnétique contenant N dipôles par unité de volume prend alors l'aimantation

$$\vec{M} = N \vec{m} = N \beta \left\{ \vec{B}_{\text{autre}} = \left(\mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M} \right) - \frac{2}{3} \mu_0 \vec{M} \right\} . \quad (\text{III.57})$$

La susceptibilité magnétique χ_m est alors fonction de la densité N et de la polarisabilité magnétique β_m des dipôles via une relation analogue à celle obtenue par Clausius et Mossotti

$$\chi_m = \frac{N \mu_0 \beta_m}{1 - (N \mu_0 \beta_m / 3)} \simeq N \mu_0 \beta_m . \quad (\text{III.58})$$

En règle générale, le produit $N \mu_0 \beta_m$ est petit devant 1 si bien que la relation précédente se simplifie. Les susceptibilités diamagnétique et paramagnétique sont faibles, conduisant à une perméabilité magnétique relative du milieu $\mu_r = 1 + \chi_m$ voisine de l'unité.

(i) Diamagnétisme.

Nous pouvons reformuler la polarisabilité diamagnétique obtenue par exemple grâce à la relation (III.23) en l'écrivant

$$\beta_{\text{dia}} = -\frac{q^2}{6m} \left\{ R^2 \equiv \sum_i \overline{r_i^2} \right\} , \quad (\text{III.59})$$

TABLE III.2 – Susceptibilités molaires χ_A de quelques solides et liquides diamagnétiques en unité de 10^{-11} m^3 . Les valeurs sont négatives et caractérisent ainsi le diamagnétisme.

Bismuth solide	−352	Plomb	−28.9	Quartz	−40.2
Bismuth liquide	−13.2	Mercure	−42	H ₂ O solide	−15.9
C (diamant)	−7.4	Argent	−24.5	H ₂ O liquide	−16.2
Cuivre	−6.9	Antimoine solide	−124.4	Acétone	−42.3
Germanium	−96.5	Antimoine liquide	−3.1	Benzène	−68.9
Or	−35	Silicium	−4.9	Ethanol	−42.2
Iode I ₂	−111.5	Zinc	−14.3	CCl ₄	−83.7

afin de la mettre sous la forme

$$\mu_0 \beta_{\text{dia}} = - \left\{ \frac{4\pi}{3} R^3 \right\} \times \left\{ \frac{\mu_0 \epsilon_0}{m} = \frac{1}{m c^2} \right\} \times \left\{ \frac{q^2}{8\pi \epsilon_0 R} \sim \mathcal{I}_e \right\} . \quad (\text{III.60})$$

Le terme $\mathcal{I}_e$ peut s'interpréter comme l'énergie nécessaire pour arracher un électron de l'atome et l'ioniser. La polarisabilité diamagnétique est alors donnée par

$$\mu_0 \beta_{\text{dia}} = - \left\{ \frac{4\pi}{3} R^3 \right\} \times \left\{ \frac{\mathcal{I}_e}{m c^2} \right\} . \quad (\text{III.61})$$

La densité N des dipôles peut être convertie en un volume $4\pi a^3/3$ égal à N^{-1} de sorte que la distance moyenne entre chaque dipôle est de l'ordre de a . Avec cette notation, nous obtenons

$$\chi_m \simeq N \mu_0 \beta_{\text{dia}} = - \left\{ \frac{R^3}{a^3} \right\} \times \left\{ \frac{\mathcal{I}_e}{m c^2} \right\} . \quad (\text{III.62})$$

Pour des dipôles tassés les uns sur les autres au point que $a \sim R$, nous obtenons une susceptibilité diamagnétique de l'ordre de $\mathcal{I}_e/m c^2$. Ce rapport n'excède pas 5×10^{-5} même en prenant l'hélium dont l'énergie de première ionisation $\mathcal{I}_e = 24.6 \text{ eV}$ est la plus forte du tableau périodique, la masse m de l'électron valant 511 keV.

La susceptibilité molaire est définie pour une mole de substance magnétique de sorte que

$$\chi_A = \mathcal{N}_a \mu_0 \beta_{\text{dia}} = - \mathcal{N}_a \times \left\{ \frac{4\pi}{3} R^3 \right\} \times \left\{ \frac{\mathcal{I}_e}{m c^2} \right\} . \quad (\text{III.63})$$

Avec un rayon atomique $R \sim 1 \text{ \AA}$ et une énergie d'ionisation $\mathcal{I}_e \sim 10 \text{ eV}$, nous pouvons prédire une susceptibilité molaire χ_A de l'ordre de $-5 \times 10^{-11} \text{ m}^3$ à comparer aux valeurs données dans le tableau III.2.

TABLE III.3 – Susceptibilités magnétiques des alcalins et de quelques métaux paramagnétiques à l'état solide à une température de 20°C. Les susceptibilités volumiques χ_m sont sans unité alors que les susceptibilités molaires χ_A s'expriment en m^3 .

	$10^5 \chi_m$	$10^{11} \chi_A$		$10^5 \chi_m$	$10^{11} \chi_A$
Li	+1.36	+17.8	Al	+2.07	+20.7
Na	+0.848	+20.1	Ba	+0.677	+25.9
K	+0.567	+26.1	Ca	+1.95	+50.3
Rb	+0.383	+21.4	Mg	+1.18	+16.5
Cs	+0.506	+36	W	+7.70	+74.1

(ii) Paramagnétisme.

On peut recommencer l'analyse précédente avec la polarisabilité paramagnétique (III.38). Ne prenant en compte que le moment cinétique orbital et identifiant très grossièrement $J(J+1)\mu_B^2$ avec sa contrepartie classique égale à $(m \bar{v} R)^2$, on arrive à

$$\mu_0 \beta_{\text{par}} \sim \left\{ \frac{4\pi}{3} R^3 \right\} \times \left\{ \frac{\mathcal{I}_e}{m c^2} \right\} \times \left\{ \frac{\mathcal{I}_e}{kT} \right\}, \quad (\text{III.64})$$

à condition de définir l'énergie $\mathcal{I}_e$ par

$$\mathcal{I}_e \sim \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 R} \sim \frac{1}{2} m \bar{v}^2. \quad (\text{III.65})$$

Nous prévoyons deux conséquences. Tout d'abord la susceptibilité paramagnétique est très approximativement de l'ordre de

$$\chi_m = N \mu_0 \beta_{\text{par}} \sim \left\{ \frac{R^3}{a^3} \right\} \times \left\{ \frac{\mathcal{I}_e}{m c^2} \right\} \times \left\{ \frac{\mathcal{I}_e}{kT} \right\}. \quad (\text{III.66})$$

Le rapport R/a est toujours inférieur à 1. En prenant comme auparavant $\mathcal{I}_e \sim 10$ eV et une énergie thermique $kT \sim 0.026$ eV correspondant à une température de 300 K, nous trouvons que χ_m ne peut excéder 8×10^{-3} . Les valeurs du tableau III.3 sont bien plus faibles que notre estimation et suggèrent que $\mathcal{I}_e$ est plutôt de l'ordre de 1 eV. Nous concluons que le paramagnétisme est un phénomène de faible intensité à température ambiante. Nous retrouvons également la **loi de Curie** selon laquelle χ_m varie comme $1/T$. Pour que le paramagnétisme soit dans le régime non-linéaire où $N\mu_0\beta_m/3 \sim 1$, il faut des températures extrêmement faibles, de l'ordre du degré kelvin.

6) Aimants permanents et ferromagnétisme.

Notre théorie du magnétisme conduit donc à des valeurs de χ_m qui sont toujours très faibles devant 1, au moins à température ordinaire. Notre analyse est incapable de prévoir l'existence de matériaux fortement aimantés comme le fer à l'origine des aimants permanents. C'est grâce à ceux-ci que les Chinois inventèrent la boussole dès l'antiquité. Il existe en effet une troisième sorte de magnétisme appelé **ferromagnétisme** qui est un mécanisme de grande intensité et que pourtant nous n'avons pas prévu. Ce phénomène est d'origine quantique et implique une énergie d'origine électrique et non magnétique.

6.1) L'interaction d'échange de Heisenberg.

Commençons par analyser le cas simple de deux atomes dont les moments magnétiques proviennent du spin de leur électron périphérique. Ces atomes peuvent être des métaux alcalins par exemple. Plaçons les tous deux sur l'axe Ox à une distance $a \sim 2.3 \text{ \AA}$ || l'un de l'autre. Pour les besoins de la démonstration, les spins et les moments magnétiques associés de ces atomes sont alignés suivant l'axe Oz perpendiculaire à Ox . Le premier atome est doté du spin $\vec{S}_1$ et du moment magnétique $\vec{m}_1$. Il engendre au niveau du second atome le champ magnétique

$$\vec{B}_{1 \rightarrow 2} = \frac{\mu_0}{4\pi a^3} \{ 3(\vec{m}_1 \cdot \vec{e}_x) \vec{e}_x - \vec{m}_1 \} = -\frac{\mu_0}{4\pi a^3} \vec{m}_1, \quad (\text{III.67})$$

dont le sens est opposé à celui de $\vec{m}_1$. Le moment magnétique $\vec{m}_2$ du second atome s'oriente dans le champ créé par son partenaire de sorte que l'énergie magnétique d'interaction entre les deux moments magnétiques $\vec{m}_1$ et $\vec{m}_2$ est égale à

$$\mathcal{E}_{12} = -\vec{m}_2 \cdot \vec{B}_{1 \rightarrow 2} \equiv -\vec{m}_1 \cdot \vec{B}_{2 \rightarrow 1} = \frac{\mu_0}{4\pi a^3} \vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2. \quad (\text{III.68})$$

En utilisant la relation de Landé (III.30) et en exprimant les spins en unités de $\hbar$, il vient

$$\mathcal{E}_{12} = \frac{\mu_0}{4\pi a^3} \mu_B^2 g^2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \equiv +2\mathcal{J} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (\text{III.69})$$

où μ_B est le magnéton de Bohr et $g = 2$ le facteur de Landé relatif au spin. Deux remarques s'imposent. Tout d'abord les spins $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$ ont tendance à être **anti-alignés**, l'un pointant vers le haut alors que l'autre pointe vers le bas. Ensuite, l'énergie $\mathcal{J}$ de cette interaction entre spins voisins est de l'ordre de $9 \mu\text{eV}$ pour une distance $a \sim 2.3 \text{ \AA}$. A température ordinaire, l'énergie thermique $kT \sim 0.026 \text{ eV}$ est bien supérieure à $\mathcal{J}$. Toute corrélation dans l'alignement des moments magnétiques $\vec{m}_1$ et $\vec{m}_2$ est détruite par les fluctuations thermiques. Nous concluons que si l'énergie d'interaction $\mathcal{E}_{12}$ entre spins voisins est d'origine magnétique, ceux-ci ne s'alignent jamais et il ne peut y avoir création spontanée d'aimantation à grande échelle.

||. Cette valeur correspond à du fer **a** de densité 7.86 pour lequel nous trouvons une densité numérique N de 8.45×10^{28} atomes par m^3 , avec une distance moyenne entre atomes définie par la relation $a = N^{-1/3}$.

Or dans la nature, les matériaux ferromagnétiques présentent à température ambiante des régions appelées **domaines de Weiss** s'étendant chacune sur plusieurs dizaines de microns au sein desquelles une aimantation $\vec{M}$ **spontanée** se crée en l'absence de toute excitation $\vec{H} = \vec{B}_0/\mu_0$ externe. L'explication de ce phénomène réside dans l'existence d'une interaction entre spins voisins analogue à celle de la relation (III.69) mais avec cette fois un signe opposé

$$\mathcal{E}_{12} = -2 \mathcal{J} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2, \quad (\text{III.70})$$

de manière à ce que les spins s'alignent tous dans la même direction et avec une intensité incomparablement plus forte. La nature de cette **interaction d'échange** a été élucidée par **Werner Heisenberg**. Les matériaux magnétiques tels le fer, le nickel et le cobalt sont des métaux dits de **transition**. Leurs atomes ont leurs couches remplies à l'exception de la couche $3d$. La configuration électronique du fer dans son état fondamental par exemple est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Or les orbitales $3d$ s'étendent assez loin du noyau de sorte que lorsque ces métaux cristallisent à l'état solide, les orbitales $3d$ de l'atome A recouvrent partiellement celles de l'atome B immédiatement voisin.

Afin de bien comprendre l'importance de ce recouvrement et son rôle dans l'interaction d'échange (III.70), considérons le cas où un seul électron de l'atome A occupe l'orbitale $3d$ associée à la fonction d'onde $\psi_A(\vec{r})$. Il en va de même pour l'atome B avec son orbitale $3d$ de fonction d'onde $\psi_B(\vec{r})$. Dans le cadre de la mécanique quantique, la fonction d'onde globale qui décrit les positions $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ des deux électrons, chacun appartenant à l'un des deux atomes A ou B , doit être **symétrique** ou **antisymétrique** sous l'échange des vecteurs position $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$. Cette fonction d'onde est alors donnée par

$$\psi_{\epsilon}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \mathcal{C}_{\epsilon} \{ \psi_A(\vec{r}_1) \psi_B(\vec{r}_2) + \epsilon \psi_A(\vec{r}_2) \psi_B(\vec{r}_1) \}. \quad (\text{III.71})$$

L'état symétrique correspond à $\epsilon = +1$ alors que l'état antisymétrique est caractérisé par $\epsilon = -1$. La constante $\mathcal{C}_{\epsilon}$ permet de normaliser la fonction d'onde globale ψ_{ϵ} . Cette dernière décrit la probabilité de trouver un électron en $\vec{r}_1$ et l'autre en $\vec{r}_2$. Les deux électrons se repoussent électriquement puisqu'ils ont la même charge. L'énergie de répulsion associée peut être calculée grâce à l'intégrale de recouvrement

$$\mathcal{E}_{\epsilon} = \iiint d^3\vec{r}_1 \iiint d^3\vec{r}_2 \times |\psi_{\epsilon}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{||\vec{r}_1 - \vec{r}_2||}. \quad (\text{III.72})$$

La valeur de $\mathcal{E}_{\epsilon}$ dépend fortement du comportement de la fonction d'onde globale $\psi_{\epsilon}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ lorsque les positions des électrons $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ sont identiques. Le terme électrostatique en $1/||\vec{r}_1 - \vec{r}_2||$ diverge en effet dans cette configuration. Lorsque la fonction d'onde globale est antisymétrique, elle s'annule pour $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$, les électrons ne pouvant être au même endroit. La répulsion électrostatique est alors moins forte que dans le cas d'une fonction

d'onde globale symétrique. Cette analyse qualitative nous permet de conclure que l'énergie $\mathcal{E}_-$ du cas antisymétrique est **inférieure** à l'énergie $\mathcal{E}_+$ du cas symétrique.

Outre leurs positions, les électrons sont caractérisés par leurs spins $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$. Le spin global est $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$ si bien que l'interaction d'échange se met sous la forme

$$\mathcal{E}_{12} = -\mathcal{J} \left\{ \vec{S} \cdot \vec{S} - \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_1 - \vec{S}_2 \cdot \vec{S}_2 \right\} . \quad (\text{III.73})$$

En mécanique quantique, seul le carré du spin et sa projection sur un axe donné sont des observables. La relation précédente se traduit alors par

$$\mathcal{E}_{12}(S) = -\mathcal{J} \{ S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1) \} \equiv -\mathcal{J} \left\{ S(S+1) - \frac{3}{2} \right\} , \quad (\text{III.74})$$

puisque les spins S_1 et S_2 des électrons valent chacun 1/2 dans notre exemple. Comme pour les positions, les spins se combinent de manière **symétrique** ou **antisymétrique**. Dans le premier cas, le spin global S vaut 1 alors que dans le second, il vaut 0.

Le principe d'exclusion de Pauli stipule que la fonction d'onde globale décrivant l'état quantique des deux électrons en tenant compte à la fois de leurs positions et de leurs spins doit être antisymétrique, les électrons étant des fermions.

La mécanique quantique impose donc à la fonction d'onde $\psi_{\epsilon}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ relative aux positions $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ d'être symétrique si les spins se combinent de manière antisymétrique et vice-versa. Examinons chacune des configurations.

(i) Le spin global est nul. La configuration $S = 0$ est antisymétrique dans les spins et symétrique dans les positions ($\epsilon = +1$). L'énergie électrostatique de répulsion est $\mathcal{E}_+$.

(ii) Le spin global S est égal à 1. Cette configuration est symétrique vis-à-vis du spin et le principe d'exclusion de Pauli impose alors que la fonction d'onde globale relative aux positions doit être antisymétrique ($\epsilon = -1$). L'énergie associée est alors $\mathcal{E}_-$.

L'idée géniale proposée par **Heisenberg** en 1931 est d'identifier à une constante près l'énergie de répulsion électrostatique $\mathcal{E}_{\epsilon}$ avec l'énergie de couplage $\mathcal{E}_{12}(S)$. Non seulement la forme de la relation (III.70) est justifiée mais il est possible de comprendre désormais pourquoi l'énergie dite d'**échange** $\mathcal{J}$ est bien supérieure à celle obtenue au début de ce paragraphe. Nous obtenons en effet

$$\mathcal{E}_+ - \mathcal{E}_- \equiv \mathcal{E}_{12}(S=0) - \mathcal{E}_{12}(S=1) = 2\mathcal{J} > 0 . \quad (\text{III.75})$$

Les énergies $\mathcal{E}_+$ et $\mathcal{E}_-$ sont d'origine électrostatique et de l'ordre de quelques eV. Leur différence est cependant bien plus faible, conduisant à une énergie d'échange $\mathcal{J}$ d'environ 0.01 à 0.1 eV. Pour petite qu'elle puisse paraître, cette valeur est de 3 à 4 ordres de grandeur supérieure à l'estimation de 9 μeV trouvée précédemment lorsque nous avons supposé l'interaction $\mathcal{E}_{12}$ d'origine magnétique. Pour le fer, nous prendrons $\mathcal{J} = 11.9 \text{ meV}$.

6.2) La théorie du champ moléculaire de Weiss.

C'est en 1906 que **Pierre Ernest Weiss** propose sa théorie phénoménologique du **champ moléculaire** qui rend compte du ferromagnétisme sans toutefois l'expliquer. Revenons un instant au champ local $\vec{B}_{\text{autre}}$ ressenti par le dipôle magnétique test $\vec{m}_1$ de notre atome A . Nous avons montré précédemment avec la relation (III.57) que, sous certaines conditions de symétrie, il valait

$$\vec{B}_{\text{autre}} = \mu_0 \vec{H} + \frac{1}{3} \mu_0 \vec{M} . \quad (\text{III.76})$$

Pierre Ernest Weiss propose purement et simplement de remplacer le facteur $1/3$ précédant par un facteur phénoménologique λ beaucoup plus grand de sorte à expliquer l'intensité de l'interaction $\mathcal{E}_{12}$ entre dipôles voisins. Le champ local $\vec{B}_{\text{autre}}$, que **Weiss** appelle champ moléculaire, est alors donné par

$$\vec{B}_{\text{mol}} \equiv \vec{B}_{\text{autre}} = \mu_0 \vec{H} + \lambda \mu_0 \vec{M} . \quad (\text{III.77})$$

En l'absence de toute excitation magnétique $\vec{H} = \vec{B}_0/\mu_0$ externe, chaque atome ressent le champ moléculaire $\vec{B}_{\text{mol}} = \lambda \mu_0 \vec{M}$ lorsque le matériau ferromagnétique est le siège d'une aimantation $\vec{M}$.

(i) Ordre de grandeur du facteur λ .

Le moment dipolaire $\vec{m}_1$ d'un atome test A s'oriente dans le champ moléculaire $\vec{B}_{\text{mol}}$ engendré par tous les autres dipôles. Son énergie magnétique vaut

$$\mathcal{E}_{\text{dip}}(\vec{m}_1) = -\vec{m}_1 \cdot \vec{B}_{\text{mol}} = -\lambda \mu_0 \vec{m}_1 \cdot \left\{ \vec{M} = N \langle \vec{m} \rangle \right\} . \quad (\text{III.78})$$

Lorsque l'aimantation $\vec{M}$ est à saturation, tous les dipôles sont alignés dans la même direction et le moment moyen $\langle \vec{m} \rangle$ est égale à $\vec{m}_2$, valeur commune à tous les atomes. Le moment magnétique $\vec{m}_1$ de l'atome A s'oriente sous l'effet de l'énergie $\mathcal{E}_{\text{dip}}(\vec{m}_1)$ et tend à s'aligner sur l'aimantation $\vec{M}$. Ce processus est engendré physiquement par les interactions d'échange $\mathcal{E}_{12}$ entre A et **ses plus proches voisins, au nombre de p** . Nous pouvons dès lors relier $\mathcal{E}_{\text{dip}}(\vec{m}_1)$ à $\mathcal{E}_{12}$ via

$$\mathcal{E}_{\text{dip}}(\vec{m}_1) = p \times \mathcal{E}_{12} , \quad (\text{III.79})$$

où l'énergie d'interaction $\mathcal{E}_{12}$ entre le spin de l'atome A et celui d'un des ses plus proches voisins a été défini dans le paragraphe précédent. En remplaçant dans la relation (III.78) $\langle \vec{m} \rangle$ par $\vec{m}_2$, en utilisant la relation de Landé (III.30) et en exprimant les spins en unités de $\hbar$, il vient

$$\left\{ \mathcal{E}_{\text{dip}}(\vec{m}_1) = -\lambda \mu_0 N \mu_B^2 g^2 \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right\} \equiv p \times \left\{ \mathcal{E}_{12} = -2 \mathcal{J} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \right\} . \quad (\text{III.80})$$

Nous pouvons dès lors relier le paramètre phénoménologique λ de **Weiss** à l'énergie d'échange $\mathcal{J}$ de la théorie de **Heisenberg**. En identifiant la densité N avec l'inverse $1/a^3$ du volume moyen occupé par un atome, nous trouvons

$$p \times 2 \mathcal{J} \equiv \lambda \mu_0 N \mu_B^2 g^2 = \{4 \pi \lambda\} \times \frac{\mu_0}{4 \pi a^3} \mu_B^2 g^2 . \quad (\text{III.81})$$

Lorsque nous avons supposé que l'énergie $\mathcal{E}_{12}$ provenait d'une interaction magnétique entre les moments dipolaires $\vec{m}_1$ et $\vec{m}_2$, nous avons dérivé la relation (III.69) avec une valeur de $\mathcal{J}$ de l'ordre de $9 \mu\text{eV}$ pour une distance interatomique a de $2.3 \text{ \AA}$. Les observations indiquent une valeur incommensurablement plus forte de l'ordre de 0.01 à 0.1 eV . Pour le fer par exemple, $\mathcal{J}$ vaut 11.9 meV . Avec $p = 6$ plus proches voisins**, nous pouvons reproduire une telle valeur en prenant un paramètre de **Weiss** λ égal à 630 .

(ii) Aimantation spontanée.

En l'absence de champ magnétique externe $\vec{B}_0$, les dipôles magnétiques $\vec{m}$ des atomes d'un matériau ferromagnétique s'orientent dans le champ moléculaire $\vec{B}_{\text{mol}} = \lambda \mu_0 \vec{M}$ et possèdent l'énergie $\mathcal{E}_{\text{dip}}(\vec{m}) = -\vec{m} \cdot \vec{B}_{\text{mol}}$.

La thermodynamique statistique s'applique alors à chacun de ces dipôles. Nous pouvons utiliser les résultats discutés dans la section 3.2 précédente en identifiant le champ externe $\vec{B}_{\text{ext}}$ avec le champ moléculaire $\vec{B}_{\text{mol}}$ de **Weiss**. Ce dernier ne connaissait pas l'existence de la quantification des moments cinétiques au moment où il a proposé son explication du ferromagnétisme – nous sommes en 1906 bien avant l'expérience de **Stern** et **Gerlach** de 1922. C'est pourquoi il a appliqué la théorie de **Langevin** afin d'établir que l'aimantation M vérifie l'équation

$$M = N \langle m \rangle = N m \left\{ \mathcal{L}(x) = \frac{\cosh x}{\sinh x} - \frac{1}{x} \right\} \quad \text{où} \quad x = \frac{m B_{\text{mol}}}{k T} \equiv \frac{\lambda \mu_0 m}{k T} M . \quad (\text{III.82})$$

Cette égalité est satisfaite par l'aimantation quelle que soit sa direction.

En réalité, les moments cinétiques sont quantifiés et il convient d'utiliser la théorie de **Brillouin**, avec des résultats similaires à ceux que **Weiss** a dérivés. Considérons le cas pédagogique d'un atome dont le spin S vaut $1/2$, et dont le moment magnétique suivant un axe Oz quelconque prend les valeurs $\pm \mu_B$. En remplaçant la fonction de Langevin $\mathcal{L}$ par la fonction de Brillouin $\mathcal{B}_{1/2}$, il vient

$$M = N \langle m \rangle = N \mu_B \left\{ \mathcal{B}_{1/2}(x) = \frac{\sinh x}{\cosh x} \equiv \tanh x \right\} \quad \text{où} \quad x = \frac{\lambda \mu_0 \mu_B}{k T} M . \quad (\text{III.83})$$

. Le réseau cristallin du fer est plus compliqué qu'un simple réseau cubique. Le fer **a (g) cristallise suivant un réseau cubique centré (cubique à faces centrées). Nous nous contenterons cependant ici de cette estimation.

L'aimantation, que nous supposons dirigée suivant Oz , est maximale lorsque tous les atomes ont leurs moments magnétiques alignés et égaux à $+\mu_B$. L'aimantation est alors à **saturation** et vaut $M_S = N\mu_B$. Le rapport entre l'aimantation M et sa valeur à saturation M_S est appelé **paramètre d'ordre** et sera noté ici $u = M/M_S$. Il vérifie l'équation

$$u \equiv \frac{M}{M_S} \equiv \frac{M}{N\mu_B} = \mathcal{B}_{1/2} \left\{ x = \frac{\lambda N \mu_0 \mu_B^2}{kT} \times u \right\}. \quad (\text{III.84})$$

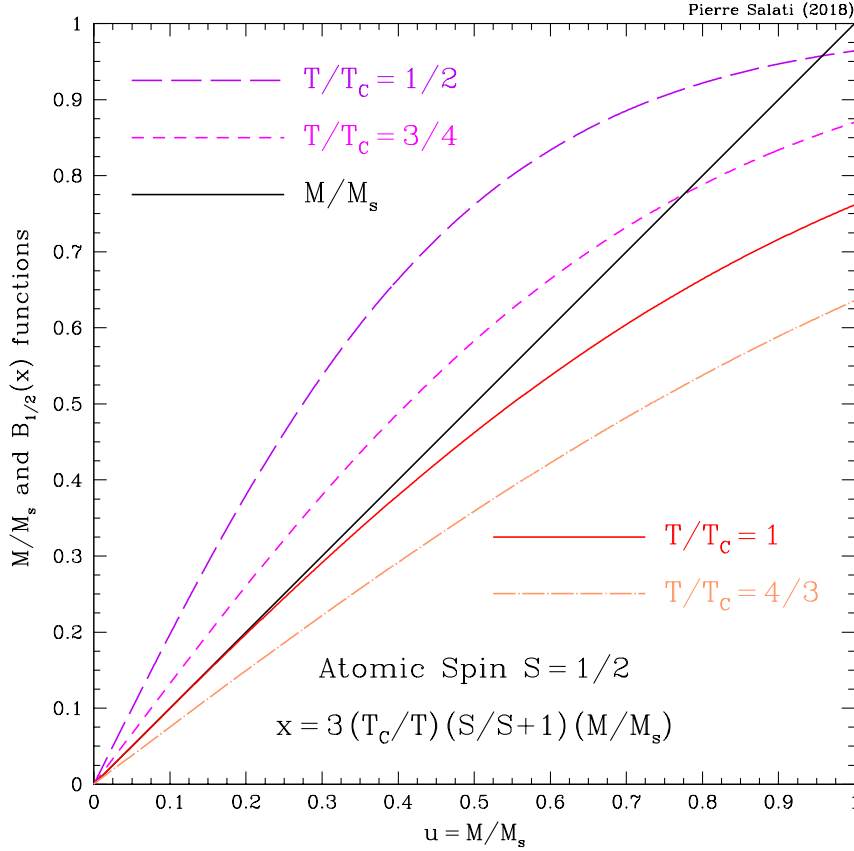


FIGURE III.5 – La fonction de Brillouin $\mathcal{B}_{1/2}(x)$ est tracée en fonction du paramètre d'ordre $u = M/M_S$ pour plusieurs valeurs de la température. Lorsque T est supérieure à la valeur critique T_C , la seule solution de l'équation (III.84) est $u = 0$. Dans le cas contraire, une seconde solution apparaît, indiquant ainsi la présence d'une aimantation spontanée non nulle.

La relation précédente se met sous la forme très simple

$$u = \mathcal{B}_{1/2} \left\{ \frac{T_C}{T} \times u \right\} \equiv \tanh \left\{ \frac{T_C}{T} \times u \right\}, \quad (\text{III.85})$$

à condition de définir la **température critique** T_C via

$$kT_C = \lambda N \mu_0 \mu_B^2 \equiv \lambda N \mu_0 \times \frac{\mu_B^2 g^2 S(S+1)}{3}. \quad (\text{III.86})$$

Dans notre exemple, le spin $S = 1/2$ et le facteur de **Landé** g vaut 2.

La figure III.5 illustre le comportement des fonctions $f(u) = u$ et $g(u) = \tanh\{(T_C/T)u\}$. La seconde fonction croît de 0 à 1 lorsque son argument augmente de 0 à $+\infty$. Sa pente à l'origine vaut T_C/T et ne fait que décroître. Si cette pente est inférieure à 1, les fonctions $f(u)$ et $g(u)$ ne sont égales qu'en $u = 0$. Dans le cas inverse, pour $g'(0) > 1$ et donc pour une température T inférieure à T_C , les fonctions $f(u)$ et $g(u)$ se croisent aussi en $u \neq 0$. Le matériau ferromagnétique est alors le siège d'une aimantation spontanée M non nulle. Cette configuration est favorisée par rapport au cas $u = 0$ dans la mesure où l'alignement des dipôles abaisse l'énergie magnétique $\mathcal{E}_{\text{dip}}$.

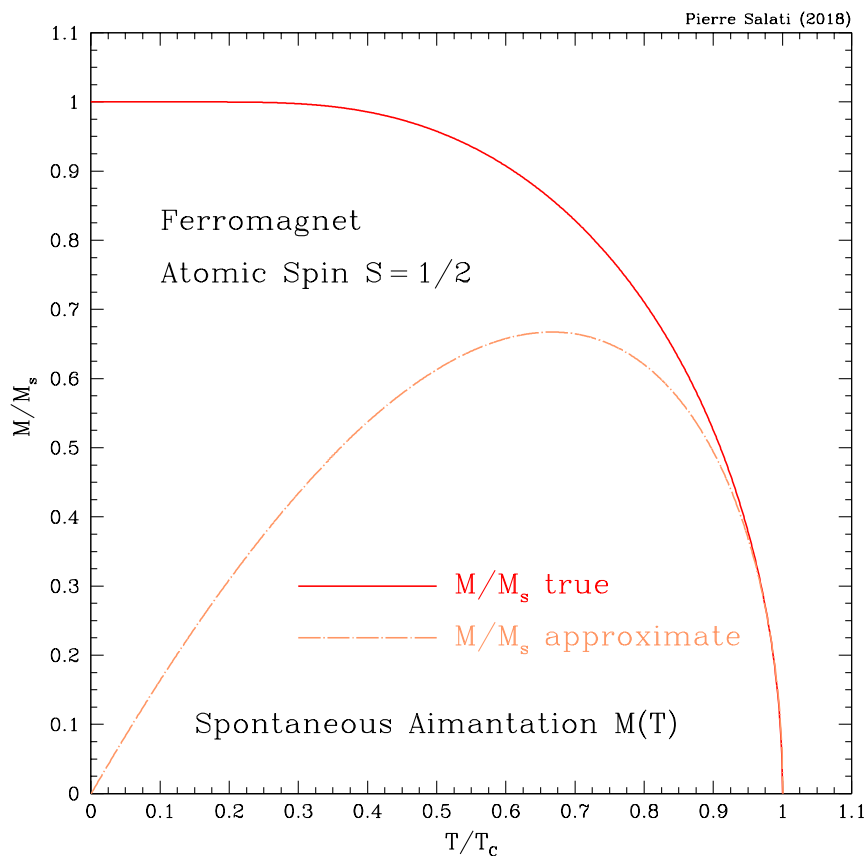


FIGURE III.6 – L'aimantation spontanée M est tracée en fonction de la température T . Elle n'apparaît qu'en dessous de la température critique T_C . Dans cet exemple, le spin $S = 1/2$ si bien que l'aimantation à saturation est $M_S = N\mu_B$, avec N la densité des atomes. La courbe rouge correspond à la solution exacte de l'équation (III.84). La solution approchée présentée en orange reproduit correctement le comportement de l'aimantation M près de la température critique T_C .

L'aimantation spontanée M dépend de la température. Au-dessus de T_C , le matériau n'est plus ferromagnétique mais devient paramagnétique comme nous le verrons bientôt.

Au-dessous de cette température seuil, le ferromagnétisme se manifeste et une aimantation spontanée M apparaît avec d'autant plus d'intensité que le rapport T/T_C est petit. Le comportement de M avec T est présenté dans la figure III.6 en rouge. Près de la température critique T_C , l'aimantation est petite si bien qu'il est possible de dériver une approximation simple pour la loi $M(T)$ en développant la fonction $g(u)$ autour de 0. Puisque $\tanh(x) \simeq x - x^3/3$ lorsque x est petit, il vient

$$\{f(u) \equiv u\} = \left\{ g(u) \simeq \frac{T_C}{T} u - \frac{1}{3} \frac{T_C^3}{T^3} u^3 \right\} . \quad (\text{III.87})$$

L'aimantation spontanée est alors donnée par

$$\frac{M}{M_S} = u \simeq \sqrt{3} \frac{T}{T_C} \sqrt{1 - T/T_C} . \quad (\text{III.88})$$

Cette relation approchée correspond à la courbe orange de la figure III.6.

(iii) Cas d'un spin S quelconque.

Les relations précédentes peuvent être transposées au cas où les atomes possèdent le spin S quelconque. Prenons l'exemple du fer dont la configuration est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Un atome de fer isolé a un spin $S = 2$, un moment orbital $L = 2$ et un moment cinétique total $J = 4$. Mais à l'état solide, le fer est cristallisé et ses atomes mettent en commun les électrons des couches $3d$ et $4s$ dont une partie devient libre et peuple la bande de conduction. Le reste occupe des états quantiques de valence qui correspondent à des orbitales localisées et liantes responsables de la cohésion du cristal. Sur ces orbitales, le moment cinétique L des électrons est gelé et vaut 0. Seul demeure le magnétisme de spin. La mesure de l'aimantation de saturation $M_S \equiv N \mu_B g S$ permet de déterminer le spin de chaque atome. Pour le fer, la valeur observée de $M_S = 1.7 \times 10^6 \text{ A m}^{-1}$ se traduit par $S \simeq 1$.

En adaptant la discussion précédente au cas d'un spin S quelconque et en utilisant la relation (III.36) donnant le moment dipolaire moyen en ce cas, il est aisé de dériver l'aimantation spontanée M et de montrer qu'elle vérifie

$$u \equiv \frac{M}{M_S} \equiv \frac{M}{N \mu_B g S} = \mathcal{B}_S \left\{ x = \frac{3 S}{S+1} \frac{T_C}{T} u \right\} \quad \text{où} \quad x = \frac{g \mu_B S}{k T} B_{\text{mol}} . \quad (\text{III.89})$$

La température critique est alors donnée par

$$3 k T_C = \lambda \mu_0 N \mu_B^2 g^2 S(S+1) . \quad (\text{III.90})$$

En utilisant la relation (III.81), nous pouvons même la relier à l'énergie d'échange $\mathcal{J}$ avec

$$3 k T_C = p \times 2 \mathcal{J} \times S(S+1) . \quad (\text{III.91})$$

Pour le fer, avec $\mathcal{J} = 11.9$ meV, $p = 6$ et $S \simeq 1$, nous dérivons une température critique T_C égale à 1104 K, pas très loin de la valeur mesurée de 1043 K. C'est bien l'intensité très forte de $\mathcal{J}$ qui est responsable du ferromagnétisme jusqu'à des températures aussi élevées.

La courbe donnant M en fonction de T a la même forme que dans notre cas pédagogique. Une approximation similaire peut être dérivée quand l'aimantation est faible et la température proche du seuil critique T_C . En ce cas, le développement de la fonction de Brillouin se met sous la forme

$$\mathcal{B}_S(x) \simeq \left\{ \frac{S+1}{3S} \right\} x - (2S^2 + 2S + 1) \left\{ \frac{S+1}{S^3} \right\} \frac{x^3}{90}, \quad (\text{III.92})$$

et conduit à la formule approchée

$$\frac{M}{M_S} = u \simeq \sqrt{\frac{10}{3}} \left\{ \frac{S+1}{\sqrt{2S^2 + 2S + 1}} \right\} \frac{T}{T_C} \sqrt{1 - T/T_C}. \quad (\text{III.93})$$

(iv) Comportement paramagnétique au-dessus de T_C .

Le fer, le cobalt et le nickel sont ferromagnétiques jusqu'à une température critique au-dessus de laquelle ces éléments deviennent paramagnétiques. Nous avons un exemple de **transition de phase** entre les états ferromagnétique et paramagnétique, à l'instar de celle qui se produit quand l'eau passe de l'état solide à l'état liquide.

Plaçons nous au-dessus de T_C et calculons l'aimantation $\vec{M}$ lorsque nous soumettons le matériau à une excitation magnétique $\vec{H}$. Nous pouvons disposer par exemple un barreau dans un solénoïde possédant n spires par unité de longueur parcourues par l'intensité i . En ce cas, l'excitation magnétique engendrée par le courant libre i vaut $H = ni$ et le champ local ressenti par chaque dipôle atomique est donné par la relation (III.77). L'excitation H apparaît dans le champ local si bien que l'aimantation vérifie désormais l'égalité

$$u \equiv \frac{M}{M_S} \equiv \frac{M}{N \mu_B g S} = \mathcal{B}_S\{x\} \quad \text{avec} \quad x = \frac{g \mu_B S}{k T} \{B_{\text{mol}} = \mu_0 (H + \lambda M)\}. \quad (\text{III.94})$$

En développant la fonction de Brillouin autour de $x = 0$, nous trouvons une relation linéaire très simple entre l'aimantation $\vec{M}$ et l'excitation $\vec{H}$ sous la forme

$$\vec{M} = \frac{1}{\lambda} \left\{ \frac{T_C}{T - T_C} \right\} \times \vec{H}, \quad (\text{III.95})$$

qui permet de dériver la susceptibilité magnétique

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{\lambda}{T_C} (T - T_C). \quad (\text{III.96})$$

Nous retrouvons la **loi de Curie** observée pour les matériaux paramagnétiques.

Problème

Approche statistique et champs moyens

Dans ce problème, nous étudierons la relation existant à l'intérieur d'un matériau entre les champs électriques et magnétiques macroscopiques et les densités de polarisation $\vec{P}$ et d'aimantation $\vec{M}$.

Considérons tout d'abord un matériau diélectrique. Le véritable champ électrique microscopique $\vec{e} \equiv \vec{E}_{\text{micro}}$ qui règne au sein de la matière varie énormément sur des distances de l'ordre de quelques Angströms (Å) en suivant la distribution de charge microscopique qui est également d'une épouvantable complexité. Il est hors de question de suivre les variations du champ $\vec{e}$ le long de chaque molécule constituant notre diélectrique. C'est pourquoi le champ électrique microscopique $\vec{e}$ est moyenné au sein du matériau sur des distances allant d'une trentaine à quelques centaines d'Angströms afin d'obtenir le champ macroscopique

$$\vec{E} \equiv \vec{E}_{\text{macro}} = \langle \vec{E}_{\text{micro}} \rangle \equiv \langle \vec{e} \rangle . \quad (\text{Pb.1})$$

C'est cette procédure de nivellement que nous allons étudier maintenant

1) Considérons tout d'abord une fonction générique $a(\vec{r}, t)$ du point d'espace $\vec{r}$ et du temps t . Ce peut être par exemple une des coordonnées cartésiennes de $\vec{e}$. Afin d'en calculer la moyenne, nous allons définir la fonction **de nivellement** $f(\vec{r})$. De façon à moyenner de manière isotrope sans introduire de biais, la fonction f ne dépend en fait que du module r du vecteur position $\vec{r}$ joignant par exemple le point O au point M . Cette fonction s'annule à l'infini et son intégrale sur tout l'espace doit donner l'unité

$$1 = \int d^3\vec{r} f(\vec{r}) . \quad (\text{Pb.2})$$

On peut imaginer, par exemple, une fonction constante dans la sphère de rayon R centrée en O . A l'intérieur, sa valeur est égale à l'inverse du volume $4\pi R^3/3$ alors qu'à l'extérieur, la fonction s'annule. Moyenner le champ microscopique a autour du point $\vec{x}$ à l'instant t revient alors à calculer l'intégrale

$$A(\vec{x}, t) = \langle a \rangle = \int d^3\vec{r} f(\vec{r}) a(\vec{x} + \vec{r}, t) , \quad (\text{Pb.3})$$

et à définir le champ moyen $A(\vec{x}, t)$.

1.1) Montrer tout d'abord que la dérivée temporelle de la moyenne est égale à la moyenne de la dérivée temporelle

$$\frac{\partial A(\vec{x}, t)}{\partial t} = \frac{\partial \langle a \rangle}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial a(\vec{x}, t)}{\partial t} \right\rangle. \quad (\text{Pb.4})$$

1.2) Montrer ensuite que le gradient de la moyenne est égal à la moyenne du gradient, et donc que pour le champ a il vient

$$\vec{\nabla} A(\vec{x}, t) = \vec{\nabla} \langle a \rangle = \left\langle \vec{\nabla} a(\vec{x}, t) \right\rangle. \quad (\text{Pb.5})$$

On démontrera tout d'abord que si les vecteurs $\vec{x}$ et $\vec{r}$ pointent respectivement de O à M et de M à P , alors

$$\vec{\nabla}_M a(\vec{x} + \vec{r}, t) \equiv \vec{\nabla}_P a(\vec{x} + \vec{r}, t). \quad (\text{Pb.6})$$

1.3) En déduire que la divergence du champ macroscopique $\vec{E}$ s'obtient en moyennant la divergence du champ microscopique $\vec{e}$

$$\text{div} \vec{E} = \vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{x}, t) = \vec{\nabla} \cdot \langle \vec{e} \rangle = \left\langle \vec{\nabla} \cdot \vec{e}(\vec{x}, t) \right\rangle = \langle \text{div} \vec{e} \rangle. \quad (\text{Pb.7})$$

2) La répartition des charges au sein de notre diélectrique est épouvantablement complexe. Nous pouvons toutefois raisonnablement la décrire par une constellation $\mathcal{C}$ de charges ponctuelles q_i situées aux points $\vec{x}_i$. Après nivellement par la fonction $f(\vec{r})$, calculer la contribution de chaque charge q_i à la densité volumique moyenne de charge au point $\vec{x}$. En déduire alors que celle-ci est donnée par la somme sur toutes les charges

$$\rho_{\text{macro}}(\vec{x}) = \langle \rho_{\text{micro}} \rangle = \sum_{i \in \mathcal{C}} q_i f(\vec{x}_i - \vec{x}) \equiv \sum_{i \in \mathcal{C}} q_i f(\vec{x} - \vec{x}_i). \quad (\text{Pb.8})$$

Dans la mesure où f est une fonction isotrope, nous avons identifié dans l'expression précédente $f(\vec{x}_i - \vec{x})$ avec $f(\vec{x} - \vec{x}_i)$.

3) Un diélectrique peut être décomposé à l'échelle microscopique en un ensemble $\mathcal{P}$ de groupements $\mathcal{N}$ de particules (atomes, molécules, associations d'ions) chacun de charge totale nulle. Chaque groupement $\mathcal{N}$ est repéré dans l'espace par la position $\vec{x}_N$ d'un point caractéristique P_N (centre de masse par exemple), et l'on désigne par $\vec{x}_{Nk}$ les positions relatives par rapport à P_N des particules de charges q_{Nk} qui le composent. La charge q_{Nk} étant située au point P_{Nk} en $\vec{x}_N + \vec{x}_{Nk}$, montrer que la densité macroscopique de charge s'écrit

$$\rho_{\text{macro}}(\vec{x}) = \sum_{\mathcal{N} \in \mathcal{P}} \left\{ \sum_{k \in \mathcal{N}} q_{Nk} f(\vec{x} - \vec{x}_N - \vec{x}_{Nk}) \right\}. \quad (\text{Pb.9})$$

Développer la fonction de nivellement autour des sites $\vec{x}_N$ afin d'obtenir

$$f(\vec{x} - \vec{x}_N - \vec{x}_{Nk}) \simeq f(\vec{x} - \vec{x}_N) - \left\{ \vec{x}_{Nk} \cdot \vec{\nabla}_M f(\vec{x} - \vec{x}_N) \right\}. \quad (\text{Pb.10})$$

Le vecteur $\vec{\nabla}_M$ dérive par rapport aux coordonnées du vecteur $\vec{x}$ qui repère la position du point M où l'on prend la moyenne de la densité de charge. En déduire que

$$\rho_{\text{macro}}(\vec{x}) = \sum_{N \in \mathcal{P}} \left\{ \sum_{k \in \mathcal{N}} q_{Nk} \right\} f(\vec{x} - \vec{x}_N) - \sum_{N \in \mathcal{P}} \left\{ \sum_{k \in \mathcal{N}} q_{Nk} \vec{x}_{Nk} \right\} \cdot \vec{\nabla}_M f(\vec{x} - \vec{x}_N). \quad (\text{Pb.11})$$

Les groupements atomiques, moléculaires ou ioniques $\mathcal{N}$ sont neutres. Simplifier l'expression précédente et montrer que la densité macroscopique de charge électrique s'exprime maintenant comme une somme sur les moments dipolaires $\vec{p}_N$ des groupements $\mathcal{N}$

$$\rho_{\text{macro}}(\vec{x}) = - \sum_{N \in \mathcal{P}} \vec{p}_N \cdot \vec{\nabla}_M f(\vec{x} - \vec{x}_N). \quad (\text{Pb.12})$$

Indice : que vaut le terme rouge de l'expression (Pb.11) en fonction du moment dipolaire $\vec{p}_N$ du groupement $\mathcal{N}$?

4) La distribution des charges ponctuelles q_{Nk} peut dès lors être remplacée par la distribution des moments dipolaires $\vec{p}_N$ situés aux points P_N repérés par les vecteurs $\vec{x}_N$. La polarisation volumique $\vec{P}$ étant une grandeur macroscopique, montrer qu'elle peut être définie comme la somme

$$\vec{P}(\vec{x}) = \sum_{N \in \mathcal{P}} \vec{p}_N f(\vec{x} - \vec{x}_N). \quad (\text{Pb.13})$$

5) En déduire que la densité macroscopique des charges situées dans le diélectrique vaut

$$\rho_{\text{macro}}(\vec{x}) = - \vec{\nabla}_M \cdot \vec{P}(\vec{x}) \equiv - \text{div} \vec{P}, \quad (\text{Pb.14})$$

et que, de manière générale, le champ macroscopique $\vec{E}$ obéit à la loi de Gauss

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho_{\text{free}}}{\epsilon_0} - \frac{\text{div} \vec{P}}{\epsilon_0}, \quad (\text{Pb.15})$$

où ρ_{free} désigne la densité des charges libres situées à l'extérieur du diélectrique et qu'un opérateur est susceptible de manipuler.

6) On considère maintenant un matériau magnétique. Montrer que le champ magnétique **macroscopique** $\vec{B}$ est relié à la densité **macroscopique** de courant $\vec{J}_{\text{macro}}$ par

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{B} = \text{rot} \vec{B} = \mu_0 \vec{J}_{\text{macro}} \quad \text{où} \quad \vec{B} \equiv \vec{B}_{\text{macro}} = \langle \vec{B}_{\text{micro}} \rangle. \quad (\text{Pb.16})$$

7) Comme pour les diélectriques, notre échantillon magnétique peut se décomposer en entités atomiques, moléculaires ou ioniques $\mathcal{N}$, chacune étant repérée dans l'espace par la position $\vec{x}_N$ d'un point caractéristique P_N . Le groupement $\mathcal{N}$ comprend les charges q_{Nk} animées des vitesses $\vec{v}_{Nk}$ et décrivant le cas échéant des mouvements périodiques de rotation. La position de la charge q_{Nk} par rapport au point P_N est repérée par le vecteur $\vec{x}_{Nk}$, dont la dérivée par rapport au temps n'est autre que la vitesse $\vec{v}_{Nk} \equiv \dot{\vec{x}}_{Nk}$.

Montrer que la densité macroscopique de courant est donnée par

$$\vec{J}_{\text{macro}}(\vec{x}) = \sum_{\mathcal{N} \in \mathcal{P}} \left\{ \sum_{k \in \mathcal{N}} q_{Nk} \vec{v}_{Nk} f(\vec{x} - \vec{x}_N - \vec{x}_{Nk}) \right\}. \quad (\text{Pb.17})$$

En déduire que

$$\begin{aligned} \vec{J}_{\text{macro}}(\vec{x}) &= \sum_{\mathcal{N} \in \mathcal{P}} \left\{ \sum_{k \in \mathcal{N}} q_{Nk} \vec{v}_{Nk} \right\} f(\vec{x} - \vec{x}_N) \\ &\quad - \sum_{\mathcal{N} \in \mathcal{P}} \left\{ \sum_{k \in \mathcal{N}} q_{Nk} \vec{v}_{Nk} \left(\vec{x}_{Nk} \cdot \vec{\nabla}_M f(\vec{x} - \vec{x}_N) \right) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{Pb.18})$$

8) On s'intéresse ici au premier terme de l'expression précédente. On commencera par établir que le moment dipolaire électrique de chaque groupement $\mathcal{N}$ est toujours défini par la relation

$$\vec{p}_N(t) \equiv \left\{ \sum_{k \in \mathcal{N}} q_{Nk} \vec{x}_{Nk}(t) \right\}, \quad (\text{Pb.19})$$

et qu'il dépend désormais du temps. En effet, les charges q_{Nk} étant animées des vitesses $\vec{v}_{Nk}$, elles se déplacent et leurs positions $\vec{x}_{Nk}$ sont fonction du temps. En déduire que

$$\frac{d\vec{p}_N}{dt} \equiv \dot{\vec{p}}_N = \left\{ \sum_{k \in \mathcal{N}} q_{Nk} \vec{v}_{Nk}(t) \right\}. \quad (\text{Pb.20})$$

Montrer que la polarisation volumique moyenne $\vec{P}$, définie plus haut par la relation (Pb.13), est encore donnée en régime variable par

$$\vec{P}(\vec{x}, t) = \sum_{\mathcal{N} \in \mathcal{P}} \dot{\vec{p}}_N(t) f(\vec{x} - \vec{x}_N). \quad (\text{Pb.21})$$

En déduire que

$$\sum_{\mathcal{N} \in \mathcal{P}} \left\{ \sum_{k \in \mathcal{N}} q_{Nk} \vec{v}_{Nk} \right\} f(\vec{x} - \vec{x}_N) = \sum_{\mathcal{N} \in \mathcal{P}} \frac{d\vec{p}_N}{dt} f(\vec{x} - \vec{x}_N) \equiv \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}. \quad (\text{Pb.22})$$

Nous venons de démontrer que le premier terme de l'expression (Pb.18) n'est autre que la dérivée partielle $\partial \vec{P} / \partial t$ par rapport au temps de la polarisation volumique moyenne $\vec{P}$. C'est pourquoi cette contribution est appelée **courant de polarisation**.

9) En régime statique ou en l'absence de polarisation macroscopique $\vec{P}$, la dérivée partielle précédente $\partial\vec{P}/\partial t$ est nulle ainsi que le courant de polarisation.

Remarque

Le déplacement des charges q_{Nk} au sein de l'atome ou de la molécule $\mathcal{N}$ peut être si rapide que le moment dipolaire associé $\vec{p}_N$ apparaît nul en moyenne. Tout dépend bien sûr de l'échelle de temps des phénomènes auxquels on s'intéresse. Une molécule de chlorure d'hydrogène HCl par exemple possède un moment dipolaire électrique permanent parce que le barycentre du cortège électronique est décalé par rapport à celui des charges positives. Remarquons toutefois que, dans ce raisonnement, les électrons apparaissent sous la forme d'un nuage chargé négativement et que leur mouvement a été implicitement moyenné dans le temps. Notre vision de la molécule HCl aurait été radicalement différente si l'échelle de temps caractéristique avait été de l'ordre de 10^{-15} s, soit la période de rotation des électrons autour des noyaux d'hydrogène et de chlore. La molécule serait alors apparue comme une constellation de charges ponctuelles dotée d'un moment dipolaire électrique $\vec{p}_N$ variant de manière périodique puisque synchronisé sur les électrons. Nous concluons que même si les valeurs instantanées de la polarisation $\vec{P}$ et de sa dérivée temporelle $\partial\vec{P}/\partial t$ ne sont pas nulles, leurs moyennes temporelles peuvent l'être lorsqu'elles sont prises sur une échelle de temps caractérisant des phénomènes relativement plus lents.

Nous nous intéressons désormais au second terme de l'expression (Pb.18). Il décrit les propriétés **magnétiques** de la substance étudiée. Nous supposons que chacune des charges q_{Nk} décrit un mouvement périodique de rotation au sein du groupement $\mathcal{N}$, à l'instar des électrons du cortège électronique d'un atome.

Considérons pendant un instant une charge ponctuelle q animée d'un tel mouvement et décrivant la trajectoire Γ pendant la période T . Montrer que le moment dipolaire **magnétique** élémentaire associé à la rotation de la charge q s'écrit

$$\vec{m} = I\vec{S} \quad \text{où} \quad I = \frac{q}{T} \quad \text{et} \quad \vec{S} = \frac{1}{2} \oint_{\Gamma} \vec{r} \wedge d\vec{r}. \quad (\text{Pb.23})$$

En déduire que le moment magnétique $\vec{m}$ est relié au produit vectoriel $(\vec{r} \wedge q\vec{v})/2$ moyenné sur une période de rotation

$$\vec{m} = \frac{1}{2T} \oint_{\Gamma} (\vec{r} \wedge q\vec{v}) dt \equiv \frac{1}{2} \overline{\vec{r} \wedge q\vec{v}}. \quad (\text{Pb.24})$$

Montrer que le mouvement étant périodique, la moyenne temporelle de $q\vec{v}$ est nulle

$$\overline{q\vec{v}} = \frac{q}{T} \oint_{\Gamma} \vec{v}(t) dt = \frac{q}{T} \oint_{\Gamma} d\vec{r} \equiv \vec{0}. \quad (\text{Pb.25})$$

Etablir finalement que

$$\overline{q\vec{v}(\vec{r} \cdot \vec{u})} = \frac{1}{T} \oint_{\Gamma} q\vec{v}(\vec{r} \cdot \vec{u}) dt = \frac{1}{T} \oint_{\Gamma} q(\vec{r} \cdot \vec{u}) d\vec{r} \equiv \vec{m} \wedge \vec{u}, \quad (\text{Pb.26})$$

où $\vec{u}$ est un vecteur quelconque.

10) Le second terme de la relation (Pb.18) doit être compris comme une moyenne temporelle sur les mouvements orbitaux des charges q_{Nk} . Montrer que le moment dipolaire **magnétique** associé au groupement atomique ou moléculaire $\mathcal{N}$ est défini par la moyenne temporelle

$$\vec{m}_N = \frac{1}{2} \sum_{k \in \mathcal{N}} \overline{(\vec{x}_{Nk} \wedge q_{Nk} \vec{v}_{Nk})}. \quad (\text{Pb.27})$$

En déduire que le courant macroscopique correspondant se met sous la forme

$$\vec{J}_{\text{macro}}(\vec{x}) = - \sum_{N \in \mathcal{P}} \vec{m}_N \wedge \vec{\nabla}_M f(\vec{x} - \vec{x}_N) = \vec{\nabla}_M \wedge \sum_{N \in \mathcal{P}} \vec{m}_N f(\vec{x} - \vec{x}_N). \quad (\text{Pb.28})$$

11) Ce courant fait donc intervenir une population de dipôles magnétiques. Chaque atome ou molécule $\mathcal{N}$ est ainsi doté du moment magnétique $\vec{m}_N$ situé au point P_N repéré par le vecteur $\vec{x}_N$. Montrer que l'on peut définir l'aimantation volumique moyenne $\vec{M}$ par la somme

$$\vec{M}(\vec{x}) \equiv \sum_{N \in \mathcal{P}} \vec{m}_N f(\vec{x} - \vec{x}_N), \quad (\text{Pb.29})$$

si bien que le courant macroscopique associé au second terme de la relation (Pb.18) est relié à l'aimantation moyenne via

$$\vec{J}_{\text{macro}}(\vec{x}) = \vec{\nabla}_M \wedge \vec{M}(\vec{x}) \equiv \text{rot } \vec{M}. \quad (\text{Pb.30})$$

Ce courant est appelé **courant d'aimantation** et sera noté $\vec{J}_{\text{aim}}$ par la suite.

12) En prenant en compte à la fois les courants de polarisation et d'aimantation, montrer que le champ magnétique macroscopique vérifie l'équation de **Maxwell**

$$\text{rot } \vec{B} = \mu_0 \left\{ \vec{J}_{\text{free}} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \text{rot } \vec{M} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right\}. \quad (\text{Pb.31})$$

Cette relation est générale et s'applique même en régime variable.