

CHAPITRE VIII

MAGNÉTISME ATOMIQUE

I - MAGNÉTISME CLASSIQUE - EFFETS GIROMAGNÉTIQUES

1) Moment magnétique orbital de l'électron

Ce chapitre a pour but de faire le lien entre la notion de moment cinétique des atomes et les propriétés magnétiques associées. Nous verrons que par suite de la quantification du moment cinétique mentionnée lors de chapitres précédents, il existe aussi des effets quantiques au niveau des propriétés magnétiques de ces atomes.

Considérons le mouvement orbital de l'électron de l'atome de Bohr. À ce mouvement est associé un moment cinétique :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge m \vec{v}$$

On peut aussi considérer qu'au mouvement circulaire de l'électron est associée une boucle de courant. Classiquement, à une telle boucle de courant est associé un **moment magnétique** \vec{M} donné par $\vec{M} = i \vec{S}$ où \vec{S} est le vecteur surface associé à la boucle, de direction perpendiculaire au plan du circuit (son sens est fixé par la règle du "tire-bouchon") et de module égal à la surface du circuit. On peut aussi écrire, la boucle de courant correspondant à une charge $q = -e$ décrivant un mouvement circulaire uniforme à la vitesse v sur une orbite de rayon r :

$$i = \frac{-e}{T}, \quad T = \frac{2\pi r}{v} \Rightarrow i = -\frac{ev}{2\pi r}, \text{ soit : } iS = -\frac{ev}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = -\frac{1}{2} e v r$$

Compte tenu des conventions sur le signe (et le sens) de \vec{M} , on peut écrire :

$$\vec{M} = \frac{1}{2} q \vec{r} \wedge \vec{v} = -\frac{e}{2} \vec{r} \wedge \vec{v}$$

$$\text{Mais : } \vec{L} = m(\vec{r} \wedge \vec{v}) \Rightarrow \vec{r} \wedge \vec{v} = \frac{\vec{L}}{m}, \text{ d'où } \vec{M} = -\frac{e}{2m} \vec{L}$$

que l'on écrit habituellement

$$\boxed{\vec{M} = \gamma \vec{L}}$$

où γ est le **rapport gyromagnétique** qui vaut ici :

$$\boxed{\gamma_0 = -\frac{e}{2m}}$$

On notera que \vec{M} et \vec{L} sont de directions opposées.

Dans le cas de l'atome de Bohr, où $L = n \hbar$, on doit donc avoir

$$M = \gamma n \hbar = n \left(-\frac{e\hbar}{2m} \right) = -n\mu_B$$

La quantité $\boxed{\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}}$ s'appelle le "magnéton de Bohr".

2) Action d'un champ magnétique uniforme

a) Effets d'alignement

Pour les atomes à Z électrons, le moment magnétique total résulte de l'addition des moments magnétiques de l'ensemble des électrons. Cette somme peut être nulle, mais pour un atome comme l'atome d'hydrogène, ou des atomes équivalents comme les alcalins, on s'attend dans le cadre du modèle d'atome de Bohr à l'existence d'un **moment magnétique permanent**. *A priori*, les moments magnétiques des atomes individuels doivent être orientés au hasard dans un échantillon macroscopique, et le moment magnétique total nul.

En présence d'un champ magnétique externe \vec{B} , il existe une énergie d'interaction entre le champ et le moment magnétique donnée par :

$$W = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -M_z B$$

(en convenant que le vecteur \vec{B} est porté par l'axe Oz).

D'après la loi de Boltzmann, à l'équilibre thermodynamique, le nombre d'atomes orientés suivant une direction déterminée est proportionnel à :

$$e^{-W/kT} = e^{(M_z B/kT)}$$

et les atomes dont la composante M_z est de même signe que B sont donc plus nombreux : il en résulte un **alignement global** des moments magnétiques, soit une **aimantation** globale du milieu dirigée dans le sens de \vec{B} .

Les corps qui présentent ce comportement sont dits **paramagnétiques**. Lorsque le champ magnétique est supprimé, les atomes retrouvent progressivement une orientation aléatoire, et l'aimantation disparaît. Le nouvel équilibre n'est pas obtenu instantanément : la diminution de l'aimantation suit une loi exponentielle caractéristique des phénomènes aléatoires, comme pour la radioactivité. On appelle phénomène de relaxation cette évolution progressive, et **temps de relaxation** la durée de vie moyenne correspondante.

Remarque : La structure cristalline particulière de certains corps fait que l'aimantation ne disparaît pas lorsque le champ magnétique est supprimé : ce sont les corps **ferromagnétiques**.

b) Précession de Larmor

Le champ magnétique uniforme envisagé a aussi un deuxième effet. Sur chaque électron est appliquée la force de Laplace $q\vec{v} \wedge \vec{B}$. On peut montrer que dans le cas qui nous intéresse, seuls sont mesurables les effets moyens au cours du temps. Ils se manifestent par des forces moyennes dont la résultante est nulle (si le champ est uniforme à l'échelle atomique) mais dont le moment résultant, non nul, est donné par :

$$\vec{\Gamma} = \vec{M} \wedge \vec{B}$$

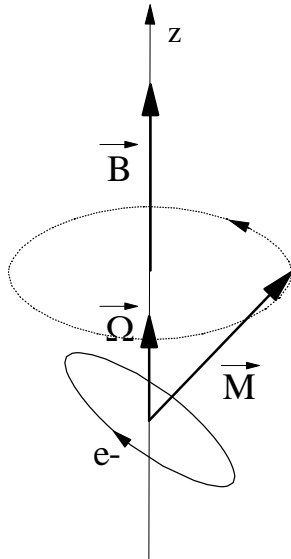
Le théorème du moment cinétique implique :

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\Gamma} = \vec{M} \wedge \vec{B} = \gamma \vec{L} \wedge \vec{B}$$

ou

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \frac{d\vec{L}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}$$

La dérivée de \vec{M} est perpendiculaire à \vec{M} et \vec{B} : le module de \vec{M} ne varie pas $\left(\frac{d}{dt} |\vec{M}|^2 = 2\vec{M} \frac{d\vec{M}}{dt} = 0 \right)$, mais sa direction varie : son extrémité se déplace perpendiculairement à \vec{B} et \vec{M} . Il s'agit là d'un problème analogue à celui du gyroscope.



L'extrémité du vecteur \vec{M} décrit un cercle d'axe Oz. Ce mouvement de rotation peut être caractérisé par un vecteur rotation $\vec{\Omega}_L$ colinéaire à \vec{B} , et donné par

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{\Omega}_L \wedge \vec{M} = \gamma \vec{M} \wedge \vec{B}$$

soit

$$\vec{\Omega}_L = -\gamma \vec{B}$$

Dans le cas de l'atome de Bohr, on a

$$\vec{\Omega}_L = -\gamma_0 \vec{B} = \frac{e\vec{B}}{2m}$$

Ω_L est appelé vitesse de rotation de Larmor, et caractérise le mouvement de rotation de \vec{M} , appelé **précession de Larmor**.

On peut aussi introduire la **fréquence de Larmor**, $\nu_L = \frac{\Omega_L}{2\pi} = \frac{eB}{4\pi m}$

On appelle trièdre de Larmor le trièdre tournant d'axe $Oz' = Oz$ et dont les axes Ox' et Oy' tournent dans le plan Ox, Oy à la vitesse angulaire Ω_L . On peut déduire de ce qui précède le théorème de Larmor :

"Le mouvement dans le trièdre de Larmor après établissement du champ magnétique \vec{B} est identique au mouvement existant normalement dans le repère du laboratoire en l'absence de champ magnétique".

c) Diamagnétisme

Le mouvement de rotation du trièdre de Larmor peut aussi se caractériser par une vitesse d'entraînement donnée par :

$$\vec{v}_e = \vec{\Omega}_L \wedge \vec{r}$$

Si le moment magnétique (et le moment cinétique) de l'électron ne sont pas modifiés dans le référentiel de Larmor, ils le sont cependant dans le référentiel du laboratoire. On peut calculer cette modification comme suit :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge m\vec{v}, \quad \vec{v} = \vec{v}_0 + \vec{v}_e$$

(vitesse dans le trièdre + vitesse d'entraînement)

$$\Rightarrow \Delta \vec{L} = \Delta(m\vec{r} \wedge \vec{v}) = m\vec{r} \wedge \vec{v}_e \quad \Rightarrow \Delta \vec{M} = -\frac{e}{2m} \Delta \vec{L} = -\frac{e}{2m} m\vec{r} \wedge \vec{v}_e = -\frac{e}{2} \vec{r} \wedge (\vec{\Omega}_L \wedge \vec{r})$$

Si on note \vec{r}_\perp la composante de \vec{r} dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation $\vec{\Omega}_L$, on a :

$$\vec{\Omega}_L \wedge \vec{r} = \vec{\Omega}_L \wedge \vec{r}_\perp \quad \Rightarrow \vec{r} \wedge (\vec{\Omega}_L \wedge \vec{r}) = (\vec{r} \cdot \vec{r}_\perp) \vec{\Omega}_L - (\vec{r} \cdot \vec{\Omega}_L) \vec{r}_\perp = r_\perp^2 \vec{\Omega}_L - (\vec{r} \cdot \vec{\Omega}_L) \vec{r}_\perp$$

La valeur moyenne au cours du temps de \vec{r}_\perp est nulle, et on a :

$$\langle \vec{r} \wedge (\vec{\Omega}_L \wedge \vec{r}) \rangle = \langle r_\perp^2 \vec{\Omega}_L \rangle \quad \Rightarrow \langle \Delta \vec{M} \rangle = -\frac{e}{2} \langle r_\perp^2 \rangle \vec{\Omega}_L = -\frac{e}{2} \langle r_\perp^2 \rangle \times \frac{e}{2m} \vec{B}$$

$$\boxed{\langle \Delta \vec{M} \rangle = -\frac{e^2}{4m} \langle r_\perp^2 \rangle \vec{B}}$$

Le mouvement de rotation de Larmor crée un moment magnétique opposé au champ magnétique appliqué.

Lorsque les atomes possèdent un moment magnétique permanent ($\vec{L} \neq 0$), cet effet est faible devant l'effet d'alignement des moments, et le milieu acquiert un moment magnétique de même sens que \vec{B} . Dans de nombreux cas, cependant, le moment cinétique (et le moment magnétique) **total** des atomes (c'est à dire sommé sur tous les électrons) est nul : on observe alors le seul effet de création d'un moment magnétique de sens opposé à \vec{B} . Les milieux qui acquièrent ainsi une aimantation induite de sens opposé à celui de \vec{B} sont appelés **diamagnétiques**.

d) Théorie "classique" de l'effet Zeeman

Compte tenu de ce qui précède, nous pouvons commenter un autre effet, qui a été observé par Zeeman dès 1896. Sous l'effet du champ magnétique, les fréquences de rotation électroniques sont modifiées. Considérons en effet un électron tournant dans le sens trigonométrique autour de \vec{B} avec la vitesse angulaire ω . La rotation de Larmor s'ajoute à sa rotation normale, et la fréquence de rotation globale devient $\omega + \Omega_L$.

S'il tourne dans le sens inverse, sa rotation devient $\omega - \Omega_L$.

Enfin, si l'électron oscille suivant l'axe Oz, le champ magnétique n'a aucun effet moyen.

En théorie classique du rayonnement, on peut décomposer le mouvement de l'électron en mouvements d'oscillation de l'électron suivant les axes Ox, Oy et Oz. Ces mouvements d'oscillation sont responsables de l'émission

d'ondes E.M. de fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$.

En présence du champ magnétique, les fréquences changent :

$$\left. \begin{array}{l} \text{axe Ox} \\ \text{axe Oy} \end{array} \right\} : \nu \rightarrow \nu \pm \frac{\Omega_L}{2\pi} \quad (\text{suivant le sens de B})$$

$$\text{axe Oz} : \nu \rightarrow \nu \quad (\text{pas de changement})$$

On prévoit donc qu'en présence du champ magnétique, les atomes étant orientés au hasard, leurs raies d'émission doivent se décomposer en trois raies de fréquences distinctes appelées composantes Zeeman : une raie de fréquence inchangée, une raie à la fréquence $\nu + \Delta\nu$, et une autre à la fréquence $\nu - \Delta\nu$ avec :

$$\Delta\nu = \frac{\Omega_L}{2\pi} = \frac{e}{4\pi m} B$$

C'est effectivement ce que l'on observe, au moins dans certains cas, correspondant à ce que l'on appelle l'effet Zeeman "normal" (cas des alcalins, par exemple).

Dans de nombreux cas, cependant, les raies spectrales se décomposent de façon différente : on observe en général davantage de composantes, et les écarts, bien que symétriques, ne sont pas égaux entre eux. Cet effet Zeeman anormal ne sera interprété que dans le cadre de la mécanique quantique : il s'agira d'un de ses succès les plus essentiels.

Remarque : On peut aussi prévoir en détail les effets portant sur la **polarisation** des ondes émises, suivant que l'observation se fait dans un sens longitudinal ou transverse par rapport à \vec{B} .

3) Mesures directes des effets gyromagnétiques : Expériences de Einstein et de Haas ; effet Barnett

A cause de la relation de proportionnalité $\vec{M} = \gamma \vec{L}$, tout effet d'orientation des moments magnétiques (conduisant à un moment magnétique total non nul) doit correspondre aussi à l'apparition d'un moment cinétique total, somme des moments cinétiques atomiques, également non nul. Cependant, la règle de conservation du moment cinétique total s'appliquant lorsque le moment total des forces exercées est nul, l'apparition d'un moment cinétique "électronique" non nul doit s'accompagner de l'apparition, au niveau du solide, d'un moment cinétique de sens opposé.

Soit donc un barreau de matière paramagnétique ou ferro-magnétique. A partir de la relation $\vec{M} = \gamma \vec{L}$, Einstein a prévu la possibilité de deux types d'effets, qui ont été effectivement observés :

- si **on aimante** brusquement le barreau, la variation de son moment magnétique $\Delta \vec{M}$ **doit provoquer** une rotation du barreau : ce phénomène de **rotation par aimantation** a été étudié par Einstein et de Haas (1915)

- si au contraire on met en rotation le barreau ($\rightarrow \Delta \vec{L}$) celui-ci acquiert une aimantation $\Delta \vec{M}$: cet effet a été observé par Barnett (1914).

Les conclusions tirées de ces deux types d'expériences sont très semblables :

- confirmation de l'existence d'un effet gyromagnétique ($\vec{M} = \gamma \vec{L}$)
- confirmation du signe négatif de γ
- **observation d'un rapport γ de valeur double de la valeur normalement attendue** :

$$\vec{M} = 2 \gamma_0 \vec{L} \quad (\text{avec } \gamma_0 = \frac{e}{2m})$$

On dit qu'il y a **anomalie gyromagnétique**.

Cette anomalie peut s'expliquer par l'existence d'un moment de rotation propre de l'électron (spin de l'électron). L'existence de ce spin électronique permet par ailleurs d'expliquer l'effet Zeeman "anormal", ainsi que les mesures de Stern et Gerlach dont nous allons parler dans un instant. Notons dès à présent que le rapport gyromagnétique pour l'électron est "anormal", c'est à dire que le rapport entre le moment cinétique propre de l'électron (spin \vec{s}) et le moment magnétique associé est donné par : $\vec{M}_s = 2\gamma_0 \vec{s}$ ($\gamma_0 = \frac{e}{2m}$), alors que le rapport gyromagnétique pour le moment cinétique orbital est "normal" ($\vec{M} = \gamma_0 \vec{L}$). On dit aussi que le **facteur de Landé** de l'électron est égal à 2.

On a pu mesurer directement le moment magnétique intrinsèque de l'électron qui a été trouvé égal à un magnéton de Bohr. D'où $M_s = 2\gamma_0 s = 2 \frac{e}{2m} s = \frac{e\hbar}{2m}$ ($= \mu_B$) $\Rightarrow s = \frac{\hbar}{2}$

\Rightarrow **possibilité de nombres quantiques demi-entiers**

II - QUANTIFICATION DU MOMENT MAGNETIQUE :
EXPERIENCE DE STERN ET GERLACH

1) Principe de l'expérience. Effet d'un champ magnétique inhomogène

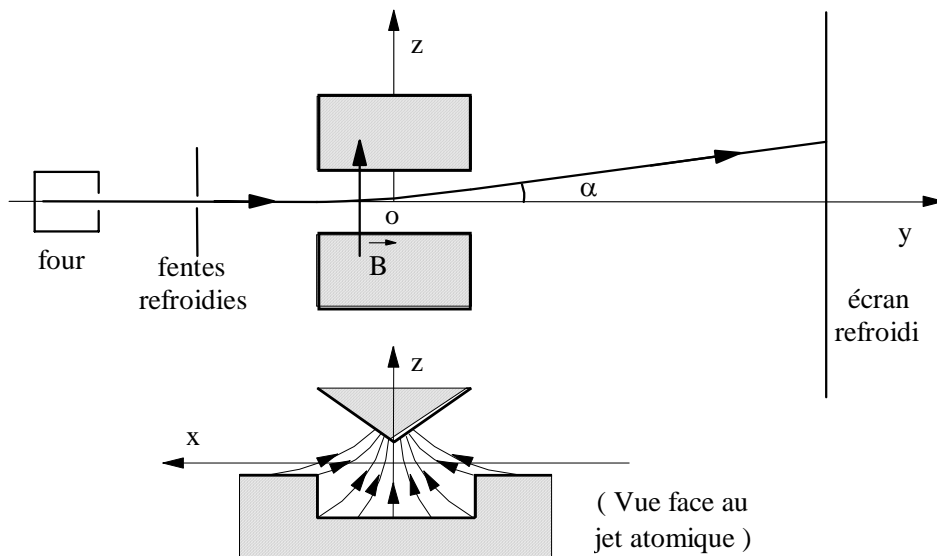
Nous avons vu qu'un champ magnétique uniforme (ou homogène) produisait deux types d'effets sur les moments magnétiques atomiques :

- un effet d'orientation global ; cet effet n'existe qu'au travers des interactions entre atomes voisins conduisant à l'équilibre thermique.

- une précession de Larmor des moments magnétiques autour de la direction du champ : la composante M_z de \vec{M} dans la direction du champ reste inchangée, et les composantes M_x et M_y oscillent à très grande fréquence, si bien que leur valeur moyenne au cours du temps est nulle.

En présence d'un champ inhomogène, c'est à dire dont la dérivée $\frac{\partial \vec{B}}{\partial z}$ (par exemple) est non nulle, s'exerce une force supplémentaire de résultante non nulle donnée par $F_z = \vec{M} \frac{\partial \vec{B}}{\partial z}$

Cette force peut être utilisée pour effectuer une mesure directe de la composante de \vec{M} dans la direction où le gradient de \vec{B} est non nul. Ce type de mesure n'était pas possible avec les champs uniformes considérés précédemment : les seules mesures possibles portaient sur le **rapport** gyromagnétique entre le moment magnétique et le moment cinétique. Stern et Gerlach se sont servis de la force exercée par un champ inhomogène pour réaliser en 1921 les premières mesures directes des moments magnétiques atomiques. Leurs mesures ont fourni la preuve de la quantification spatiale du moment magnétique (et donc du moment cinétique).



L'expérience consiste à étudier la déviation d'un jet atomique (se propageant suivant l'axe Ox) par un champ magnétique dont la composante suivant un axe Oz est fortement inhomogène. L'expérience originale fut réalisée avec des atomes neutres paramagnétiques d'argent. D'autres expériences ont été réalisées ensuite avec d'autres atomes, en particulier les alcalins.

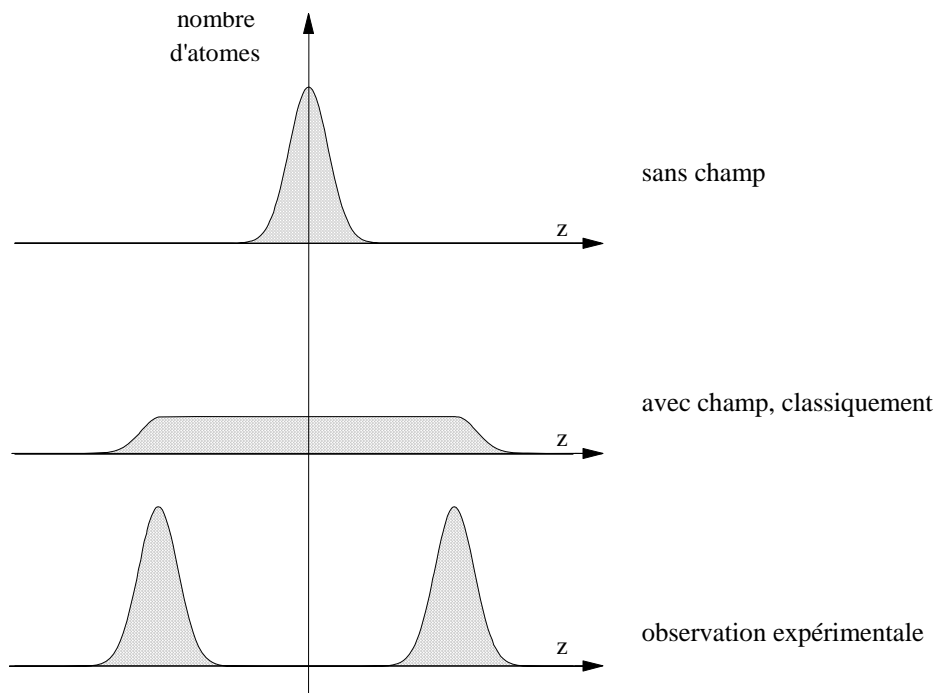
Par construction, $\frac{\partial B_z}{\partial y} = 0$ et $\frac{\partial B_z}{\partial x}$ est symétrique par rapport au plan yOz et vaut 0 dans ce plan \rightarrow la force

exercée est en moyenne parallèle à Oz et vaut

$$F_z = M_z \frac{\partial B_z}{\partial z}$$

2) Résultat prévu et résultat obtenu

A cause de la taille finie des fentes et de la dispersion des vitesses au départ, même en l'absence de force, les atomes forment sur l'écran une tache de taille finie. Par ailleurs, les atomes quittant le four ont leurs moments magnétiques orientés de façon aléatoire (isotrope) : **classiquement**, on s'attend donc à voir les atomes d'argent se répartir sur l'écran selon une tache allongée parallèlement à Oz et symétrique par rapport à Oy , les extrémités haute et basse de cette tache correspondant à des atomes pour lesquels M_z serait maximum ($M_z = \pm |\vec{M}|$)



Le résultat de l'expérience est en fait très différent : on observe **deux** taches, symétriques par rapport à l'axe Oy , dont l'écart correspond à l'ordre de grandeur attendu sur l'effet global. Dans le cas où on utilise d'autres atomes, on observe toujours des taches séparées disposées symétriquement par rapport à l'axe Ox , mais en nombre variable. Dans de nombreux cas, il y a deux taches seulement : Ag, alcalins, H atomique. Dans le cas des gaz rares, on n'observe aucune déviation.

L'expérience montre donc que **la composante suivant l'axe Oz** du moment magnétique, et donc aussi du **moment cinétique**, ne peut pas prendre n'importe quelle valeur : seules certaines orientations particulières sont possibles. C'est ce que l'on appelle le phénomène de quantification spatiale.

La théorie de Bohr-Sommerfeld que nous étudierons prochainement prévoit une telle quantification spatiale : le calcul donne, pour le niveau fondamental de **l'hydrogène ou des alcalins** (il en est de même pour Ag)

$$L = n_\phi \hbar \quad \text{avec } n_\phi = 1 \quad \Rightarrow \quad L_z = n_z \hbar \quad \text{avec } n_z = -1, 0, +1$$

$$\Rightarrow M_z = \gamma_0 n_z \hbar = n_z \mu_B = -\mu_B, 0, \mu_B$$

Compte tenu des conditions expérimentales, les taches observées correspondent à des moments magnétiques égaux à $-\mu_B$ et $+\mu_B$ (aux incertitudes expérimentales près). **On n'observe cependant pas de tache correspondant à $M_z = 0$.**

Stern proposa (incorrectement) d'exclure la possibilité $n_z = 0$, auquel cas l'expérience vérifie en tout point les prédictions basées sur le modèle de Bohr-Sommerfeld.

La théorie quantique du moment cinétique prévoit, quand à elle, que le moment cinétique est quantifié, et que pour $L = j \hbar$, il existe $2j+1$ valeurs de sa projection sur un axe quelconque (ex. : $j = 1 \rightarrow -1, 0, 1 \Leftrightarrow 2j+1 = 3$). La valeur 0 ne peut pas être exclue. Le fait que dans l'expérience de Stern et Gerlach on observe deux taches seulement montre que dans ce cas $2j+1 = 2 \Rightarrow j = \frac{1}{2} \Rightarrow$ possibilité de moments cinétiques demi-entiers.

De telles valeurs du moment cinétique sont en fait dues au **spin de l'électron**. On retrouve le fait déjà mentionné que pour l'électron

$$\vec{M}_s = 2 \gamma_0 \vec{s} \quad \text{avec} \quad s = \frac{1}{2} \hbar$$

(rapport gyromagnétique anormal - facteur de Landé égal à 2)

$$S_z = \pm \frac{\hbar}{2} \Rightarrow M_z = \pm 2\gamma_0 \frac{\hbar}{2} = \pm \gamma_0 \hbar = \pm \mu_B$$