

# POLARISATION – AIMANTATION

Les questions comportant un  $\square$  sont délicates.

## INTRODUCTION

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Le milieu ne peut donc pas conduire le courant électrique, et est par définition un isolant électrique. Quelques exemples de milieux diélectriques : le vide, le verre, le bois sec, de nombreux plastiques, etc... Les diélectriques ne sont cependant pas inerte électriquement. En effet, les constituants du matériau peuvent présenter à l'échelle atomique des dipôles électrostatiques, qui interagiront avec un champ électrique externe appliqué. Cette interaction se traduit par la création d'une polarisation  $\vec{P}$ , défini comme la densité volumique de moment électrique, reliée au niveau microscopique à ce champ électrique par la polarisabilité  $\alpha$ , et au niveau macroscopique, par la susceptibilité électrique  $\chi_e$ .

De même, l'application d'un champ magnétique à un milieu matériel conduit à une réaction de ce dernier. Plus précisément, on observe l'aimantation du milieu lorsqu'on lui applique le champ magnétique. On modélise ce comportement par l'apparition de dipôles magnétiques dans la substance et on définit l'aimantation  $\vec{M}$  du milieu comme la densité volumique de moment magnétique.

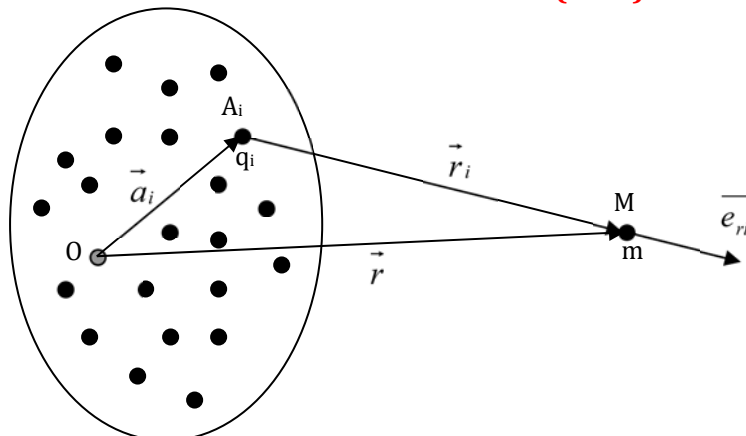
## I. POLARISATION

Le but de cette partie est de modéliser les effets électriques des atomes, ions et molécules... dans la matière. Pour cela, on utilise le modèle des distributions discrètes de charges et on étudie leur effet en un point  $M$  éloigné.

### 1. APPROXIMATION DIPOLAIRE.

Considérons un ensemble de charges  $q_i$ , disposées en des points  $A_i$  dans un volume fini de l'espace, au voisinage du point  $O$ . On pose :  $\vec{a}_i = \overrightarrow{OA_i}$ ,  $\vec{r} = \overrightarrow{OM}$ ,  $\vec{r}_i = \overrightarrow{A_iM}$ .

#### a. EXPRESSION DU POTENTIEL CREE EN UN POINT M ELOIGNE (SVF)



1.  $\square$  Montrer que le potentiel crée en un point  $M$  éloigné de la distribution est de la forme :

$$V(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} \left( \sum_i q_i \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left( \sum_i q_i \vec{a}_i \right) \cdot \vec{r}$$

Le potentiel crée en M vaut :  $V(M) = \left( \sum_i \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right)$ . Or :  $r_i^2 = (\overrightarrow{A_i M})^2 = (\overrightarrow{A_i O} + \overrightarrow{OM})^2 = (\vec{r} - \vec{a}_i)^2 = r^2 + a_i^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{a}_i$

$$\text{D'où : } r_i = r \sqrt{1 - \frac{2\vec{r} \cdot \vec{a}_i}{r^2} + \left(\frac{a_i}{r}\right)^2} = r \left( 1 - \frac{2\vec{r} \cdot \vec{a}_i}{r^2} + \left(\frac{a_i}{r}\right)^2 \right)^{1/2} \Rightarrow r_i = r(1 + \epsilon)^{1/2} \text{ où : } \epsilon = -\frac{2\vec{r} \cdot \vec{a}_i}{r^2} + \left(\frac{a_i}{r}\right)^2$$

Sachant que  $r \gg a_i$ , on a donc :  $|\epsilon| \ll 1$

Effectuons un développement limité à l'ordre 1 en  $a_i/r$  :  $\frac{1}{r_i} = \frac{1}{r}(1 + \epsilon)^{-1/2} = \frac{1}{r} \left( 1 - \frac{1}{2}\epsilon \right)$

En ne gardant que les termes en  $\left(\frac{a_i}{r}\right)$ , on obtient :  $\frac{1}{r_i} = \frac{1}{r} \left( 1 + \frac{\vec{r} \cdot \vec{a}_i}{r^2} \right)$

D'où, en remplaçant dans l'expression de  $V(M)$  :  $V(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{q_i}{r} \left( 1 + \frac{\vec{r} \cdot \vec{a}_i}{r^2} \right)$

$$\Rightarrow V(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} \left( \sum_i q_i \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left( \sum_i q_i \vec{a}_i \right) \cdot \vec{r}$$

b. CAS  $\sum_i q_i \neq 0$ .

2. En déduire que le potentiel crée à distance par une distribution de charge non neutre est pratiquement celui d'une charge ponctuelle placée au barycentre ces charges :  $V(M) = \frac{Q_{tot}}{4\pi\epsilon_0 r}$

En considérant que O est le barycentre des charges, on a :  $\sum_i q_i \overrightarrow{OA_i} = \sum_i q_i \vec{a}_i = \vec{0}$  et donc :

$$V(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} \left( \underbrace{\sum_i q_i}_{Q_{tot}} \right)$$

Le potentiel crée à distance par une distribution de charge non neutre est pratiquement celui d'une charge ponctuelle placée au barycentre ces charges :

$$V(M) = \frac{Q_{tot}}{4\pi\epsilon_0 r}$$

3. Citer un exemple pour une telle distribution.

### Les ions

c. CAS  $\sum_i q_i = 0$ ,

4. Montrer que le potentiel crée à distance par une distribution de charge neutre ( $q_p = -q_n = q$ ), et dont les barycentres des charges positives et négatives sont notés respectivement P et N, est pratiquement celui d'un dipôle dont le moment dipolaire est  $\vec{p} = \sum_i q_i \vec{a}_i = q \overrightarrow{NP}$  :  $V(M) = \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3}$

$$V(M) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \left( \sum_i q_i \vec{a}_i \right) \cdot \vec{r}$$

La somme des charges étant nulle, la charge positive totale de l'édifice  $\left( +q = \sum_p q_p \right)$  est égale et opposée à

la charge négative totale de l'édifice  $\left( -q = \sum_n q_n \right)$ ,  $q_p$  étant une charge positive et  $q_n$  une charge négative.

Soit P, le barycentre des charges positives, on a :  $\vec{OP} = \frac{\sum_p q_p \vec{a}_p}{+q}$

Soit N, le barycentre des charges négatives, on a :  $\vec{ON} = \frac{\sum_n q_n \vec{a}_n}{-q}$

$$\Rightarrow \sum_i q_i \vec{a}_i = \sum_n q_n \vec{a}_n + \sum_p q_p \vec{a}_p = -q \vec{ON} + q \vec{OP} = q \vec{NP} \quad \Rightarrow \quad V(M) = \frac{q \vec{NP} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

Le potentiel créé à distance par une distribution de charge neutre ( $q_p = -q_n = q$ ), et dont les barycentres des charges positives et négatives sont notés respectivement P et N, est pratiquement celui d'un dipôle dont le moment dipolaire est  $\vec{p} = \sum_i q_i \vec{a}_i = q \vec{NP}$  :  $V(M) = \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3}$

5. Citer un exemple pour une telle distribution.

**Exemple :** Les molécules neutres possédant un moment dipolaire.

1 Debye (D) =  $3.33564 \times 10^{-30}$  C.m (unité SI)

composé	$\mu$ (D)
HF	1.826
HCl	1.109
HBr	0.827
HI	0.448

composé	$\mu$ (D)
CH <sub>3</sub> F	1.858
CH <sub>3</sub> Cl	1.896
CH <sub>3</sub> Br	1.820
CH <sub>3</sub> I	1.640

composé	$\mu$ (D)
H <sub>2</sub> O	1.855
H <sub>2</sub> S	0.978
NH <sub>3</sub>	1.472

composé	$\mu$ (D)
CO	0.110
CO <sub>2</sub>	0
NO	0.159
NO <sub>2</sub>	0.316
SO <sub>2</sub>	1.633

solvant	$\mu$ (D)
Acétonitrile CH <sub>3</sub> CN	3.925
Diméthylsulfoxyde (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	3.96
Acétone (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	2.88
Méthanol CH <sub>3</sub> OH	1.70
Éthanol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1.69
Éther diéthylique (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	1.098
Chloroforme CHCl <sub>3</sub>	1.04
Toluène C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	0.375

## 2. POLARISABILITE DES MOLECULES : MODELE DE THOMSON.

### a. POLARISABILITE.

Un atome ou une molécule ne possédant pas de moment dipolaire peut en acquérir un sous l'action d'un champ électrostatique  $\vec{E}$ , par exemple à l'approche d'une molécule possédant un moment dipolaire permanent. En effet, sous l'action de ce champ, les

charges positives et négatives de l'édifice se déplacent en sens opposé : les barycentres des charges positives et négatives se déplacent également créant ainsi un moment dipolaire induit.

Notons que les moments dipolaires induits sont négligeables devant les moments dipolaires permanents.

Dans l'approximation linéaire, valable pour les champs faibles, ce moment dipolaire induit est proportionnel au champ  $\vec{E}$  :

$$\vec{p} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}$$

Le coefficient  $\alpha$  est appelé polarisabilité de la molécule.

6. Montrer par une analyse dimensionnelle que  $\alpha$  s'exprime en  $m^3$ .

$$[\alpha] = \left[ \frac{p}{\epsilon_0 E} \right] = \left[ \frac{q \cdot L}{\sigma} \right] = \left[ \frac{q \cdot L}{L^2} \right] = L^3$$

### b. MODELE DE THOMSON. (SVF)

On peut retrouver ce coefficient  $\alpha$  à l'aide du modèle de Thomson ou modèle de l'électron élastiquement lié.

Dans ce modèle, l'atome est constitué :

D'une charge positive  $Q = Ze$  uniformément répartie dans une sphère de rayon  $a$ , de centre  $P$  (barycentre des charges positives).

D'électrons, assimilés à des points matériels, se déplacent librement à l'intérieur de cette sphère.

7. Montrer que le champ crée en un point  $M$  à l'intérieur de l'atome vaut :  $\vec{E}_p(M) = \frac{Ze \times r}{4\pi \epsilon_0 R^3} \vec{e}_r$

Le vecteur  $\vec{e}_r$  étant le 1<sup>er</sup> vecteur unitaire des coordonnées sphériques.

On applique le théorème de Gauss (d'après les symétries et invariances,  $\vec{E}$  est suivant  $\vec{e}_r$  et ne dépend que de  $r$ . On choisit comme surface de Gauss, la sphère de centre  $O$ , le centre de la distribution et de rayon  $r$  (passant par  $M$ ), on

$$\text{obtient donc : } 4\pi r^2 E(r) = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{\epsilon_0} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \left( \frac{Ze}{\frac{4}{3}\pi R^3} \right)}{\epsilon_0} \Rightarrow E(r) = \frac{Ze \times r}{4\pi \epsilon_0 R^3} \Rightarrow \vec{E}_p(M) = \frac{Ze \times r}{4\pi \epsilon_0 R^3} \vec{e}_r$$

8. Justifier qu'en l'absence de champ électrique extérieur, la position d'équilibre d'un électron est au centre de l'atome.

Le PFD appliqué à un électron montre qu'il est attiré vers le centre de la distribution ( $O$ ). En  $O$ , le champ est nul : c'est une position d'équilibre stable.

9. Justifier qu'en présence d'un champ électrique extérieur  $\vec{E}$ , un électron a pour position d'équilibre :  $\vec{r} = -\frac{1}{Ze} 4\pi \epsilon_0 R^3 \vec{E}$

Le PFD appliqué à l'électron donne :

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = (-e) \frac{Ze \times r}{4\pi \epsilon_0 R^3} \vec{e}_r - e \vec{E} \Rightarrow \text{À l'équilibre, on a donc : } \vec{r} = -\frac{1}{Ze} 4\pi \epsilon_0 R^3 \vec{E}.$$

10.  $\square$  En déduire l'expression de la polarisabilité de l'atome dans ce modèle :

Le moment dipolaire de l'atome est la somme des moments dipolaires induits par le déplacement des ( $Ze$ ) électrons qu'il contient. Sachant que chaque électron s'est déplacé de la même manière ( $\vec{r} = -\frac{1}{Ze} 4\pi \epsilon_0 R^3 \vec{E}$ ) et que le moment dipolaire induit par le déplacement d'un électron est  $\vec{p}_1 \text{ électron} = -e \vec{r}$ , on en déduit :

$$\vec{p} = Ze \times \vec{p}_1 \text{ électron} = -Ze \vec{r} = 4\pi \epsilon_0 R^3 \vec{E}$$

Sachant que  $\vec{p} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}$ , on en déduit l'expression de  $\alpha$  :

$$\alpha = 4\pi R^3$$

11. Quel est l'ordre de grandeur de  $\alpha$  ?

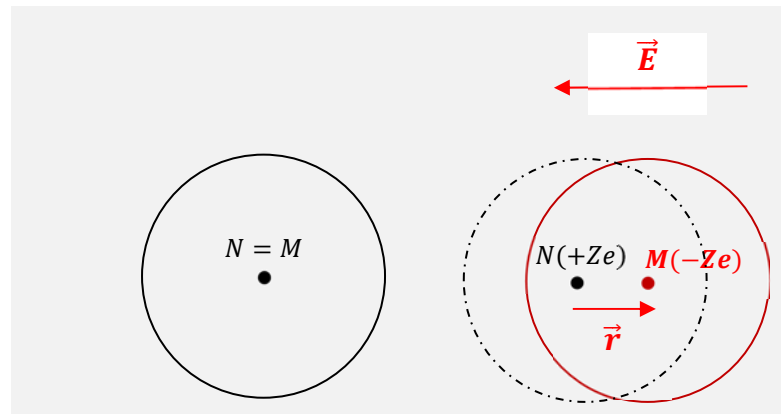
La polarisabilité est du même ordre de grandeur que le volume d'un atome donc de l'ordre de  $10^{-30} m^3$

Dans le cas de l'atome d'hydrogène ( $R = 52 \text{ pm}$ ), on trouve  $\alpha = 1,8 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ , la valeur expérimentale étant  $8,4 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ . Une approche quantique permet d'obtenir une valeur de  $\alpha$  plus proche de la valeur expérimentale ( $\alpha_{MQ} = 18\pi R^3$ ).

### c. MODELE DE MOSOTTI (SVF)

Le modèle de Mosotti, souvent appelé à tort modèle de Thomson, considère que l'atome est constitué d'un noyau ponctuel  $N$  (de charge  $Ze$ ) entouré par un nuage électronique sphérique de barycentre  $M$ . En l'absence de champ électrique extérieur les points  $N$  et  $M$  sont confondus. En présence d'un champ extérieur, le nuage électronique reste sphérique mais se déplace de  $\vec{r}$ , ce qui revient à considérer que le noyau s'est déplacé de  $-\vec{r}$ .

12.  $\square$  Montrer qu'avec ce modèle, on retrouve la même expression pour la polarisabilité.



Le champ électrique créé par le nuage électronique en  $N$  est donnée par le théorème de Gauss, comme dans le modèle précédent :  $\vec{E} = \frac{(-Ze) \times r}{4\pi\epsilon_0 R^3} (-\vec{e}_r)$ . L'équilibre du noyau s'écrit :  $(Ze)\vec{E} + \frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \vec{r} = \vec{0}$

$$\text{D'où : } \vec{r} = -\frac{1}{Ze} 4\pi\epsilon_0 R^3 \vec{E}$$

$$\text{On en déduit le moment dipolaire associé : } \vec{p} = (Ze)\overline{MN} = -(Ze)\vec{r} = 4\pi\epsilon_0 R^3 \vec{E}$$

$\Rightarrow$  On trouve le même résultat qu'avec le modèle de Thomson.

## 3. MOMENT DIPOLAIRE ET POLARISATION – POLARISATION ELECTRONIQUE.

Considérons un milieu matériel neutre, d'un point de vue électrique celui-ci est un ensemble de charges positives et négatives que l'on classe en deux catégories :

- Les charges libres, susceptibles de se déplacer dans le milieu sans force de rappel.
- Les charges liées, reliées entre elles par des forces de rappel élastiques.

On distingue alors deux types de milieux :

- Les conducteurs ayant par définition de nombreuses charges libres. L'application d'un champ extérieur continu induit un mouvement permanent de ces porteurs de charges libres et donc une vitesse moyenne permanente et un courant permanent.
- Les isolants ou diélectriques ayant par définition des charges liées. L'application d'un champ extérieur permanent induit un mouvement relatif fini des charges liées positives et négatives. Ce phénomène de séparation des deux types de charges est appelé polarisation. C'est l'existence d'une force de rappel qui conduit à un déplacement relatif fini  $\vec{r}$ . C'est ce type de milieu qui nous intéresse ici.

On peut ainsi définir le vecteur polarisation associé au déplacement relatif  $\vec{r}$  en un point  $M$  du milieu :

$$\vec{P}(M, t) = \frac{d\vec{p}}{dt}$$

où  $d\vec{p}$  est le moment dipolaire du volume élémentaire  $d\tau$ .

Dans le cas de la polarisabilité des molécules, le mécanisme de polarisation est dit électronique et de moment dipolaire élémentaire peut s'écrire :  $d\vec{p} = n d\tau \langle \vec{p} \rangle$ , où  $\langle \vec{p} \rangle$  est le moment dipolaire moyen du volume  $d\tau$ . On obtient donc :

$$\vec{P}(M, t) = n \langle \vec{p} \rangle$$

Notons qu'il existe de deux autres types de polarisation : la polarisation ionique et la polarisation d'orientation.

Si l'on considère maintenant le cas d'un diélectrique homogène et isotrope, la relation entre  $\vec{P}$  et le champ appliqué est linéaire et on a la relation :  $\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$  où  $\chi_e$  est la susceptibilité électrique du milieu.

13. Quelle est la dimension de  $\chi_e$  ?

$$[\chi_e] = \left[ \frac{P}{\epsilon_0 E} \right] = \left[ \frac{p}{L^3} \right] = \left[ \frac{qL}{L^3} \right] = \left[ \frac{q}{L^2} \right] = 1 \Rightarrow \chi_e \text{ est sans dimension.}$$

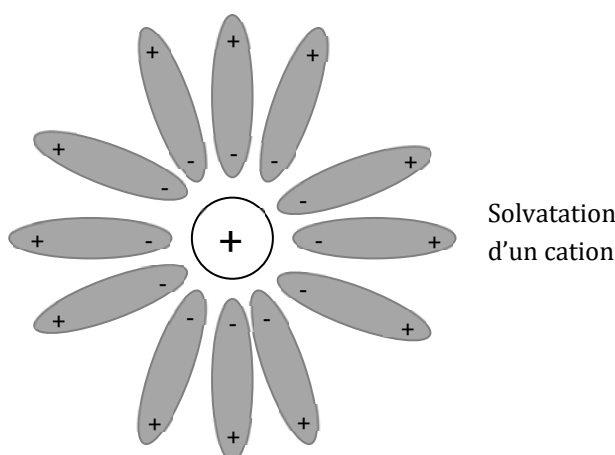
Ordre de grandeur :

Milieu	$\chi_e$	Nature de la polarisation
Air	$5,7 \times 10^{-3}$	Electronique
Eau	82,6	D'orientation
$BaTiO_3$	1760	Ionique

## 4. INTERACTION ION/MOLECULES.

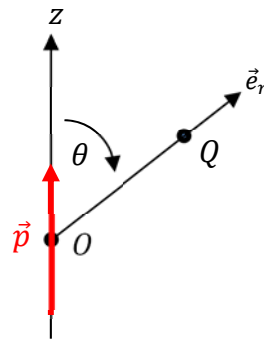
### a. APPROCHE QUALITATIVE.

Un solvant polaire est un solvant contenant des molécules possédant un moment dipolaire permanent. L'eau par exemple est un très bon solvant polaire puisque les molécules d'eau ont un moment dipolaire permanent élevé (1,85 D). Nous avons vu qu'un ion crée dans son environnement un champ électrique équivalent à celui d'une charge ponctuelle. Ce champ, radial et non uniforme, va avoir tendance à orienter les molécules d'eau selon les lignes de champ et à les attirer vers l'ion. À l'équilibre, l'ion est entouré d'un certain nombre de molécules d'eau qui vont en partie masquer la charge de l'ion. Cette interaction est à l'origine de la solvatation des composés ioniques dans les solvants polaires tels que l'eau, l'ammoniac, les alcools. Ainsi par exemple, lors de la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau, les cations  $Na^+$  se séparent des anions  $Cl^-$  pour se positionner respectivement du côté négatif et positif des dipôles des molécules d'eau.



### b. ENERGIE D'INTERACTION (SVF)

Considérons un ion de charge  $Q$ , placé à proximité d'une molécule possédant un moment dipolaire. Les interactions électrostatiques entre l'ion et les pôles plus et moins ne se compensent pas strictement car les distances entre l'ion et les charges partielles  $+\delta$  et  $-\delta$  du dipôle ne sont pas les mêmes.



14. Montrer que l'énergie d'interaction charge-dipôle est de la forme :  $U = \frac{Q \times p \times \cos(\theta)}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r^2}$

Où  $r$  est la distance entre l'ion et le centre de gravité de la molécule et  $\theta$  est l'angle caractérisant l'orientation du dipôle par rapport au rayon molécule - ion.

L'énergie d'interaction entre l'ion et le dipôle est :  $U = E_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}_{ion \rightarrow dipôle} = -(\vec{p} \cdot \vec{e}_z) \cdot \left(-\frac{Q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r^3} \vec{e}_r\right) = \frac{Q \times p \times \cos(\theta)}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r^2}$

15. Sachant que l'ion et la molécule polaire se positionnent de manière à développer une interaction attractive maximale, montrer que l'expression de  $U$  permet de prévoir le positionnement d'un cation et d'un anion par rapport à la molécule.

L'énergie  $U$  peut être positive ou négative suivant l'orientation relative des deux espèces : elles se positionnent alors de manière à développer une interaction attractive ( $<0$ ) maximale. Un ion positif se place alors préférentiellement du côté de la charge nette négative ( $\frac{\pi}{2} < \theta < \pi$ ) alors qu'un anion se positionne préférentiellement du côté de la charge nette positive ( $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ ).

16. Pourquoi, l'interaction cation-dipôle est plus forte que l'interaction anion-dipôle ?

Les cations sont en général plus petits que les anions et peuvent donc se positionner plus près des molécules. L'interaction cation-dipôle est plus forte que l'interaction anion-dipôle. Ainsi, dans l'eau la plupart des cations sont solvatés (C'est  $Fe(H_2O)_6^{3+}$  qui existe dans l'eau et non pas  $Fe^{3+}$ ).

Expérimentalement, on constate que dans les gaz et les liquides, cette énergie évolue en  $\frac{1}{r^4}$  et non en  $\frac{1}{r^2}$ . Cette dépendance s'explique très bien si l'on considère que dans ce cas la mobilité des molécules due à l'agitation thermique conduit à faire une moyenne des interactions sur toutes les orientations possibles et que l'on doit alors calculer l'énergie moyenne d'interaction entre l'ion et la molécule :

$$\langle U \rangle = \int U \cdot dP$$

Où  $dP$  est la probabilité que l'ion ait pour coordonnées  $(r, \theta, \phi)$  à  $d\phi$  et  $d\theta$  près.

Cette probabilité  $dP$  est proportionnelle :

- A  $d\Omega = \sin \theta \, d\theta \, d\phi$  (Angle solide),
- Au facteur de Boltzmann du système thermalisé à la température  $T$ .

On suppose que  $U \ll k_B T$ .

17. Exprimer le facteur de Boltzmann du système, en déduire la probabilité  $dP$ .

Le facteur de Boltzmann du système est :  $\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$ .

La probabilité  $dP$  vaut donc :  $dP = A \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \sin \theta \, d\theta \, d\phi$

18.  $\square$  Calculer la constante de proportionnalité intervenant dans  $dP$ , en utilisant la condition de normalisation :

$$\int_{\text{toutes les directions de l'espace}} dP = 1$$

On applique la condition de normalisation :

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} A \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \sin \theta \, d\theta \, d\phi = A \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \sin \theta \, d\theta \, d\phi = 4\pi A = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{4\pi}$$

Ordre 0  $\Rightarrow \approx 1$

19. □ En déduire l'expression de  $\langle U \rangle$  :

$$\langle U \rangle = - \left( \frac{Qp}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^2 \times \frac{1}{3k_B T r^4} = - \frac{K}{r^4}$$

où  $T$  est la température absolue (en Kelvin) et  $k_B$  est la constante de Boltzmann ( $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Commenter.

L'énergie moyenne d'interaction est :  $\langle U \rangle = \int_{\text{toutes les directions de l'espace}} U dP$ .

$$\text{D'où : } \langle U \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} U \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \sin \theta \, d\theta \, d\phi = \frac{1}{4\pi} \left( \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} U \sin \theta \, d\theta \, d\phi - \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \frac{U^2}{k_B T} \sin \theta \, d\theta \, d\phi \right)$$

Ordre 1  $\Rightarrow \approx 1 - \frac{U}{k_B T}$

$$\text{D'où : } \langle U \rangle = \frac{Q \times p}{(4\pi)^2 \epsilon_r \epsilon_0 r^2} \left( \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \sin \theta \cos^2 \theta \, d\theta \, d\phi \right) - \frac{(Q \times p)^2}{(4\pi)^3 (\epsilon_r \epsilon_0)^2 k_B T r^4} \left( \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} \sin \theta \, d\theta \, d\phi \right)$$

0  $2\pi \times \left(\frac{2}{3}\right)$

$$\text{Soit : } \langle U \rangle = - \frac{(Q \times p)^2}{3(4\pi)^2 (\epsilon_r \epsilon_0)^2 k_B T r^4} = - \left( \frac{Qp}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^2 \times \frac{1}{3k_B T r^4} = - \frac{K}{r^4}$$

On retiendra que :

$$\langle U \rangle \propto - \frac{K}{r^4}$$

- ✓  $K$  dépend de la température  $T$ .
- ✓  $\langle U \rangle \propto \frac{1}{r^4}$  : l'énergie d'interaction n'est appréciable qu'à courte distance.
- ✓  $\langle U \rangle$  est négative ce qui correspond à une interaction attractive.
- ✓ L'ordre de grandeur de cette énergie d'interaction est de quelques dizaine de  $\text{kJ/mol}$ .

## 5. INTERACTIONS DIPOLES-DIPOLES

On s'intéresse aux forces d'interaction entre molécules. Elles sont dues aux interactions entre dipôles électriques mais sont moyennées par l'agitation thermique. Elles sont appelées forces de Van Der Waals.

Les énergies mises en jeu sont de l'ordre de grandeur du  $\text{kJ/mol}$ .

### a. INTERACTION ENTRE DEUX DIPOLES PERMANENTS (FORCE DE KEESOM)

On considère deux molécules, placées aux points  $A_1$  et  $A_2$ , possédant deux moments dipolaires  $\vec{p}_1$  et  $\vec{p}_2$ . Ces dipôles permanents sont dits rigides : leurs directions sont liées à celles des molécules mais leurs normes sont constantes et égales.

On note :  $r = \|A_1 A_2\|$ ,  $\overrightarrow{A_1 A_2} = r \vec{u} = r \vec{e}_z$  et  $U$  l'énergie d'interaction entre les deux dipôles.



20. Exprimer le champ électrique  $\vec{E}_{1 \rightarrow 2}$  créé par le dipôle  $\vec{p}_1$  en  $A_2$ .

$$\vec{E}_{1 \rightarrow 2} = \frac{3(\vec{p}_1 \cdot \vec{u})\vec{u} - \vec{p}_1}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

21. En déduire l'énergie potentielle d'interaction entre les deux dipôles  $U$  :  $U = \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 - 3(\vec{p}_1 \cdot \vec{u})(\vec{u} \cdot \vec{p}_2)}{4\pi\epsilon_0 r^3}$

$$U = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_{1 \rightarrow 2} = \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 - 3(\vec{p}_1 \cdot \vec{u})(\vec{u} \cdot \vec{p}_2)}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

22.  $\square$  En procédant de la même manière que pour la question 4, montrer que l'énergie d'interaction moyenne entre les deux dipôles dans le cas d'un système thermalisé à la température  $T$  vaut :

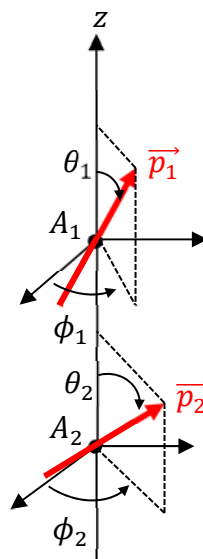
$$\langle U \rangle = -\frac{2p^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^6}$$

On utilisera les résultats suivants :

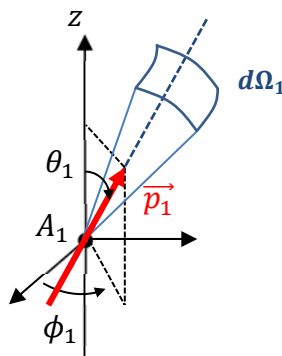
- Pour préciser cette orientation des dipôles, on introduit le repère sphérique d'axe principal ( $Oz$ ) coïncidant avec ( $A_1 A_2$ ) et les angles  $\theta_1, \phi_1, \theta_2, \phi_2$ , tels que :

$$\vec{p}_1 = p(\sin \theta_1 \cos \phi_1 \vec{e}_x + \sin \theta_1 \sin \phi_1 \vec{e}_y + \cos \theta_1 \vec{e}_z)$$

$$\vec{p}_2 = p(\sin \theta_2 \cos \phi_2 \vec{e}_x + \sin \theta_2 \sin \phi_2 \vec{e}_y + \cos \theta_2 \vec{e}_z)$$



- La probabilité élémentaire que  $\vec{p}_1$  soit dans la direction définie par les angles  $\theta_1, \phi_1$  à  $d\theta_1$  et  $d\phi_1$  près est proportionnelle à l'angle solide élémentaire :  $d\Omega_1 = \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1$ .



- De même, la probabilité élémentaire que  $\vec{p}_2$  soit dans la direction définie par les angles  $\theta_2, \phi_2$  à  $d\theta_2$  et  $d\phi_2$  près est proportionnelle à l'angle solide élémentaire :  $d\Omega_2 = \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2$ .
- On se place dans le cas où  $U \ll k_B T$  (approximation en général valable sauf aux très basses températures).

La probabilité élémentaire pour définissant l'état d'énergie  $U$  est de la forme :

$$dP = A \times \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \times \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \times \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2$$

$$\text{avec : } U = \frac{\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 - 3(\vec{p}_1 \cdot \vec{u})(\vec{u} \cdot \vec{p}_2)}{4\pi\epsilon_0 r^3} = \frac{p^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (\sin \theta_1 \sin \theta_2 (\cos \phi_1 \cos \phi_2 + \sin \phi_1 \sin \phi_2) - 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2)$$

La constante apparaissant dans  $dP$  est déterminée en sachant que  $\int_{(\Sigma)} dP = 1$ , la sommation étant faite pour  $\theta_1$  et  $\theta_2$  variant de 0 à  $\pi$  et  $\phi_1$  et  $\phi_2$  variant de 0 à  $2\pi$  (condition de normalisation). En pratique, l'intégrale est calculée en considérant que  $U \ll k_B T$  (approximation en général valable sauf aux très basses températures). L'ordre 0 étant suffisant pour trouver une valeur non nulle pour la constante, on trouve :  $A = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2$ .

L'énergie moyenne  $\langle U \rangle$  étant définie par :  $\langle U \rangle = \int_{(\Sigma)} U \times dP$

$$\langle U \rangle = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \left( \int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\phi_1=0}^{2\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} U \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \right)$$

Ordre 1  $\Rightarrow \approx 1 - \frac{U}{k_B T}$

$$\langle U \rangle = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \left( \int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\phi_1=0}^{2\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} U \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 - \frac{1}{k_B T} \int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\phi_1=0}^{2\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} U^2 \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2 \right)$$

$$\langle U \rangle = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \left( \underbrace{\int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\phi_1=0}^{2\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} U \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2}_{\frac{p^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \times 0} - \frac{1}{k_B T} \underbrace{\int_{\theta_1=0}^{\pi} \int_{\phi_1=0}^{2\pi} \int_{\theta_2=0}^{\pi} \int_{\phi_2=0}^{2\pi} U^2 \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1 \sin \theta_2 d\theta_2 d\phi_2}_{\left(\frac{p^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}\right)^2 \times [1+1-2 \times 1] \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2} \right)$$

### Quelques pistes pour le calcul des intégrales :

- ✓ Le terme de  $U$  en  $\sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi_1 \cos \phi_2$  donne 0 à cause de l'intégration sur  $\phi_1$  et  $\phi_2$  :

$$(\text{pour 1 et 2}) : \int_0^{\pi} \sin^2 \theta d\theta = \frac{\pi}{2} \quad \text{et} \quad \int_{-\pi}^{\pi} \cos \phi d\phi = 0$$

pour le terme complet : 0

- ✓ Le terme de  $U$  en  $\sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin \phi_1 \sin \phi_2$  donne 0 à cause de l'intégration sur  $\phi_1$  et  $\phi_2$  :

$$(\text{pour 1 et 2}) : \int_0^{\pi} \sin^2 \theta d\theta = \frac{\pi}{2} \quad \text{et} \quad \int_{-\pi}^{\pi} \sin \phi d\phi = 0$$

pour le terme complet : 0

- ✓ Le terme de  $U$  en  $\cos \theta_1 \cos \theta_2$  donne 0 à cause de l'intégration sur  $\theta_1$  et  $\theta_2$  :

$$(\text{pour 1 et 2}) : \int_0^{\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta = 0 \quad \text{et} \quad \int_{-\pi}^{\pi} d\phi = 2\pi$$

pour le terme complet : 0

- ✓ Le terme de  $U^2$  en  $\sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos^2 \phi_1 \cos^2 \phi_2$  donne :

$$(\text{pour 1 et 2}) : \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = \frac{4}{3} \quad \text{et} \quad \int_{-\pi}^\pi \cos^2 \phi d\phi = \pi$$

pour le terme complet :  $\left(\frac{4\pi}{3}\right)^2$

- ✓ Le terme de  $U^2$  en  $\sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \sin^2 \phi_1 \sin^2 \phi_2$  donne :

$$(\text{pour 1 et 2}) : \int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = \frac{4}{3} \quad \text{et} \quad \int_{-\pi}^\pi \sin^2 \phi d\phi = \pi$$

pour le terme complet :  $\left(\frac{4\pi}{3}\right)^2$

- ✓ Le terme de  $U^2$  en  $\cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2$  donne :

$$(\text{pour 1 et 2}) : \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{2}{3} \quad \text{et} \quad \int_{-\pi}^\pi d\phi = 2\pi$$

pour le terme complet :  $\left(\frac{4\pi}{3}\right)^2$

- ✓ Les trois doubles produits, en suivant le même raisonnement, s'avèrent nuls.
- ✓ On obtient donc :

$$\langle U \rangle = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \left(-\frac{1}{k_B T}\right) \left(\frac{p^2}{4\pi\epsilon_0 r^3}\right)^2 [1 + 1 - 2 \times 1] \times \left(\frac{4\pi}{3}\right)^2 = -\frac{2p^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T r^6}$$

On retiendra que :

$$\langle U \rangle = -\frac{K}{r^6}$$

- ✓  $K \propto \frac{1}{T}$  : plus la température est élevée, plus  $\langle U \rangle$  est faible.
- ✓  $\langle U \rangle \propto \frac{1}{r^6}$  : l'énergie d'interaction n'est appréciable qu'à très courte distance.
- ✓  $\langle U \rangle$  est négative ce qui correspond à une interaction attractive.

## b. INTERACTION ENTRE UN DIPOLE PERMANENT ET UN DIPOLE INDUIT (FORCE DE DEBYE)

On considère l'exemple précédent où la molécule en  $A_1$  possède un moment dipolaire permanent  $\vec{p}_1$  et où la molécule en  $A_2$  est une molécule apolaire (sans moment dipolaire permanent) présentant un moment dipolaire induit en présence de champ créée par la molécule en  $A_1$  :

$$\vec{p}_2 = \alpha \epsilon_0 \vec{E}_{1 \rightarrow 2}$$

Pour expliciter l'expression de  $U$ , on utilise le repère sphérique de centre  $A_1$  et on note  $(r, \theta, \phi)$ , les coordonnées de  $A_2$ . On considère également, que  $\vec{p}_1 = p_1 \vec{e}_z$ .

23. Montrer que l'énergie d'interaction entre le dipôle permanent et le dipôle induit est :

$$U = -\frac{\alpha \varepsilon_0 p^2}{(4\pi \varepsilon_0)^2 r^6} (1 + 3 \cdot \cos^2 \theta)$$

$$U = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_{1 \rightarrow 2} = -\alpha \varepsilon_0 E_{1 \rightarrow 2}^2$$

Pour expliciter l'expression de  $U$ , on utilise le repère sphérique de centre  $A_1$  et on note  $(r, \theta, \phi)$ , les coordonnées de  $A_2$ .

On a alors :

$$\vec{E}_{1 \rightarrow 2} = \frac{p}{4\pi \varepsilon_0 r^3} (2 \cos \theta \vec{e}_r + \sin \theta \vec{e}_\theta)$$

$$U = -\alpha \varepsilon_0 E_{1 \rightarrow 2}^2 = -\frac{\alpha \varepsilon_0 p^2}{(4\pi \varepsilon_0)^2 r^6} (1 + 3 \cdot \cos^2 \theta)$$

24.  $\square$  En procédant de la même manière que pour la question 4, montrer que l'énergie d'interaction moyenne entre le dipôle permanent et le dipôle induit dans le cas d'un système thermalisé à la température  $T$  vaut :

$$\langle U \rangle = \int_{(\Sigma)} U \times dP = -\frac{4\alpha \varepsilon_0 p^2}{3(4\pi \varepsilon_0)^2 r^6}$$

On se placera toujours dans le cas où  $U \ll k_B T$  (approximation en général valable sauf aux très basses températures)

La probabilité élémentaire pour définissant l'état d'énergie  $U$  est cette fois de la forme :

$$dP = A \times \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \times \sin \theta d\theta d\phi$$

La condition de normalisation donnant, toujours à l'ordre 0 en  $\frac{U}{k_B T}$  :

$$A = \frac{1}{4\pi}$$

L'ordre 0 étant suffisant pour déterminer l'énergie moyenne, on trouve facilement :

$$\langle U \rangle = \int_{(\Sigma)} U \times dP = -\frac{2\alpha \varepsilon_0 p^2}{(4\pi \varepsilon_0)^2 r^6}$$

On retiendra que :

$$\langle U \rangle = -\frac{K}{r^6}$$

- ✓  $K$  est indépendante de  $T$ .
- ✓  $\langle U \rangle \propto \frac{1}{r^6}$  : l'énergie d'interaction n'est appréciable qu'à très courte distance.
- ✓  $\langle U \rangle$  est négative ce qui correspond à une interaction attractive.

### c. INTERACTION ENTRE DEUX DIPOLES INDUITS (FORCE DE LONDON)

#### INTRODUCTION

La polarisabilité permet à des molécules non pourvues de moment dipolaire permanent d'avoir néanmoins une énergie d'interaction dipôle-dipôle.

Le modèle le plus simple, pour décrire ces molécules polarisables, est le modèle atomique de Thomson : Dans ce modèle, on considère un noyau fixe, noté  $O$ , de charge  $ne$  entouré par un nuage électronique sphérique de charge  $-ne$  et de centre de masse

$M$ . On montre alors que la résultante électrostatique agissant sur le cortège électronique est une force de rappel élastique de la forme :  $-k\overline{OM}$  appliquée en  $M$ .

En présence d'un champ extérieur, les points  $M$  et  $O$  ne sont plus confondus et la molécule acquiert un moment dipolaire induit :

$$\vec{p} = -ne \overline{OM}$$

### INTERACTION DIPOLE INDUIT- DIPOLE INDUIT.

Considérons deux molécules identiques, distantes de  $r$ , la première a son noyau en  $O_1$  pris comme origine du repère, le barycentre de son cortège électronique étant noté  $M_1$ . La seconde a son noyau en  $O_2$ , définissant l'axe des  $z$  comme  $O_1O_2$ , le barycentre de son cortège électronique étant noté  $M_2$ .

On introduit alors les coordonnées des différents vecteurs :

$$\overline{O_1O_2} = \begin{cases} 0 \\ 0 \\ z = r \end{cases} \quad \overline{O_1M_1} = \begin{cases} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{cases} \quad \overline{O_2M_2} = \begin{cases} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{cases}$$

25. Exprimer les moments dipolaires induits  $\vec{p}_1$  et  $\vec{p}_2$ .

$$\vec{p}_1 = -ne\overline{O_1M_1} \text{ et } \vec{p}_2 = -ne\overline{O_2M_2}.$$

26. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, exprimer le champ électrique  $\vec{E}_{1 \rightarrow 2}$  créée par le dipôle  $\vec{p}_1$  sur le dipôle  $\vec{p}_2$ . De même exprimer  $\vec{E}_{2 \rightarrow 1}$ .

$$\vec{E}_{1 \rightarrow 2} = \frac{3(\vec{p}_1 \cdot \vec{e}_z)\vec{e}_z - \vec{p}_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \text{ et } \vec{E}_{2 \rightarrow 1} = \frac{3(\vec{p}_2 \cdot (-\vec{e}_z))(-\vec{e}_z) - \vec{p}_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} = \frac{3(\vec{p}_2 \cdot \vec{e}_z)\vec{e}_z - \vec{p}_2}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

27. En déduire la force  $\vec{F}_{1 \rightarrow 2}$  exercée sur le nuage électronique centrée en  $M_2$  (assimilable à une charge  $-ne$  centrée en  $M_2$  car la distribution est à symétrie sphérique) par le dipôle  $\vec{p}_1$ . De même exprimer  $\vec{F}_{2 \rightarrow 1}$ .

$$\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = -ne\vec{E}_{1 \rightarrow 2} = -ne \frac{3(\vec{p}_1 \cdot \vec{e}_z)\vec{e}_z - \vec{p}_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} = n^2 e^2 \frac{3(\overline{O_1M_1} \cdot \vec{e}_z)\vec{e}_z - \overline{O_1M_1}}{4\pi\epsilon_0 r^3} = n^2 e^2 \frac{-x_1\vec{e}_x - y_1\vec{e}_y + 2z_1\vec{e}_z}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

$$\vec{F}_{2 \rightarrow 1} = -ne\vec{E}_{2 \rightarrow 1} = -ne \frac{3(\vec{p}_2 \cdot \vec{e}_z)\vec{e}_z - \vec{p}_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} = n^2 e^2 \frac{3(\overline{O_2M_2} \cdot \vec{e}_z)\vec{e}_z - \overline{O_2M_2}}{4\pi\epsilon_0 r^3} = n^2 e^2 \frac{-x_2\vec{e}_x - y_2\vec{e}_y + 2z_2\vec{e}_z}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

28. Appliquer le TRC aux nuages électroniques. Faire apparaître les deux pulsations propres :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{et} \quad \Omega = \sqrt{\frac{n^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 m r^3}}$$

Le TRC appliqué aux nuages électroniques donne :

$$\begin{cases} m \frac{d^2 \overline{O_1M_1}}{dt^2} = -k\overline{O_1M_1} + \vec{F}_{2 \rightarrow 1} = -k(x_1\vec{e}_x + y_1\vec{e}_y + z_1\vec{e}_z) + n^2 e^2 \frac{-x_2\vec{e}_x - y_2\vec{e}_y + 2z_2\vec{e}_z}{4\pi\epsilon_0 r^3} \\ m \frac{d^2 \overline{O_2M_2}}{dt^2} = -k\overline{O_2M_2} + \vec{F}_{1 \rightarrow 2} = -k(x_2\vec{e}_x + y_2\vec{e}_y + z_2\vec{e}_z) + n^2 e^2 \frac{-x_1\vec{e}_x - y_1\vec{e}_y + 2z_1\vec{e}_z}{4\pi\epsilon_0 r^3} \end{cases}$$

Soit :

$$\begin{cases} \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -\omega_0^2 x_1 - \Omega^2 x_2 \\ \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -\omega_0^2 x_2 - \Omega^2 x_1 \end{cases} \text{ et } \begin{cases} \frac{d^2 y_1}{dt^2} = -\omega_0^2 y_1 - \Omega^2 y_2 \\ \frac{d^2 y_2}{dt^2} = -\omega_0^2 y_2 - \Omega^2 y_1 \end{cases} \text{ et } \begin{cases} \frac{d^2 z_1}{dt^2} = -\omega_0^2 z_1 + 2\Omega^2 z_2 \\ \frac{d^2 z_2}{dt^2} = -\omega_0^2 z_2 + 2\Omega^2 z_1 \end{cases}$$

29. Justifier, en utilisant des ordres de grandeurs que  $\Omega \ll \omega_0$

**Ordre de grandeur de  $\omega_0$  : retour sur le modèle de Mosotti (SVF)**

Reprenons l'expression du champ électrique créée par le nuage électronique (sphérique) sur le noyau (N) lorsqu'il se déplace de  $\vec{r}$  :

$$\vec{E}(N) = \frac{Ze \times r}{4\pi\epsilon_0 R^3} \vec{e}_r$$

La force exercée par le nuage électronique (M) sur le noyau est donc :  $\vec{F}_{M \rightarrow N} = \frac{(Ze)^2 \times r}{4\pi\epsilon_0 R^3} \vec{e}_r$

D'après le principe des actions réciproques, la force exercée par le noyau sur le nuage électronique est donc :

$$\vec{F}_{N \rightarrow M} = -\frac{(Ze)^2 \times r}{4\pi\epsilon_0 R^3} \vec{e}_r$$

Et appliquons le TRC au nuage électronique ( $m = Z \times m_e$ ) :

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\frac{(Ze)^2 \times r}{4\pi\epsilon_0 R^3} \vec{e}_r = -\frac{(Ze)^2}{4\pi\epsilon_0 R^3} \vec{r}$$

⇒ On obtient l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique de pulsation propre :  $\omega_0 = \sqrt{\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 m R^3}}$

On a donc :

$$\left(\frac{\omega_0}{\Omega}\right)^2 = \left(\frac{\frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 m R^3}}{\frac{n^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 m r^3}}\right)_{n=Z} \underset{r \gg R}{=} \left(\frac{r}{R}\right)^3 \gg 1$$

30. On pose :  $S_x = x_1 + x_2$ ;  $D_x = x_1 - x_2$ ;  $S_y = y_1 + y_2$ ;  $D_y = y_1 - y_2$ ;  $S_z = z_1 + z_2$  et  $D_z = z_1 - z_2$ , montrer que les 6 équations scalaires obtenues précédemment s'écrivent :

$$\begin{cases} \frac{d^2 S_x}{dt^2} = -(\omega_0^2 + \Omega^2) S_x \\ \frac{d^2 D_x}{dt^2} = -(\omega_0^2 - \Omega^2) D_x \end{cases} \text{ et } \begin{cases} \frac{d^2 S_y}{dt^2} = -(\omega_0^2 + \Omega^2) S_y \\ \frac{d^2 D_y}{dt^2} = -(\omega_0^2 - \Omega^2) D_y \end{cases} \text{ et } \begin{cases} \frac{d^2 S_z}{dt^2} = -(\omega_0^2 - 2\Omega^2) S_z \\ \frac{d^2 D_z}{dt^2} = -(\omega_0^2 + 2\Omega^2) D_z \end{cases}$$

Ces équations s'obtiennent par simples combinaisons linéaires des équations différentielles précédentes.

On obtient ainsi 6 oscillateurs harmoniques et plus précisément 6 oscillateurs harmoniques quantiques. On utilise alors le résultat suivant :

- En mécanique quantique, l'énergie d'un oscillateur de pulsation  $\omega$  est quantifiée et les niveaux d'énergie sont :  $U_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega$  où  $n$  est un entier nul ou positif.
- Dans notre cas, les pulsations qui apparaissent sont de l'ordre de  $\omega_0$ , ce qui correspond à la liaison noyau-électron d'énergie grande devant  $k_B T$ . Ainsi, seule la probabilité de l'état d'énergie  $U_0 = \frac{\hbar}{2} \omega$  est significative.

31. En déduire l'expression de la somme des énergies de ces oscillateurs, notée  $U$ .

Les pulsations propres des 6 oscillateurs sont données par le système d'équations différentielles :

$$\begin{cases} \frac{d^2 S_x}{dt^2} + (\omega_0^2 + \Omega^2) S_x = 0 \\ \frac{d^2 D_x}{dt^2} + (\omega_0^2 - \Omega^2) D_x = 0 \end{cases} \text{ et } \begin{cases} \frac{d^2 S_y}{dt^2} + (\omega_0^2 + \Omega^2) S_y = 0 \\ \frac{d^2 D_y}{dt^2} + (\omega_0^2 - \Omega^2) D_y = 0 \end{cases} \text{ et } \begin{cases} \frac{d^2 S_z}{dt^2} + (\omega_0^2 - 2\Omega^2) S_z = 0 \\ \frac{d^2 D_z}{dt^2} + (\omega_0^2 + 2\Omega^2) D_z = 0 \end{cases}$$

La somme des énergies de ces oscillateurs vaut donc :

$$U = \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i = \frac{\hbar}{2} \left( 2\sqrt{\omega_0^2 + \Omega^2} + 2\sqrt{\omega_0^2 - \Omega^2} + \sqrt{\omega_0^2 + 2\Omega^2} + \sqrt{\omega_0^2 - 2\Omega^2} \right)$$

32. On considérant que  $\Omega \ll \omega_0$ , montrer que :

$$U = 3\hbar\omega_0 - \frac{3}{4}\hbar\omega_0 \left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^4$$

$$U = \frac{\hbar\omega_0}{2} \left( 2\sqrt{1 + \left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^2} + 2\sqrt{1 - \left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^2} + \sqrt{1 + 2\left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^2} + \sqrt{1 - 2\left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^2} \right)$$

$$U = \frac{\hbar\omega_0}{2} \left( 2\left(1 + \frac{1}{2}\left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^2 - \frac{1}{8}\left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^4\right) + 2\left(1 - \frac{1}{2}\left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^2 - \frac{1}{8}\left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^4\right) + \left(1 + \left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^2 - \frac{1}{8}\left(\frac{2\Omega}{\omega_0}\right)^4\right) + \left(1 - \left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^2 - \frac{1}{8}\left(\frac{2\Omega}{\omega_0}\right)^4\right) \right)$$

$$U = \frac{\hbar\omega_0}{2} \left( 6 - \frac{3}{2}\left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^4 \right) = 3\hbar\omega_0 - \frac{3}{4}\hbar\omega_0 \left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^4$$

33. Le 1<sup>er</sup> terme est l'énergie en l'absence d'interaction dipôle-dipôle, le 2<sup>nd</sup> terme correspond donc à l'énergie d'interaction que l'on cherche. Montrer alors que :

$$U = -3\frac{\hbar}{4\omega_0^3} \left( \frac{n^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 m r^3} \right)^2$$

L'énergie recherchée correspondant au deuxième terme de l'expression trouvée précédemment, on a :

$$U = -\frac{3}{4}\hbar\omega_0 \left(\frac{\Omega}{\omega_0}\right)^4 = -\frac{3}{4}\hbar \frac{\left(\frac{n^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 m r^3}\right)^2}{\omega_0^3}$$

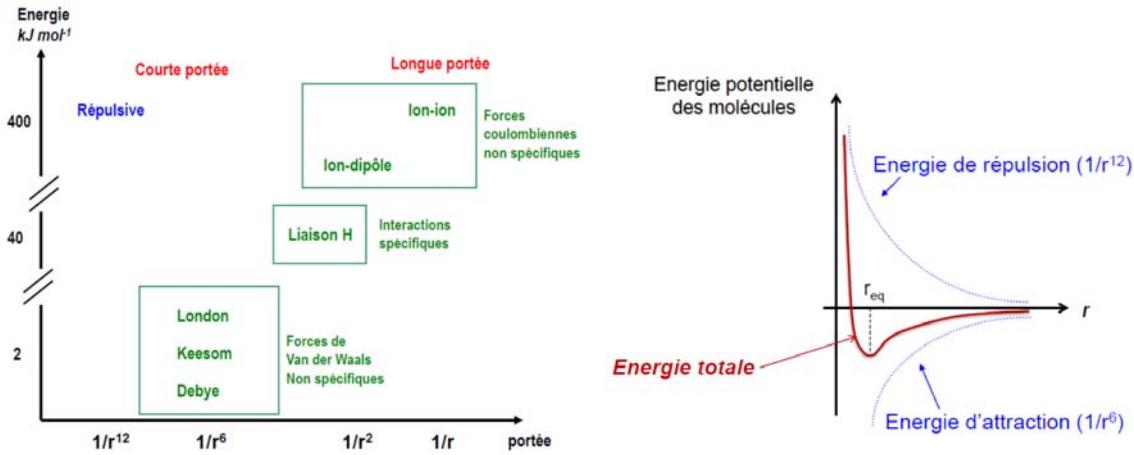
On retiendra que :

$$U = -\frac{K}{r^6}$$

- ✓  $K$  indépendant de  $T$ .
- ✓  $\langle U \rangle \propto \frac{1}{r^6}$  : l'énergie d'interaction n'est appréciable qu'à très courte distance.
- ✓  $\langle U \rangle$  est négative ce qui correspond à une interaction attractive.
- ✓ La force de London concerne aussi bien les molécules polaires que les molécules apolaires mais elle l'emporte généralement sur les forces de Keesom et Debye. Elle est d'autant plus importante que la molécule est polarisable.

## BILAN :

- Pour un système de molécules polaires, ainsi que pour un mélange de molécules polaires et non polaires, les trois interactions se superposent. Par contre, lorsqu'il n'y a que des molécules apolaires en interaction, seule la dernière interaction intervient.
- Dans les trois cas, on a une énergie en  $\frac{1}{r^6}$  et donc une force en  $\frac{1}{r^7}$  : il s'agit donc d'une force de très courte portée, typiquement de l'ordre de l'Angström.
- De fait, l'approximation dipolaire utilisée, n'est en réalité pas vérifiée : le modèle utilisé ici ne donne qu'une tendance mais pas une expression rigoureuse des forces.



## II. AIMANTATION.

### 1. ORIGINES MICROSCOPIQUES DU MAGNETISME

Lors de l'étude des milieux polarisés, nous avons introduit la polarisation du milieu :  $\vec{P} = n \times \langle \vec{p} \rangle$ , où  $n$  est le nombre de porteurs de moments dipolaires électriques ( $\vec{p}$ ) par unité de volume, tel que  $\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$  où  $\chi_e$  est la susceptibilité électrique du milieu.

De même, pour étudier les milieux magnétiques, on peut introduire le champ d'aimantation volumique  $\vec{M} = n \times \langle \vec{m} \rangle$ , lié au champ magnétique par la relation constitutive  $\vec{M} = \chi_m \frac{\vec{B}}{\mu_0}$  où  $\chi_m$  est la susceptibilité magnétique du milieu et  $\vec{B}$ .

Le coefficient  $\chi_m$  permet de faire une classification des matériaux en trois grandes classes :

- Les matériaux diamagnétiques, pour lesquels  $\chi_m \approx -10^{-5} < 0$
- Les matériaux paramagnétiques, où  $\chi_m \approx 10^{-3} > 0$
- Les corps ferromagnétiques où la susceptibilité magnétique était beaucoup plus élevée et qui en plus présentent la propriété de conserver une aimantation permanente, ce qui n'est pas le cas des corps paramagnétiques et encore moins des diamagnétiques.

Nous allons ici étudier plus en détail les phénomènes microscopiques permettant d'interpréter le paramagnétisme et le ferromagnétisme. Comme la mécanique classique est impuissante à expliquer ces phénomènes, nous aurons besoin de résultats de la mécanique quantique.

#### a. MOMENTS CINÉTIQUE ET MAGNÉTIQUE ORBITAL D'UN ÉLECTRON (SVF)

Considérons une description classique de l'atome pour introduire le **moment magnétique atomique**, tout en sachant que la mécanique quantique aboutit aux mêmes résultats.

Un atome est dans cette description considéré comme plusieurs électrons orbitant autour d'un noyau. On considère un électron, en mouvement circulaire, de rayon  $r$ , de pulsation  $\omega_0$  et d'axe ( $Oz$ ), autour du noyau.

34. Exprimer le moment cinétique de l'électron dans le référentiel du noyau. Quel est le nom du modèle utilisé ?

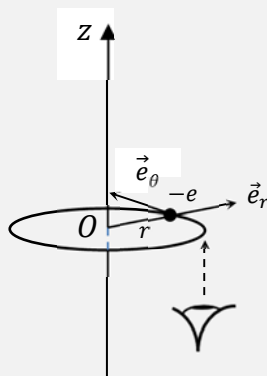
Le modèle utilisé est le **modèle de Bohr** : dans ce modèle, l'électron est en orbite circulaire uniforme, de rayon  $r$ , autour du noyau. Le moment cinétique de l'électron vaut donc :

$$\vec{l} = \vec{r} \wedge m\vec{v} = (r \vec{e}_r) \wedge m(r\omega_0 \vec{e}_\theta) = mr^2 \omega_0 \vec{e}_z$$

35. Exprimer le moment magnétique de la boucle de courant équivalente.



L'orbite de l'électron peut être assimilée à une boucle de courant parcourue par une intensité  $i = \frac{dq}{dt} = \frac{-e}{T}$ , et on sait qu'un tel dipôle magnétique est caractérisé par un moment magnétique  $\vec{m} = iS\vec{n} = -\frac{e}{2}\omega_0 r^2 \vec{n}$ .



Un observateur voit une charge  $-e$  passer pendant une période  $T$

36. En déduire l'expression du rapport gyromagnétique  $\gamma$  tel que :

$$\vec{m} = \gamma \times \vec{l} \quad \text{où } \gamma = -\frac{e}{2m_e}$$

On peut généraliser la relation obtenue précédemment : le moment cinétique d'une particule, ou d'un ensemble de particule, et le moment magnétique associé sont liés :  $\vec{m} = g \times \gamma \times \vec{l}$  où  $g$  est le **facteur de Landé** (ici égal à 1)

La physique quantique nous enseigne que le moment cinétique orbital est quantifié de telle sorte que la projection selon un axe  $z$  quelconque vaut  $l_z = m_l \hbar$ , et que la norme au carré du moment cinétique vaut  $\|\mathbf{l}\| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ , les deux nombre entiers  $l$  et  $m_l$  étant reliée par  $-l \leq m_l \leq +l$ .

37. Montrer que ceci implique que le moment magnétique orbital est quantifié, et plus précisément que sa projection selon  $z$  prend les valeurs discrètes de la forme :

$$m_z = -m_l \mu_B, \text{ avec } \mu_B = -\gamma \hbar = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \text{ (magnéton de Bohr).}$$

Sachant que  $\vec{m} = \gamma \times \vec{l}$ , on obtient :

$$\checkmark \quad \|\vec{m}\| = \gamma \times \|\vec{l}\| = \gamma \sqrt{l(l+1)}\hbar.$$

$$\checkmark \quad m_z = \gamma l_z = \gamma m_l \hbar = -m_l \mu_B \text{ avec } \mu_B = -\gamma \hbar = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

38. Vérifier la dimension de  $\mu_B$ .

$$[\mu_B] = \left[ \frac{m_z}{m_l} \right] = [m_z] = \left[ \frac{E_p}{B} \right] = \text{J} \cdot \text{T}^{-1}$$

Le magnéton de Bohr est une unité de moment magnétique.

Signalons qu'il existe également un moment magnétique orbital pour les protons, mais que leur grande masse face à celle des électrons rend beaucoup plus faible (dans un rapport  $\frac{1}{2000} \ll 1$ ). Les propriétés magnétiques de la matière seront donc essentiellement microscopiques, et nous nous limiterons à celles-là.

## b. MOMENTS CINÉTIQUE ET MAGNÉTIQUE DE SPIN DE L'ÉLECTRON.

La mécanique quantique nous apprend également, et ceci est confirmé par l'expérience de Stern et Gerlach, que toute particule possède un moment cinétique intrinsèque  $\vec{s}$ , appelé **spin**, dont la norme est quantifiée et prend les valeurs  $\|\vec{s}\| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$  et dont la projection selon  $z$  est quantifiée et prend les valeurs  $s_z = m_s \hbar$ .

Pour l'électron, comme pour tous les fermions (protons, neutrons...), on a :  $s = \frac{1}{2}$  et donc  $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Le rapport gyromagnétique associé à ce moment cinétique intrinsèque vaut sensiblement le double de celui attribué à  $\vec{l}$ , autrement dit, le facteur de Landé pour le spin d'un électron est égal à 2

39. En déduire les valeurs de  $\|\vec{s}\|$  et  $s_z$  et de la projection sur (Oz) du moment magnétique de spin  $m_{s,z}$ .

Pour les fermions :

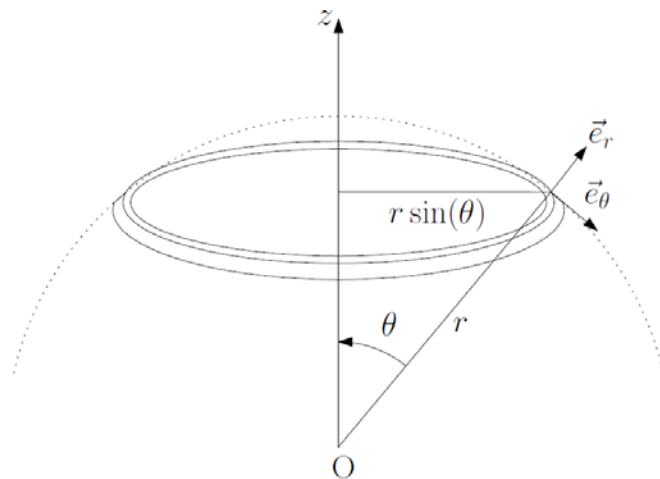
$$\checkmark \quad s = \frac{1}{2} \Rightarrow \|\vec{s}\| = \sqrt{s(s+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar$$

$$\checkmark \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \Rightarrow s_z = m_s \hbar = \pm \frac{\hbar}{2}$$

40.  $\square$  En assimilant un électron à une sphère chargée en rotation propre autour de son axe, peut-on retrouver ce résultat (approche classique) ? (SVF)

On imagine que l'électron peut être représenté par une sphère de rayon  $R$  de charge  $q = -e$  répartie uniformément en volume. Cet électron tourne autour de l'un de ses diamètres (Oz) à raison de  $n$  tours par seconde.

On se place en coordonnées sphériques et on découpe la sphère en spires élémentaires.



Une spire élémentaire a pour rayon  $r' = r \sin \theta$  et pour section  $dS = r dr d\theta$

Elle est parcourue par un courant  $dI = \vec{j} \cdot dS \vec{e}_\phi = \rho V dS = \frac{3q}{4\pi R^3} \omega r^2 \sin \theta dr d\theta$  ( $V = r' \omega$ )

$\Rightarrow$  Le moment magnétique associé est :  $d\vec{m} = dI S \vec{e}_z$  où  $S = \pi r'^2$

$$\Rightarrow d\vec{m} = \frac{3q}{4R^3} \omega r^4 \sin^3 \theta dr d\theta \vec{e}_z$$

$$\Rightarrow \vec{m} = \frac{3q\omega}{4R^3} \int_{r=0}^R r^4 dr \int_{\theta=0}^{2\pi} \sin^3 \theta d\theta \vec{e}_z$$

$$\Rightarrow \vec{m} = \frac{3q\omega}{4R^3} \int_{r=0}^R r^4 dr \int_{\theta=0}^{2\pi} \sin^3 \theta d\theta \vec{e}_z$$

$$\Rightarrow \vec{m} = -\frac{2\pi q n R^5}{5} \vec{e}_z$$

Le moment cinétique de l'électron  $\vec{s}$ , appelé moment cinétique de spin, vaut :  $\vec{s} = J \omega \vec{e}_z = \frac{4\pi}{5} m_e R^2 n \vec{e}_z$ .

On en déduit le coefficient de proportionnalité entre  $\vec{s}$  et  $\vec{m}$  :  $\vec{m} = -\frac{e}{2m_e} \vec{s}$

Ce résultat est en contradiction avec un facteur de Landé égal à 2 pour le spin électronique :  $\vec{m} = g\gamma \vec{s} = 2 \times \left(-\frac{e}{2m_e}\right) \vec{s} = -\frac{e}{m_e} \vec{s}$

⇒ Une approche classique ne permet pas de retrouver la relation entre le moment cinétique de spin et le moment magnétique de spin.

### c. MOMENT CINÉTIQUE TOTAL.

#### CAS D'UN ELECTRON

On peut alors définir le **moment cinétique total de l'électron** qui est la somme de la contribution orbitale et de la contribution de spin. Celui-ci s'écrit alors  $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$  et est soumis aux mêmes règles de quantification que tout moment cinétique :

$$\begin{cases} \|\vec{j}\| = \sqrt{j(j+1)}\hbar \\ j_z = m_j\hbar \end{cases} \text{ avec } -j \leq m_j \leq j$$

#### CAS D'UN ATOME

Pour un atome comportant  $Z$  électrons, le **moment cinétique total orbital** vaut :  $\vec{L} = \sum_{i=1}^Z \vec{l}_i$  et le **moment magnétique total orbital**  $\vec{\mu} = \sum_{i=1}^Z \vec{\mu}_i \Rightarrow$  la relation entre la moment cinétique et le moment magnétique total est inchangée et s'écrit toujours :

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{L}, \text{ avec : } \begin{cases} \|\vec{L}\| = \sqrt{L(L+1)}\hbar \\ L_z = m_L\hbar \end{cases} \text{ avec } -L \leq m_L \leq L$$

De même on peut définir le **moment cinétique total de spin**, somme des moments cinétiques de spin de tous les électrons :

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^Z \vec{s}_i, \text{ dont la norme vaut } \|\vec{S}\| = \sqrt{S(S+1)}\hbar \text{ et la projection } S_z = m_S\hbar$$

On définit enfin le **moment cinétique total d'un atome**  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  soumis aux mêmes règles de quantification que tout moment cinétique :

$$\begin{cases} \|\vec{J}\| = \sqrt{J(J+1)}\hbar \\ J_z = m_J\hbar \end{cases} \text{ avec } -J \leq m_J \leq J$$

Le moment magnétique associé s'écrit alors :  $\vec{\mu} = g\gamma\vec{J}$ , en projection sur l'axe  $(Oz)$ , on obtient :  $\mu_z = -m_J g\mu_B$

$g$ , le **facteur de Landé**, tient compte à la fois les effets de spin et les effets orbitaux. Il vaut 1 pour un moment orbital pur, ou 2 pour un moment de spin pur, ou un certain nombre intermédiaire pour un système compliqué tel qu'un atome.

Ordre de grandeur à retenir :

**Le moment magnétique d'un atome est de l'ordre de grandeur du magnéton de Bohr :  $|\mu_z| \approx \mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$**

## 2. PARAMAGNETISME.

### a. ORIGINE MICROSCOPIQUE :

Le paramagnétisme est le résultat d'un effet d'orientation des moments magnétiques microscopiques préexistants dans le matériau, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur. Il s'apparente donc aux effets de polarisation d'orientation dans les diélectriques constitués de molécules polaires.

Cependant, il faut qu'un moment magnétique préexiste à l'existence du champ magnétique, et donc les atomes doivent posséder un moment orbital non nul.

Considérons alors une sous-couche électronique complète, c'est-à-dire à  $l$  fixé. Dans cette couche, d'après le principe d'exclusion de Pauli, la moitié des électrons ont des moments magnétiques dont la composante sur l'axe  $z$  est négative, et l'autre moitié pour laquelle cette composante est positive. Il en résulte que pour une couche complète, le moment cinétique total va être nul.

41. Quelles sont les particules élémentaires soumises au principe d'exclusion de Pauli ?

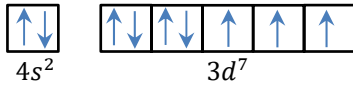
**Les fermions : particules de spin demi-entier**

Ceci a pour conséquence qu'un matériau paramagnétique est nécessairement constitué d'atomes, d'ions ou de molécules possédant une sous couche électronique incomplète : on retiendra que **le paramagnétisme résulte de la présence dans les atomes d'électrons célibataires**.

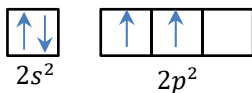
42. Les éléments suivants sont-ils paramagnétiques :  $\text{Cu}^{2+}$ , C, Fe, Ag,  $\text{Na}^+$  ?

On détermine le caractère paramagnétique des éléments suivants à partir de leur configuration électronique :

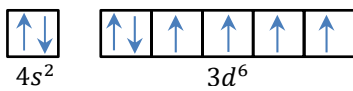
$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Ar}]4s^23d^7 \Rightarrow 3 \text{ électrons célibataires} \Rightarrow \text{Paramagnétique.}$



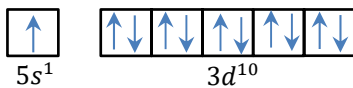
$[\text{C}] = [\text{He}]2s^22p^2 \Rightarrow 2 \text{ électrons célibataires} \Rightarrow \text{Paramagnétique.}$



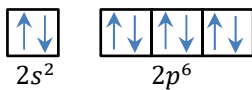
$[\text{Fe}] = [\text{Ar}]4s^23d^6 \Rightarrow 4 \text{ électrons célibataires} \Rightarrow \text{Paramagnétique.}$



$[\text{Ag}] = [\text{Kr}]5s^13d^{10} (\text{exception à la règle de Klechkowski}) \Rightarrow 1 \text{ électron célibataire} \Rightarrow \text{Paramagnétique.}$



$[\text{Na}^+] = [\text{Ne}] \Rightarrow 0 \text{ électrons célibataires} \Rightarrow \text{Diamagnétique.}$



## b. MODELE STATISTIQUE DU PARAMAGNETISME :

Dans ce modèle, on considèrera :

- Que le champ magnétique local qui agit sur les atomes est le même que le champ magnétique macroscopique appliqué, puisque l'aimantation des matériaux est supposée faible ( $\chi_m \ll 1$ ).
- Que les moments magnétiques sont suffisamment éloignés pour que l'on puisse négliger les interactions entre ces moments.

43. Exprimer l'énergie d'interaction entre le moment magnétique d'un atome et un champ magnétique extérieur  $\vec{B} = B\vec{e}_z$  en fonction de  $m_j, g, \mu_B$  et  $B$ .

Sachant que  $\mu_z = -g\mu_B m_j$ , on trouve :  $E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B = m_j g \mu_B B$

44. Exprimer la probabilité  $P_{m_j}$  ce moment magnétique, à l'équilibre thermique à la température  $T$ , ait cette énergie.

$$P_{m_j} = A \exp\left(-\frac{m_j g \mu_B B}{k_B T}\right)$$

45. Déterminer la constante de proportionnalité intervenant dans cette probabilité, en considérant qu'en sommant sur toutes les valeurs possibles des  $m_j$ , la probabilité obtenue est de 1.

$$\sum_{m_j=-J}^{+J} P_{m_j} = \sum_{m_j=-J}^{+J} A \exp\left(-\frac{m_j g \mu_B B}{k_B T}\right) = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sum_{m_j=-J}^{+J} \exp\left(-\frac{m_j g \mu_B B}{k_B T}\right)}$$

46. En déduire l'expression de  $\langle \mu_z \rangle$ .

$$\langle \mu_z \rangle = \sum_{m_j=-J}^{+J} \mu_z \cdot P_{m_j} = \sum_{m_j=-J}^{+J} (-m_j g \mu_B) A \exp\left(-\frac{m_j g \mu_B B}{k_B T}\right) = (-g \mu_B) \frac{\sum_{m_j=-J}^{+J} m_j \cdot \exp\left(-\frac{m_j g \mu_B B}{k_B T}\right)}{\sum_{m_j=-J}^{+J} \exp\left(-\frac{m_j g \mu_B B}{k_B T}\right)}$$

47. □ En déduire l'expression de  $\vec{M} = M\vec{e}_z = n\langle\mu_z\rangle\vec{e}_z : M = ng\mu_B J \mathcal{B}_J(X)$

où  $\frac{X}{J} = \frac{g\mu_B B}{k_B T}$  et  $\mathcal{B}_J(X)$  étant la fonction de Brillouin :  $\mathcal{B}_J(X) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}X\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{X}{2J}\right)$

On part de l'expression de  $\langle\mu_z\rangle : M = n\langle\mu_z\rangle = (-g n \mu_B) \frac{\sum_{m_J=-J}^{+J} m_J \cdot \exp\left(-\frac{m_J g \mu_B B}{k_B T}\right)}{\sum_{m_J=-J}^{+J} \exp\left(-\frac{m_J g \mu_B B}{k_B T}\right)}$

**Calcul de  $\sum_{m_J=-J}^{+J} \exp\left(-\frac{m_J g \mu_B B}{k_B T}\right)$  :**

$$\sum_{m_J=-J}^{+J} \exp\left(-\frac{m_J g \mu_B B}{k_B T}\right) = \sum_{m_J=-J}^{+J} \left[ \underbrace{\exp\left(-\frac{g \mu_B B}{k_B T}\right)}_R \right]^{m_J} = \sum_{m_J=-J}^{+J} [R]^{m_J} = \sum_{m_J=0}^{+2J} [R]^{m_J-1} = R^{-J} \left( \frac{1 - R^{2J+1}}{1 - R} \right) = \left( \frac{R^{-(J+\frac{1}{2})} - R^{J+\frac{1}{2}}}{R^{-\frac{1}{2}} - R^{\frac{1}{2}}} \right)$$

On pose  $\frac{X}{J} = \frac{g \mu_B B}{k_B T}$ , et on obtient :

$$\sum_{m_J=-J}^{+J} \exp\left(-\frac{m_J g \mu_B B}{k_B T}\right) = \sum_{m_J=-J}^{+J} \exp\left(-\frac{m_J X}{J}\right) = \frac{\text{sh}\left(\frac{2J+1}{2J}X\right)}{\text{sh}\left(\frac{X}{2J}\right)}$$

**Calcul de  $\sum_{m_J=-J}^{+J} m_J \cdot \exp\left(-\frac{m_J g \mu_B B}{k_B T}\right)$  :**

$$\sum_{m_J=-J}^{+J} m_J \cdot \exp\left(-\frac{m_J g \mu_B B}{k_B T}\right) = \sum_{m_J=-J}^{+J} m_J \cdot \exp\left(-\frac{m_J X}{J}\right) = \frac{d\left(\sum_{m_J=-J}^{+J} (-J) \times \exp\left(-\frac{m_J X}{J}\right)\right)}{dX} = -J \frac{d}{dX} \left( \frac{\text{sh}\left(\frac{2J+1}{2J}X\right)}{\text{sh}\left(\frac{X}{2J}\right)} \right)$$

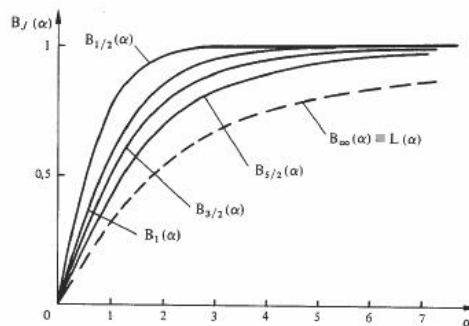
En dérivant l'expression de  $\sum_{m_J=-J}^{+J} \exp\left(-\frac{m_J g \mu_B B}{k_B T}\right)$ , on obtient :

$$\sum_{m_J=-J}^{+J} m_J \cdot \exp\left(-\frac{m_J g \mu_B B}{k_B T}\right) = -J \frac{\left( (2J+1) \text{ch}\left(\frac{2J+1}{2J}X\right) \text{sh}\left(\frac{X}{2J}\right) - \text{sh}\left(\frac{2J+1}{2J}X\right) \text{ch}\left(\frac{X}{2J}\right) \right)}{2J \text{sh}^2\left(\frac{X}{2J}\right)}$$

**Calcul de M :**

$$M = (-g n \mu_B) \frac{\sum_{m_J=-J}^{+J} m_J \cdot \exp\left(\frac{m_J g \mu_B B}{k_B T}\right)}{\sum_{m_J=-J}^{+J} \exp\left(\frac{m_J g \mu_B B}{k_B T}\right)} = (g n \mu_B J) \left( \frac{(2J+1)}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}X\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{X}{2J}\right) \right) = (ng\mu_B J) \mathcal{B}_J(X)$$

48. A l'aide d'un outil informatique, tracer  $\mathcal{B}_J(X)$  pour différentes valeurs de J.



## c. APPROXIMATION CLASSIQUE. LOI DE CURIE :

L'approximation classique correspond à  $X \ll 1$ , c'est-à-dire où le quantum d'énergie magnétique est très petit devant l'agitation thermique de sorte que l'on peut négliger la quantification. On peut alors développer la fonction de Brillouin en utilisant :  $\coth \varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\varepsilon}{3}$ .

49. Montrer que pour  $B = 1 \text{ T}$  et  $T = 300 \text{ K}$ , cette approximation est vérifiée. Conclure.

pour  $B = 1 \text{ T}$  et  $T = 300 \text{ K}$ , on a  $kT = 25.10^{-3} \text{ eV}$  et  $\mu_B B = 60.10^{-6} \text{ eV}$ . On est donc bien dans la situation  $X \ll 1$ .

50. Montrer alors qu'on obtient :  $\mathcal{B}_J(X) = \frac{J+1}{J} \frac{X}{3}$  et donc  $M = \frac{n\mu_B^2 J(J+1)g^2 B}{3k_B T}$

On utilise :  $\coth \varepsilon = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\varepsilon}{3}$ , et donc on a :

$$\mathcal{B}_J(X) = \frac{1}{X} + \left( \frac{2J+1}{2J} \right)^2 \frac{X}{3} - \frac{1}{X} - \frac{1}{(2J)^2} \frac{X}{3} = \frac{J+1}{J} \frac{X}{3}$$

On obtient donc :

$$M = \frac{n\mu_B g(J+1)X}{3} = \frac{n\mu_B^2 J(J+1)g^2 B}{3k_B T}$$

51. En déduire l'expression de la **susceptibilité paramagnétique** :

$$\chi_m = \frac{\mu_0 n \mu_{eff}^2}{3k_B T}, \text{ avec } \mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$$

On utilise la définition de  $\chi_m$  :

$$\vec{M} = \chi_m \frac{\vec{B}}{\mu_0}$$

En comparant avec l'expression obtenue précédemment, on obtient :  $\frac{n\mu_0 \mu_B^2 J(J+1)g^2}{3k_B T}$ . D'où l'expression demandée.

On retrouve ainsi la loi de Curie, qui dit que  $\chi_m = \frac{C}{T}$ . De manière générale, la loi de Curie est bien vérifiée expérimentalement, pour la plupart des substances paramagnétiques. On constate cependant des désaccords lorsque la concentration des dipôles est trop grande. C'est alors à l'hypothèse de non-interaction entre les dipôles qu'il faut attribuer ces écarts.

## d. AIMANTATION A SATURATION

Dans le cas de champs très intenses et de basses températures, on peut considérer que tous les moments magnétiques sont alignés avec le champ magnétique.

52. Que peut-on dire de  $X$  dans ce cas-là ?

$$X \gg 1$$

53. En déduire l'expression de l'aimantation, dite aimantation à saturation :  $M_s = n \times J \times g \times \mu_B$ .

Pour  $X \gg 1$ , on a  $\mathcal{B}_J(X) \approx 1$  et donc :  $M = n g \mu_B J \mathcal{B}_J(X) \approx n g \mu_B J$

54. Proposer un ordre de grandeur à retenir.

L'ordre de grandeur de l'aimantation à saturation est :

$$M_s \approx n \times \mu_B$$

En ce qui concerne les matériaux paramagnétiques, cette saturation ne peut être observée qu'à très basse température et dans des champs très intenses, par exemple dans l'hélium liquide avec un champ créé par des bobines supraconductrices. Ce comportement n'est donc pas fondamental pour les substances paramagnétiques, mais il le sera pour les matériaux ferromagnétiques.

#### e. AUTRE EFFET : PRECESSION DE LARMOR.

55. Appliquer le théorème de moment cinétique à un atome porteur d'un moment magnétique  $\vec{\mu}$ .

Le théorème de moment cinétique appliqué à l'atome porteur de ce moment donne :  $\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{m} \wedge \vec{B}$

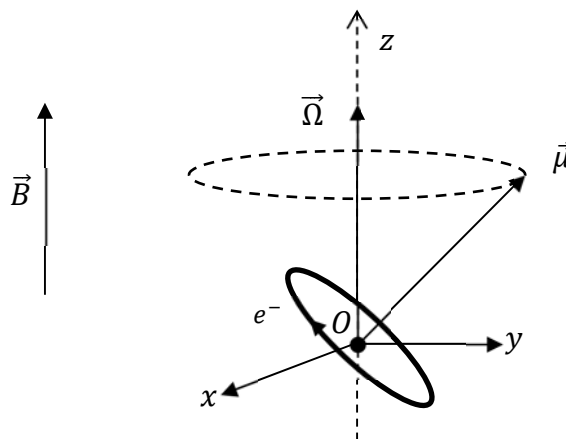
Sachant que  $\vec{m} = \gamma \vec{L}$  (on prend  $g=1$ ), on obtient :  $\frac{d\vec{m}}{dt} = \gamma \vec{m} \wedge \vec{B}$

56. En déduire que  $\vec{\mu}$  est un vecteur tournant de vecteur rotation :  $\vec{\Omega}_L = -\gamma \vec{B}$  appelé vecteur **pulsation de Larmor**.

**Rappel** : Un vecteur tournant  $\vec{X}$  dans un référentiel  $R$ , de vecteur rotation  $\vec{\omega}$ , vérifie :  $\left(\frac{d\vec{X}}{dt}\right)_R = \vec{\omega} \wedge \vec{X}$

L'expression obtenue pour  $\vec{m}$  est donc bien celle d'un vecteur tournant de vecteur rotation  $\vec{\Omega}_L = -\gamma \vec{B}$ .

Le mouvement de  $\vec{\mu}$  est appelé **précession de Larmor**. Notons que dans le trièdre tournant  $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ , appelé **trièdre de Larmor**, le mouvement de l'électron est identique au mouvement dans le référentiel du laboratoire en l'absence de champ ( voir figure ci-dessous).



### 3. LE DIAMAGNETISME

**Rappel** : Soit un point matériel  $M$  de vitesse  $\vec{V}$  dans le référentiel d'étude et de vitesse  $\vec{V}_r$  dans un référentiel mobile. Alors la relation entre ces deux vitesses est donnée par la loi de composition des vitesses :

$$\vec{V} = \vec{V}_r + \vec{V}_e,$$

où  $\vec{V}_e$  est la vitesse d'entraînement du point matériel.

Dans le cas où le référentiel mobile a un mouvement de rotation, caractérisé par le vecteur rotation  $\vec{\Omega}$  :

$$\vec{V}_e = \vec{\Omega} \wedge \overrightarrow{OM}, \text{ où } O \text{ est un point de l'axe de rotation.}$$

Soit un atome de masse  $m$ , de vitesse  $\vec{V}$ , de moment cinétique  $\vec{L}$  dans le référentiel d'étude et de vitesse  $\vec{V}_0$ , de moment cinétique  $\vec{L}_0$  dans le référentiel de Larmor.

57. Montrer que la différence entre ces deux moments cinétiques vaut :  $\Delta \vec{L} = \vec{L} - \vec{L}_0 = \gamma m \overrightarrow{OM} \wedge (\overrightarrow{OM} \wedge \vec{B})$ .

D'après le rappel, on a :  $\vec{V} = \vec{V}_0 + \vec{V}_e = \vec{V}_0 + \vec{\Omega} \wedge \overrightarrow{OM} = \vec{V}_0 - \gamma \vec{B} \wedge \overrightarrow{OM}$

D'où :

$$\vec{L} = \overline{OM} \wedge m\vec{V} = \underbrace{\overline{OM} \wedge m\vec{V}_o}_{\vec{L}_o} + \overline{OM} \wedge m\vec{V}_e = \vec{L}_o - \gamma m \overline{OM} \wedge (\vec{B} \wedge \overline{OM})$$

$$\Delta\vec{L} = \vec{L} - \vec{L}_o = \gamma m \overline{OM} \wedge (\overline{OM} \wedge \vec{B})$$

58.  $\square$  En déduire, en notant  $\vec{r}_\perp = \overline{OM}_\perp$  la composante de  $\overline{OM}$  perpendiculaire à l'axe de rotation, et en moyennant dans le temps, que la moyenne du moment magnétique de l'atome est non nulle et vaut :  $\langle \Delta\vec{\mu} \rangle = -m\gamma^2 \langle r_\perp^2 \rangle \vec{B}$ .

On décompose  $\overline{OM}$  :  $\overline{OM} = \vec{r}_\perp + \vec{r}_\parallel$  avec  $\vec{r}_\perp \perp \vec{B}$  et  $\vec{r}_\parallel \parallel \vec{B} \parallel \vec{e}_z$

$$\text{D'où : } \overline{OM} \wedge (\overline{OM} \wedge \vec{B}) = (\overline{OM} \cdot \vec{B})\overline{OM} - (\overline{OM} \cdot \overline{OM})\vec{B} = (r_\parallel B)\overline{OM} - (r_\parallel^2 + r_\perp^2)B \vec{e}_z = (r_\parallel B)\vec{r}_\perp - r_\perp^2 B \vec{e}_z$$

$$\text{Soit : } \langle \overline{OM} \wedge (\overline{OM} \wedge \vec{B}) \rangle = \langle (r_\parallel B)\vec{r}_\perp \rangle - \langle r_\perp^2 B \vec{e}_z \rangle = \underbrace{\langle r_\parallel \vec{r}_\perp \rangle}_0 B - \langle r_\perp^2 \rangle B \vec{e}_z = -\langle r_\perp^2 \rangle B \vec{e}_z$$

$$\text{D'où : } \langle \Delta\vec{m} \rangle = \gamma \langle \Delta\vec{L} \rangle = -m\gamma^2 \langle r_\perp^2 \rangle \vec{B}$$

59. *Conclure.*

**Le mouvement de rotation de Larmor fait apparaître un moment magnétique, même pour les atomes ne possédant pas de moment magnétique permanent, opposé au champ magnétique appliqué.**

Lorsque les atomes possèdent un moment magnétique permanent ( $\vec{L}_o \neq \vec{0}$ ), cet effet est faible devant l'effet d'alignement des moments décrits précédemment 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 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.

## 4. FERROMAGNETISME.

### a. APPROCHE QUALITATIVE.

Certains corps solides présentent une aimantation en l'absence de champ magnétique. Cette propriété est appelée le ferromagnétisme, et les corps possédant cette propriété des matériaux ferromagnétiques.

Ils présentent les propriétés suivantes :

- Placés dans une bobine, ils augmentent le champ dans la bobine. Ceci est une propriété similaire des paramagnétiques, mais l'effet est plus important de quelques ordres de grandeur.
- S'ils sont placés dans un champ magnétique, puis que celui-ci est coupé, il subsiste un champ magnétique au voisinage de l'échantillon : il a été aimanté
- Le ferromagnétisme n'existe que dans les corps à l'état condensé. Il ne résulte donc pas d'une propriété atomique ou moléculaire, mais bien d'une interaction entre les atomes ou les molécules du matériau.
- Le ferromagnétisme disparaît au-dessus d'une certaine température, appelée température de Curie.
- Les corps ferromagnétiques se comportent comme des paramagnétiques au-dessus de la température critique, et leur susceptibilité dépend de la température selon une loi  $\chi_m = \frac{C}{T-T_C}$ .

### b. AIMANTATION – ORDRE DE GRANDEUR.

Le but de cette partie est d'estimer l'aimantation maximale d'un matériau ferromagnétique.

60. *En supposant que les atomes ont tous le même moment magnétique orienté dans la même direction, déterminer le moment magnétique moyen d'un échantillon de matériau ferromagnétique.*

En supposant que les atomes ont tous le même moment magnétique orienté dans la même direction, on obtient :

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \vec{\mu} = g\gamma\vec{J}$$



61. En déduire, la norme de ce moment magnétique moyen :  $\|\vec{\mu}\| = g \sqrt{J(J+1)}\mu_B$

Sachant que  $\|\vec{J}\|^2 = J(J+1)\hbar$ , on en déduit :

$$\|\vec{\mu}\| = g \|\vec{J}\| \mu_B = g \sqrt{J(J+1)}\mu_B = \mu_{eff}$$

62. Très souvent, notamment pour **les éléments de transition**, le moment cinétique total est dû aux moments magnétiques de spin des électrons célibataires (on note  $n_e$  ce nombre d'électrons célibataires). Sachant que tous les moments cinétiques de spin des électrons de l'atome sont alors alignés, montrer que l'aimantation de l'échantillon est alors :

$$\|\vec{M}\|_{max} = n \times \frac{2\sqrt{S(S+1)}\mu_B}{\mu_{eff}}$$

où  $S = \frac{n_e}{2}$  et  $n$  étant le nombre d'atome par unité de volume de l'échantillon.

Dans le cas des éléments de transition, on a :  $\|\vec{J}\|^2 = \|\vec{S}\|^2 = S(S+1)\hbar^2$  et  $g = 2$ .

D'où :  $\|\vec{\mu}\| = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B = \mu_{eff}$  et donc :

$$\|\vec{M}\|_{max} = n \|\vec{\mu}\| = n \times \frac{2\sqrt{S(S+1)}\mu_B}{\mu_{eff}}$$

On considère l'exemple du fer et ses ions :

	Configuration de valence	$n_e$	$\frac{\mu_{eff}}{\mu_B}$	$\frac{\mu_{eff}}{\mu_B \text{ exp}}$
Fe	$4s^2 3d^6$	4	4,9	2,2
$Fe^{2+}$	$3d^6$	4	4,9	5,4
$Fe^{3+}$	$3d^5$	5	5,9	5,9

63. D'où vient l'écart important rencontré pour le fer ?

L'écart important rencontré pour le fer, vient du fait que les électrons intervenant dans le moment magnétique atomique sont aussi des électrons conducteurs.

64. Sachant que pour le Fer,  $n = 8,46 \times 10^{28} \text{ at. m}^{-3}$ , déterminer  $\|\vec{M}\|_{max}$ . En déduire le champ magnétique rémanent, c'est-à-dire le champ magnétique en l'absence d'excitation extérieure :  $\|\vec{B}\| = \mu_0 \|\vec{M}\|_{max}$

$$\|\vec{M}\|_{max} \approx 1,7 \times 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1} \text{ et donc } \|\vec{B}\| = \mu_0 \|\vec{M}\|_{max} = 2,2 \text{ T.}$$

### c. FORCE D'ADHERENCE ENTRE DEUX AIMANTS – ORDRE DE GRANDEUR.

Le but de cette partie est de déterminer l'ordre de grandeur de la force nécessaire à exercer pour décoller un aimant de la surface d'une plaque de fer, connaissant la norme du champ magnétique  $B$  produit par un aimant à sa surface.

Pour cela, nous noterons  $F$  la force nécessaire pour faire décoller l'aimant à une distance  $d$  d'une surface de Fer. Nous supposons la distance  $d$  suffisamment petite pour que l'on puisse accepter que dans tout le volume situé entre l'aimant et le Fer, le champ magnétique est constant.

65. Déterminer le travail fourni par la force.

$$W = F \times d$$

66. En supposant que ce travail est transformé en énergie magnétique dans le volume créé par l'aimant, en déduire une expression pour la force  $F$  :

$$F = \frac{B^2}{2\mu_0} \times S, \text{ où } S \text{ est la surface de l'aimant collée à la plaque}$$

Le volume de l'espace créé entre l'aimant et le Fer étant égal à  $V = S \times d$  où  $S$  est la surface de l'aimant qui était collée au Fer. Nous avons alors l'équivalence dimensionnelle suivante :

$$F \times d = \frac{B^2}{2\mu_0} \times S \times d$$

Nous en déduisons la force de contact pour de petites valeurs de  $d$  :  $F = \frac{B^2}{2\mu_0} \times S$

Où  $B$  est la valeur limite du champ magnétique qui amène notre matériau à se coller à l'aimant (de façon à ce qu'en soulevant l'aimant, le matériau associé suive).

67. Application : Soit un électro-aimant d'élévation de rayon 0.75 m, générant un champ magnétique de 0.1 T, quelle masse est capable de soulever l'électroaimant ?

$$m = \frac{F}{g} = \frac{B^2(\pi R^2)}{2\mu_0 g} = 7.2 \times 10^2 \text{ kg!}$$