

1 Aspects microscopiques du magnétisme dans la matière

1.1 Moments magnétiques des atomes et des ions

1.1.1 Moment orbital

Un atome de moment cinétique \vec{L} , d'origine les mouvements orbitaux des électrons autour du noyau, possède aussi un moment magnétique $\vec{\mu}_L$.

Dans une image classique, l'électron de charge q de vitesse \mathbf{v} à une orbite circulaire autour du noyau. Le moment cinétique de l'électron est :

$$\mathbf{l} = \mathbf{r} \wedge \mathbf{p} \qquad l = mvr$$

L'électron qui tourne autour du noyau est équivalent à un courant $i = \frac{q}{T} = \frac{q}{2\pi r/v}$, le moment magnétique associé à cette boucle de courant est $\mu_l = iS$

$$\text{soit :} \qquad \mu_l = \frac{q}{2\pi r/v} \cdot \pi r^2 = \frac{1}{2} qvr$$

Le moment magnétique dipolaire orbital de l'électron est donc proportionnel au moment cinétique de l'électron :

$$\mu_l = \frac{q}{2m} \mathbf{l}$$

Pour l'ensemble des électrons on a $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ et $\mu_L = \sum \mu_l$. Soit

$\mu_{\mathbf{L}} = \frac{q}{2m} \mathbf{L} = \gamma_{orb} \mathbf{L}$ $\gamma_{orb} = \frac{q}{2m}$ est appelé rapport gyromagnétique orbital. Pour l'électron le moment cinétique orbital est le moment magnétique associé sont opposés.

En mécanique quantique, la composante L_z du moment cinétique est quantifiée ($L_z = m\hbar$) de sorte que $\mu_{\mathbf{L}_z} = \frac{q}{2m} \mathbf{L}_z$

$$\text{on a donc } \mu_{\mathbf{L}_z} = -\frac{e\hbar}{2m} \mathbf{m}_z = -m_z \mu_B$$

avec $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$ est le magnéton de Bohr, unité caractéristique du moment magnétique électronique.

1.1.2 Moment cinétique de spin

Les expériences du magnétisme atomique ne peuvent s'interpréter en faisant uniquement appel au moment orbital (Th de Van Leeuwen). On associe à l'électron un moment cinétique intrinsèque, d'origine purement quantique, le spin électronique \vec{s} . Il lui correspond un moment magnétique de spin :

$$\mu_s = \frac{q}{m} \mathbf{s}$$

Soit pour l'ensemble des électrons

$$\mu_{\mathbf{S}} = \frac{q}{m} \sum_i \mathbf{s}_i = \frac{q}{m} \mathbf{S} = \gamma_s \mathbf{S}$$

On remarque que le rapport gyromagnétique de spin est égal à deux fois le rapport gyromagnétique orbital mais comme $|\mathbf{s}| = \frac{\hbar}{2}$, les valeurs observées du moment magnétique de spin sont elles aussi des multiples entiers du magnéton de Bohr.

1.1.3 Moment cinétique total

On définit le moment cinétique total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. En mécanique quantique, l'addition des moments cinétiques obéit à des règles plus délicates que les

simples sommes vectorielles, ce qui amène à introduire un facteur de Landé atomique g_J qui permet d'écrire :

$$\mu_J = -g_J \frac{e}{2m} \mathbf{J}$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Où L et S sont les moments cinétiques orbital et de spin de l'ensemble des électrons.

Dans le cas des atomes, seule la dernière couche incomplète participe au magnétisme. Les couches saturées n'ont aucune contribution. Des compensations conduisent à $L = S = J = 0$. Dans la dernière couches, lorsqu'elle est insaturée, il peut exister un grand nombre de manières de placer les n électrons dans les $2(2l+1)$ états disponibles

état	s	$l = 0$	$2x(1) = 2$
	p	$l = 1$	$2x(3) = 6$
	d	$l = 2$	$2x(5) = 10$

Pour obtenir le remplissage dans l'état fondamental, on utilise les règles de Hund :

1^{re} règle de Hund :

Les configurations d'énergie minimale sont celles qui ont le spin total S le plus élevé.

2^{me} règle de Hund :

Pour cet état de spin, le nombre quantique orbital L est égale à la valeur maximum de $M_L = \sum_i m_s(i)$.

3^{me} règle de Hund :

Le moment cinétique total J est donné par $J = |L - S|$ pour une couche moins qu'à demi remplie ou à demi remplie, $J = L + S$ sinon.

Exemple

Cas du Fer : Fe^{2+} , $26 - 2 = 24$ e

Fe $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

$\text{Fe}^{2+} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Conformément aux règles de Hund on a donc $S = 2$, $L = 2$ et $J = 4$

Notation spectroscopique $^{2S+1}L_J$. Pour le Fer 5D_4

Remarque : Les lettres S, P, D, F, G, ... (Stark, Principal, Diffuse, Fondamental, ...) se réfèrent successivement aux valeurs $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$