# Chapitre C-XII

# Electromagnétisme des milieux diélectriques et magnétiques.

 ${\it Jo\"{e}l~SORNETTE~met~ce~cours~\grave{a}~votre~disposition~selon~les~termes~de~la~licence~Creative~Commons:}$ 

- Pas d'utilisation commerciale.
- Pas de modification, pas de coupure, pas d'intégration à un autre travail.
- Pas de communication à autrui sans citer son nom, ni en suggérant son autorisation.

Retrouvez l'intégralité du cours sur le site joelsornette. fr

# *RÉSUMÉ :*

On commence par montrer que les charges intramoléculaires et les courants induits par leur mouvement peuvent être présentés soit par des charges et courants en volume ou en surface, soit par des densités volumiques de moment dipolaire électrique et magnétique. On en déduit une réécriture des équations de Maxwell.

On définit l'approximation des milieux linéaires et l'on montre les difficultés expérimentales introduites par les champs dépolarisant et démagnétisant. On montre en quoi l'expérience invalide la théorie de masses magnétiques.

On fait un tour d'horizon complet des mécanismes de polarisabilité électrique et magnétique, puis on montre que le distinction entre champ local et champ moyen rend le passage de la polarisabilité à la susceptibilité plus complexe que prévu. On démontre la formule de Clausius-Mossotti et l'on montre qu'elle prédit les comportements exceptionnels de ferroélectricité et ferromagnétisme.

On dégage les aspects énergétiques et leurs conséquences sur la thermodynamique des milieux diélectriques et magnétiques. On étudie, à titre d'exemple, l'électrostriction, la désaimantation adiabatique, un modèle de ferromagnétisme, la supraconductivité.

On profite enfin de l'occasion pour évoquer l'imagerie médicale par résonance paramagnétique électronique.

# Table des matières

C-XII Electromagnétisme des milieux diélectriques et magnétiques.	1
1 Milieux diélectriques et magnétiques	5
1.a Charges libres et liées	5
1.b Polarisations électrique et magnétique	6
1.c Vecteur polarisation	6
1.d Courant et charges de polarisation. Approche directe	7
1.e Courant et charges de polarisation. Approche indirecte	8
1.f Vecteur aimantation. Courants équivalents	10
1.g Bilan des densités de courants	11
2 Réécriture de équations de Maxwell	12
3 Approximation des milieux linéaires	13
3.a Polarisabilité de la matière	13
3.b Champ dépolarisant et champ démagnétisant	15
3.c Electrostatique des milieux diélectriques linéaires	16
3.d Magnétostatique des milieux magnétiques linéaires	20
3.e Magnétisme : masses magnétiques ou boucles de courant? 2	22
4 Mécanismes	23
4.a Polarisation électronique	23
4.b Polarisation ionique	26
4.c Polarisation d'orientation	27
4.d Paramagnétisme	30
4.e Indications sur les moments magnétiques atomiques	32

	4.f	Diamagnétisme	34
5	Pola	risabilité et susceptibilité	36
	5.a	Une première approche naïve	36
	5.b	Champ local et champ moyen	37
	5.c	Formule de Clausius-Mosotti	39
	5.d	Ferroélectricité	42
	5.e	Ferromagnétisme	44
6	Aspe	ects énergétiques et thermodynamiques	49
	6.a	Cas général	49
	6.b	Applications aux matériaux linéaires isotropes	51
	6.c	Applications aux matériaux linéaires non isotropes	51
	6.d	Thermodynamique des milieux diélectriques et magnétiques	52
	6.e	Electrostriction	54
	6.f	Désaimantation adiabatique	55
	6.g	Modèle de ferromagnétisme	57
	6.h	Supraconductivité	68
7	IRM	par résonance paramagnétique électronique	71
	7.a	L'idée de départ	71
	7.b	Le modèle de Bloch	72
	7 c	Imagerie médicale	74

# 1 Milieux diélectriques et magnétiques.

# 1.a Charges libres et liées

La matière est composée de noyaux positifs et d'électrons négatifs, lesquels évoluent <sup>1</sup> sur des orbitales atomiques ou moléculaires liées aux noyaux.

Dans les cas les plus simples (gaz et liquide, en gros), ces composants se regroupent en entités assez petites, neutres (atomes ou molécules) ou chargées (ions positifs ou négatifs, électrons isolés). Dans les cas plus complexes (solides en gros), les orbitales s'organisent en bandes <sup>2</sup> à l'intérieur desquelles les niveaux énergétiques sont très serrés ce qui permet aux électrons dans une bande incomplètement remplie de sauter aisément d'une orbitale à une autre, donc d'un endroit à un autre et de se comporter alors comme des entités chargées indépendantes; les électrons des autres bandes, complètes celles-là, formant avec les noyaux un réseau d'ions dit réseau métallique.

Les entités chargées peuvent avoir des mouvements très limités, inférieurs à l'ordre de grandeur de la distance interatomique (il s'agit surtout de l'agitation thermique des ions d'un réseau ionique ou des ions positifs d'un réseau métallique) ou au contraire des mouvements d'amplitude mésoscopique, certes petite devant la taille humaine, mais grande devant la distance interatomique. Pour celles-là, il s'agit en pratique :

- des électrons périphériques des métaux,
- des ions d'une solution ionique,
- des ions et électrons provenant de la dissociation des atomes ou molécules d'un gaz soit qu'il est à très haute température (un plasma chaud), soit qu'il subit un bombardement de particules de haute énergie (plasma froid, comme l'ionosphère).

C'est ce dernier type de charges qu'on appelle charges libres. Les milieux contenant des charges libres sont bien sûr conducteurs, ils vérifient ou non la loi d'OHM; typiquement les milieux ohmiques sont les métaux et les solutions ioniques et les milieux non ohmiques sont les plasmas.

Toutes les autres charges, entités chargées à mouvement très limité et aussi noyaux et électrons composant une entité chargée ou neutre, s'appellent charges liées. Dans la pratique, ou bien le milieu contient des charges libres et leur effet masque celui des charges liées, dont il est dès lors inutile de parler, c'est un milieu conducteur ou bien il n'en contient pas et on a affaire à un milieu à charges liées sans charges libres. Comme d'habitude toute tentative de simplification se heurte à des exceptions; la plus répandue étant l'eau de mer conductrice, mais peu, et fortement diélectrique (comme tous les milieux polaires).

Hormis le cas un peu plus complexe des plasmas, la présence de charges libres relève de la loi d'Ohm qui a suffisamment été étudiée dans le chapitre C-V consacré à l'électrocinétique pour qu'on n'y revienne pas ici.

On concède que ce qui précède est un peu touffu, mais les propriétés électromagnétiques

<sup>1.</sup> C'est un abus de langage pour éviter une référence trop forte à la mécanique quantique.

<sup>2.</sup> Plus de détails sur la théorie des bandes dans le chapitre C-V consacré à l'électrocinétique.

de la matière le sont. La preuve en est la longueur exceptionnelle de ce chapitre.

# 1.b Polarisations électrique et magnétique.

Considérons donc un milieu sans charges libres et constitué uniquement d'entités neutres <sup>3</sup> (atomes ou molécules). Chaque entité peut cependant avoir des propriétés électriques et magnétiques non négligeables. Si le barycentre des charges positives et celui des charges négatives ne sont pas confondus, l'entité a le comportement d'un dipôle électrique; si les charges bougent à l'intérieur de l'entité (mouvement orbital des électrons par exemple), elle a le comportement d'un dipôle magnétique. Dans le premier cas, on dit avoir affaire à un matériau diélectrique et dans le second, à un matériau magnétique.

Nous verrons au cours de ce chapitre qu'à quelques rares exceptions près, le comportement magnétique de la matière peut être négligé (le matériau est dit non magnétique) et que l'on peut aussi négliger le comportement diélectrique des gaz qui, pour l'électromagnétisme, peuvent être donc assimilés au vide; par contre le comportement diélectrique des liquides et des solides a des conséquences bien visibles.

# 1.c Vecteur polarisation

Considérons un volume élémentaire d $\Omega$  contenant des entités neutres mais ayant le comportement d'un dipôle qu'on schématise par une charge  $-q_i$  en  $A_i$  et une charge  $+q_i$  en  $B_i$ , donc de moment dipolaire  $\overrightarrow{p}_i = q_i \overrightarrow{A_iB_i}$ . Le moment dipolaire total élémentaire de d $\Omega$  est d $\overrightarrow{p}_{\text{tot.}} = \sum_i \overrightarrow{p}_i = \sum_i q_i \overrightarrow{A_iB_i} = \sum_i q_i (\overrightarrow{OB_i} - \overrightarrow{OA_i})$ . Cessons de faire la différence entre charges positives et négatives en notant  $(Q_k, M_k)$  tantôt le couple  $(+q_i, B_i)$ , tantôt le couple  $(-q_i, A_i)$ . Alors :

$$\operatorname{d}\overrightarrow{p}_{\mathrm{tot.}} = \sum_{k} Q_{k} \overrightarrow{OM_{k}}$$

Nous venons ainsi de montrer que les charges contenues dans d $\Omega$  peuvent être présentées comme des charges « classiques » et être gérées par l'électrostatique des charges ponctuelles ou présentées groupées en dipôles et être gérées par l'électrostatique des dipôles. C'est ce dernier point de vue que nous adopterons ici car il débouchera à terme sur un formalisme aisé pour l'électromagnétisme dans la matière.

Si  $d\Omega$  est assez petit et qu'on le « casse » en deux partie égales,  $d\overrightarrow{p}_{tot}$  va se partager lui aussi en deux moitiés égales, donc  $d\overrightarrow{p}_{tot}$  est localement proportionnel au volume  $d\Omega$ ; il est donc naturel de faire apparaître leur rapport, qui est une densité volumique de moment dipolaire électrique. Comme c'est long à dire, on la baptise vecteur polarisation, traditionnellement noté  $\overrightarrow{P}$ , et qui dépend a priori de la position du point M, centre de

<sup>3.</sup> Nous verrons au paragraphe 4.b p. 26 comment on peut, par un artifice, ramener le cas des entités chargées à mouvement limité à ce cas-ci.

 $\mathrm{d}\Omega$ , et éventuellement du temps, on note donc ce champ  $\overrightarrow{P}(M,t)$ . Il vaut :

$$\overrightarrow{P}(M,t) = \frac{1}{\mathrm{d}\Omega} \sum_{Q_k \in \mathrm{d}\Omega} Q_k \, \overrightarrow{OM_k}$$

# 1.d Courant et charges de polarisation. Approche directe.

Supposons maintenant que les charges se déplacent (avec des mouvements dont l'ampleur ne dépasse toutefois pas la distance interatomique) et calculons la dérivée temporelle du vecteur polarisation calculé comme précédemment, on a :

$$\frac{\partial \overrightarrow{P}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{\mathrm{d}\Omega} \sum_{Q_k \in \mathrm{d}\Omega} Q_k \overrightarrow{V_k} \right)$$

Dans cette somme regroupons les charges par types de charges (électrons et noyaux en fait). Pour un type, noté  $\alpha$ , définissons une vitesse moyenne par :

$$\sum_{Q_k \text{ de type } \alpha} (Q_k \overrightarrow{V_k}) = \left(\sum_{Q_k \text{ de type } \alpha} Q_k\right) \overrightarrow{V}_{m\alpha}$$

or la densité volumique de charges de type  $\alpha$  est définie par :

$$\rho_{\alpha} = \frac{1}{\mathrm{d}\Omega} \sum_{Q_k \text{ de type } \alpha} Q_k$$

d'où:

$$\sum_{Q_k \text{ de type } \alpha} (Q_k \overrightarrow{V_k}) = d\Omega \, \rho_\alpha \, \overrightarrow{V}_{m\alpha}$$

On fait ce la pour l'autre  $^4$  type de charge, noté  $\beta,$  et l'on reporte dans  $\frac{\partial \overrightarrow{P}}{\partial t}$  :

$$\frac{\partial \overrightarrow{P}}{\partial t} = \rho_{\alpha} \overrightarrow{V}_{m\alpha} + \rho_{\beta} \overrightarrow{V}_{m\beta}$$

où l'on reconnaît la définition du vecteur densité de courant (dû uniquement aux charges liées, il faudra, le cas échéant, lui ajouter la densité de courant des charges libres). On note habituellement :

$$\overrightarrow{j}_{pol} = \frac{\partial \overrightarrow{P}}{\partial t}$$

Cette relation est le reflet de la dualité de présentation évoquée plus haut. Il ne s'agit nullement d'une propriété physique mais d'une traduction entre deux langages.

<sup>4.</sup> On s'est limité ici à deux types de charges mais ça se généralise aisément.

Considérons maintenant la formulation locale de la conservation de la charge. Attention, il n'est pas immédiat qu'il y ait conservation de la charge *liée*, car dans certains milieux (semi-conducteurs ou plasmas) on peut assister à la transformation de charges liées en charges libres ou inversement; mais dans ce cas la transformation concerne une charge négative et une charge positive opposée, de sorte que la charge liée est conservée, bien que le nombre de charges liées varie.

De  $\frac{\partial \rho}{\partial t}$  + div  $\overrightarrow{j}$  = 0, on tire :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \overrightarrow{j} = -\operatorname{div} \frac{\partial \overrightarrow{P}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t} \operatorname{div} \overrightarrow{P}$$

En régime sinusoïdal, on en déduit que  $j\omega \rho = -j\omega$  div  $\overrightarrow{P}$ , donc que :

$$\rho = -\operatorname{div} \overrightarrow{P}$$

Nous admettrons que cela reste vrai dans toutes les situations, essentiellement parce que la transformation de FOURIER permet de considérer toute fonction comme somme de sinusoïdes et que la même relation est valable pour chacune d'entre elles, donc pour la somme; seul le terme indépendant du temps pose problème et c'est ce problème que nous escamoterons dans ce paragraphe. Là aussi, cette relation est le reflet de la dualité de présentation évoquée plus haut

Retenons donc, provisoirement (voir paragraphe suivant), qu'à une polarisation  $\overrightarrow{P}$  sont associées une densité volumique de charges  $\rho_{pol}=-\operatorname{div}\overrightarrow{P}$  et une densité de courant  $\overrightarrow{j}_{pol}=\frac{\partial\overrightarrow{P}}{\partial t}$ 

Une remarque en complément : dans un milieu magnétique, c'est-à-dire où le comportement dipolaire magnétique est non négligeable, il faudrait ajouter à la densité de courant un terme complémentaire rendant compte des mouvements de charges intra-atomiques ; on y viendra un peu plus loin (paragraphe 1.f p. 10).

# 1.e Courant et charges de polarisation. Approche indirecte.

Soit un volume  $\Omega$  de surface  $\Sigma$  empli d'un diélectrique dont le vecteur polarisation en tout point Q, à un instant donné, est noté  $\overrightarrow{P}(Q)$ . Un volume élémentaire  $\mathrm{d}\Omega_Q$  centré sur un point Q a, par définition de  $\overrightarrow{P}(Q)$ , un moment dipolaire électrique  $\mathrm{d}\overrightarrow{p}=\overrightarrow{P}(Q)\,\mathrm{d}\Omega_Q$  et crée en tout point M, intérieur ou extérieur à  $\Omega$  un potentiel électrique élémentaire  $\mathrm{d}V(M)=\frac{\overrightarrow{P}(Q)\cdot\overrightarrow{QM}}{4\,\pi\,\varepsilon_0\,\|\overrightarrow{QM}\|^3}\,\mathrm{d}\Omega_Q$  (voir chapitre C-IV sur les dipôles) ; le potentiel total créé par le diélectrique est donc :

$$V(M) = \frac{1}{4\pi \,\varepsilon_0} \, \iiint_{\Omega} \frac{\overrightarrow{P}(Q) \cdot \overrightarrow{QM}}{\|\overrightarrow{QM}\|^3} \,\mathrm{d}\Omega_Q$$

formule que nous allons transformer pour la mettre sous forme de potentiel créé par une distribution de charges et non plus de dipôles.

Il est bien connu que, si M est considéré comme fixe, on a

$$\overrightarrow{\operatorname{grad}}_Q \frac{1}{\|\overrightarrow{QM}\|} = \overrightarrow{\operatorname{grad}}_Q \frac{1}{\|\overrightarrow{MQ}\|} = -\frac{\overrightarrow{MQ}}{\|\overrightarrow{MQ}\|^3} = \frac{\overrightarrow{QM}}{\|\overrightarrow{QM}\|^3}$$

où l'indice Q précise que c'est vis-à-vis des coordonnées de Q et non de M que l'on dérive. On a donc :

$$V(M) = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \iiint_{\Omega} \overrightarrow{P}(Q) \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{Q} \frac{1}{\|\overrightarrow{QM}\|} d\Omega_{Q}$$

Par ailleurs, une formule classique d'analyse vectorielle donne :

$$\operatorname{div}_{Q} \frac{\overrightarrow{P}(Q)}{\|\overrightarrow{QM}\|} = \frac{1}{\|\overrightarrow{QM}\|} \operatorname{div}_{Q} \overrightarrow{P}(Q) + \overrightarrow{P}(Q) \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{Q} \frac{1}{\|\overrightarrow{QM}\|}$$

d'où, une réécriture qui est une intégration par parties dans l'espace :

$$V(M) = \frac{1}{4\pi \,\varepsilon_0} \, \iiint_{\Omega} \operatorname{div}_Q \, \frac{\overrightarrow{P}(Q)}{\|\overrightarrow{QM}\|} \, \mathrm{d}\Omega_Q - \frac{1}{4\pi \,\varepsilon_0} \, \iiint_{\Omega} \frac{\operatorname{div}_Q \, \overrightarrow{P}(Q)}{\|\overrightarrow{QM}\|} \, \mathrm{d}\Omega_Q$$

D'où, en allégeant l'écriture et en appliquant au premier terme le théorème de GREEN-OSTROGRADSKI :

$$V(M) = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \iint_{\Sigma} \frac{\overrightarrow{P}}{\|\overrightarrow{QM}\|} \cdot d\overrightarrow{\Sigma} + \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \iiint_{\Omega} \frac{-\operatorname{div} \overrightarrow{P}}{\|\overrightarrow{QM}\|} d\Omega$$

qui est interprété comme le potentiel créé conjointement par une répartition volumique de charges de densité volumique  $\rho=-\operatorname{div}\overrightarrow{P}$  (on retrouve le résultat ci-dessus) et par une distribution surfacique (à la surface du diélectrique) de densité surfacique  $\sigma=\overrightarrow{P}\cdot\overrightarrow{n}$  où  $\overrightarrow{n}$  est le vecteur normal tel que  $\overrightarrow{\Sigma}=\Sigma \overrightarrow{n}$ ; en effet V(M) a bien la forme :

$$V(M) = \frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0} \oint_{\Sigma} \frac{\sigma\,\mathrm{d}\Sigma}{\|\overrightarrow{QM}\|} + \frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0} \iiint_{\Omega} \frac{\rho\,\mathrm{d}\Omega}{\|\overrightarrow{QM}\|}$$

Nous sommes donc passés à côté, dans le paragraphe précédent, de cette charge qui apparaît à la surface du diélectrique. Elle est facile à justifier a posteriori : le courant de polarisation  $\overrightarrow{j} = \frac{\partial \overrightarrow{P}}{\partial t}$  apporte à une surface  $\overrightarrow{\Sigma}$  pendant dt une charge ainsi calculée  $dq = \overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{\Sigma} dt = \overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{n} \Sigma dt$  qui fait varier la charge surfacique de  $d\sigma = \overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{n} dt$  d'où :

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{n} = \frac{\partial \overrightarrow{P}}{\partial t} \cdot \overrightarrow{n} = \frac{\partial (\overrightarrow{P} \cdot \overrightarrow{n})}{\partial t}$$

d'où, par intégration et à une constante additive près,  $\sigma = \overrightarrow{P} \cdot \overrightarrow{n}$ ; la constante est nulle car en l'absence de polarisation, il ne doit rien se passer en surface.

Retenons donc qu'à une polarisation  $\overrightarrow{P}$  sont associées une densité volumique de charges  $\rho_{pol} = -\operatorname{div} \overrightarrow{P}$ , une densité surfacique de charges  $\sigma_{pol} = \overrightarrow{P} \cdot \overrightarrow{n}$  et une densité de courant  $\overrightarrow{j}_{pol} = \frac{\partial \overrightarrow{P}}{\partial t}$ 

# 1.f Vecteur aimantation. Courants équivalents.

On rappelle (voir chapitre C-IV sur les dipôles) qu'une distribution volumique de courant contenue dans un volume  $\Omega$ , dont la densité de courant en un point Q est, à un instant donné,  $\overrightarrow{j}(Q)$ , crée à grande distance un champ dipolaire associé à un moment dipolaire magnétique :

$$\overrightarrow{m} = \iiint_{\Omega} \frac{1}{2} \overrightarrow{OQ} \wedge \overrightarrow{j}(Q) \, \mathrm{d}\Omega_Q$$

où  ${\cal O}$  est une origine arbitraire dont ne dépend pas le résultat de l'intégration

La grandeur  $\frac{1}{2}\overrightarrow{OQ}\wedge\overrightarrow{j}(Q)$  se comporte donc comme une densité volumique de moment dipolaire magnétique que l'on baptise, pour abréger, vecteur aimantation, que l'on note généralement  $\overrightarrow{M}(Q)$  ou  $\overrightarrow{J}(Q)$ .

Inversement, connaissant le vecteur aimantation, on devait pouvoir retrouver la densité de courant dont il est le reflet. Hélas tout ce qui concerne le magnétisme donne lieu à des calculs souvent inextricables et nous allons aborder la chose de façon détournée par le potentiel-vecteur, de la même façon qu'on était passé plus haut par le potentiel électrique. Une distribution volumique de dipôles magnétiques de vecteur aimantation volumique  $\overrightarrow{J}(Q)$ , crée (voir chapitre C-IV sur les dipôles) en tout point M le potentiel vecteur :

$$\overrightarrow{A}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint_{\Omega} \frac{\overrightarrow{J}(Q) \wedge \overrightarrow{QM}}{\|\overrightarrow{QM}\|^3} d\Omega_Q$$

que l'on réécrit, comme pour le potentiel électrique étudié plus haut :

$$\overrightarrow{A}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint_{\Omega} \overrightarrow{J}(Q) \wedge \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{Q} \frac{1}{\|\overrightarrow{QM}\|} d\Omega_{Q}$$

Puis, toujours comme plus haut, mais avec une autre formule classique d'analyse :

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}}_{Q} \frac{\overrightarrow{J}(Q)}{\|\overrightarrow{QM}\|} = \frac{1}{\|\overrightarrow{QM}\|} \overrightarrow{\operatorname{rot}}_{Q} \overrightarrow{J}(Q) + \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{Q} \frac{1}{\|\overrightarrow{QM}\|} \wedge \overrightarrow{J}(Q) = \cdots$$

$$\cdots = \frac{1}{\|\overrightarrow{QM}\|} \overrightarrow{\operatorname{rot}}_{Q} \overrightarrow{J}(Q) - \overrightarrow{J}(Q) \wedge \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{Q} \frac{1}{\|\overrightarrow{QM}\|}$$

on arrive à:

$$\overrightarrow{A}(M) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \iiint_{\Omega} \overrightarrow{\operatorname{rot}}_{Q} \frac{\overrightarrow{J}(Q)}{\|\overrightarrow{QM}\|} d\Omega_{Q} + \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint_{\Omega} \frac{\overrightarrow{\operatorname{rot}}_{Q} \overrightarrow{J}(Q)}{\|\overrightarrow{QM}\|} d\Omega_{Q}$$

D'où, en allégeant l'écriture et en appliquant au premier terme le (rare) théorème du rotationnel (voir chapitre A-IX sur l'analyse vectorielle) qui introduit un changement de signe :

$$\overrightarrow{A}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi} \iint_{\Sigma} \frac{\overrightarrow{J}}{\|\overrightarrow{QM}\|} \wedge d\overrightarrow{\Sigma} + \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint_{\Omega} \frac{\overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{J}}{\|\overrightarrow{QM}\|} d\Omega$$

qui est interprété comme le potentiel vecteur créé conjointement par une répartition volumique de courant de densité volumique  $\overrightarrow{j} = \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{J}$  et par une distribution surfacique (à la surface du matériau magnétique) de densité surfacique de courant  $\overrightarrow{i}_S = \overrightarrow{J} \wedge \overrightarrow{n}$  où  $\overrightarrow{n}$  est le vecteur normal; en effet  $\overrightarrow{A}(M)$  a bien la forme :

$$\overrightarrow{A}(M) = \frac{\mu_0}{4\pi} \iint_{\Sigma} \frac{\overrightarrow{i}_s \, \mathrm{d}\Sigma}{\|\overrightarrow{QM}\|} + \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint_{\Omega} \frac{\overrightarrow{j} \, \mathrm{d}\Omega}{\|\overrightarrow{QM}\|}$$

Retenons donc qu'à une aimantation  $\overrightarrow{J}$  sont associées une densité volumique de courant  $\overrightarrow{j}_{mag} = \overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{J}$  et une densité surfacique de courants  $\overrightarrow{i}_{s,mag} = \overrightarrow{J} \wedge \overrightarrow{n}$ .

Apprenons bien les signes par cœur :  $\rho_{pol}=-\operatorname{div}\overrightarrow{P}$  et  $\overrightarrow{j}_{mag}=\overrightarrow{\operatorname{rot}}\overrightarrow{J}$ ; c'est assez piégeant!

#### 1.g Bilan des densités de courants.

Dans le cas général, il y a trois densités de courant à considérer :

- celle due aux charges libres, soit  $\overrightarrow{j}_{lib}$  qui est égale à  $\sigma$   $\overrightarrow{E}$  si le milieu est ohmique de conductivité  $\sigma$
- celle due aux mouvements permanents des charges liées (mouvement orbital des électrons autour des noyaux ou de rotation sur eux-mêmes dans le cadre d'une orbitale fixe) qui est la source du magnétisme; il s'agit donc de  $\overrightarrow{j}_{mag} = \overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{J}$
- celle due aux mouvements des charges liées lors de la déformation des nuages électroniques et qui se superpose donc à l'effet précédent; elle est liée à une variation de la polarisation et c'est donc  $\overrightarrow{j}_{pol} = \frac{\partial \overrightarrow{P}}{\partial t}$

# 2 Réécriture de équations de Maxwell.

On rappelle que les équations de MAXWELL sont :

$$\begin{cases} \overrightarrow{\operatorname{div}} \overrightarrow{B} = 0 \\ \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{E} = -\frac{\partial \overrightarrow{B}}{\partial t} \\ \overrightarrow{\operatorname{div}} \overrightarrow{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \\ \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{B} = \mu_0 \left( \overrightarrow{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \overrightarrow{E}}{\partial t} \right) \end{cases}$$

Les deux premières où ne figurent ni les charges ni les courants ne sont pas affectées par ce qui précède et leurs conséquences restent valables, en particulier l'existence de potentiels tels que  $\overrightarrow{B} = \overrightarrow{\text{rot}} \overrightarrow{A}$  et  $\overrightarrow{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} V - \frac{\partial \overrightarrow{A}}{\partial t}$ .

Dans les deux dernières nous allons détailler charges et courants :

$$\begin{cases} \rho = \rho_{lib} + \rho_{pol} = \rho_{lib} - \operatorname{div} \overrightarrow{P} \\ \overrightarrow{j} = \overrightarrow{j}_{lib} + \overrightarrow{j}_{pol} + \overrightarrow{j}_{mag} = \overrightarrow{j}_{lib} + \frac{\partial \overrightarrow{P}}{\partial t} + \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{J} \end{cases}$$

Reportons dans les équations de MAXWELL concernées et réorganisons ensuite leurs termes :

$$\begin{cases} \overrightarrow{\operatorname{div}} \overrightarrow{E} = \frac{1}{\varepsilon_0} \left( \rho_{lib} - \overrightarrow{\operatorname{div}} \overrightarrow{P} \right) \\ \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{B} = \mu_0 \left( \overrightarrow{j}_{lib} + \frac{\partial \overrightarrow{P}}{\partial t} + \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{J} + \varepsilon_0 \frac{\partial \overrightarrow{E}}{\partial t} \right) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \operatorname{div}\left(\varepsilon_{0} \overrightarrow{E} + \overrightarrow{P}\right) = \rho_{lib} \\ \overrightarrow{\operatorname{rot}}\left(\frac{1}{\mu_{0}} \overrightarrow{B} - \overrightarrow{J}\right) = \overrightarrow{j}_{lib} + \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_{0} \overrightarrow{E} + \overrightarrow{P}) \end{cases}$$

Il est d'usage de noter  $\overrightarrow{D}$  et  $\overrightarrow{H}$  les vecteurs définis par :

$$\begin{cases} \overrightarrow{D} = \varepsilon_0 \overrightarrow{E} + \overrightarrow{P} \\ \overrightarrow{H} = \frac{1}{\mu_0} \overrightarrow{B} - \overrightarrow{J} \end{cases}$$

de sorte que les dernières équations de MAXWELL se réécrivent :

$$\begin{cases} \overrightarrow{\text{div } \overrightarrow{D}} = \rho_{lib} \\ \overrightarrow{\text{rot } H} = \overrightarrow{j}_{lib} + \frac{\partial \overrightarrow{D}}{\partial t} \end{cases}$$

avec comme conséquence une reformulation des théorèmes de Gauss et d'Ampère qu'on peut se contenter d'affirmer par analogie sans expliciter leurs démonstrations  $^5$ : le flux de vecteur  $\overrightarrow{D}$  à travers une surface fermée est égal à la charge libre intérieure et la

<sup>5.</sup> effectuées au chapitre C-VIII.

circulation du vecteur  $\overrightarrow{H}$  le long d'une courbe fermée est égale au courant libre enlacé. Leur intérêt est expérimental : il est très aisé de mesurer avec un ampéremètre les courants libres qui le traversent mais il ne mesure pas les courants de charges liées car ces courants localisés dans des domaines de taille atomiques ne le traversent pas ; par intégration vis-àvis du temps des courants libres, on peut aisément mesurer des charges libres. Par exemple, la mesure du courant libre parcourant un solénoïde empli de matière magnétique donnera accès au vecteur  $\overrightarrow{H}$  et non au champ magnétique  $\overrightarrow{B}$ ; par exemple encore, la charge libre d'un condensateur mesurée par intégration du courant de charge donnera accès au vecteur  $\overrightarrow{D}$  et non au champ électrique  $\overrightarrow{E}$ . Pour mesurer  $\overrightarrow{B}$ , on pourra utiliser une sonde à effet HALL ou si ce n'est pas possible (intérieur d'un solide par exemple) par le biais de la force électromotrice d'induction et quelques astuces ; pour mesurer  $\overrightarrow{E}$  on pourra passer par la mesure d'une différence de potentiel. On verra quelques exemples au cours du chapitre.

Remarque  $1:\overrightarrow{E}$  s'est toujours appelé champ électrique mais  $\overrightarrow{D}$  a d'abord été appelé déplacement électrique puis induction électrique.  $\overrightarrow{B}$  a d'abord été appelé induction magnétique et  $\overrightarrow{H}$  champ magnétique puis ça a été l'inverse. Pour éviter toute nouvelle confusion,  $\overrightarrow{E}$  et  $\overrightarrow{B}$  sont appelés champs électrique et magnétique et les vecteurs  $\overrightarrow{D}$  et  $\overrightarrow{H}$  sont appelés... vecteur  $\overrightarrow{D}$  et vecteur  $\overrightarrow{H}$ .

Remarque 2 : L'exploitation des équations de MAXWELL réécrites sera surtout effectuée dans le chapitre C-XIII, consacré aux ondes dans la matière. Par contre les théorèmes de GAUSS et d'AMPÈRE réécrits nous seront utiles dans la suite de ce chapitre.

Remarque 3 : de temps à autre, la bataille fait rage entre certains physiciens, les uns prétendant que c'est la formulation avec toutes les charges et tous les courants qui est la « vraie » et les autres celle avec charges et courants libres. Ça n'a aucun sens, ces deux théories sont deux formulations d'une même réalité physique. Laissons-les s'entre-tuer, ensuite nous serons entre gens raisonnables!

# 3 Approximation des milieux linéaires.

# 3.a Polarisabilité de la matière.

Il ne faut pas perdre de vue que les équations de MAXWELL, réécrites ou non, ne sont qu'un des aspects d'une interaction, à savoir qu'elle traduisent le lien entre charges mobiles et le champ électromagnétique qu'elles créent; l'autre aspect est la formule de la force de LORENTZ qui traduit l'effet de ce champ sur le mouvement des charges. Adapté au contexte de ce chapitre, il faut comprendre qu'un champ électromagnétique influe sur les vecteurs polarisation et aimantation et que pour aller plus loin, il faut formaliser cette influence.

L'hypothèse la plus simple, qu'il faudra, comme d'habitude, valider expérimentalement, est que la polarisation  $\overrightarrow{P}$  en un point dépend du champ électrique  $\overrightarrow{E}$  en ce point et que l'aimantation  $\overrightarrow{J}$  en un point dépend du champ magnétique  $\overrightarrow{B}$  en ce point. Et comme d'habitude aussi, on se contentera pour des champs faibles, d'un développement de TAY-

LOR à l'ordre un, soit d'une approximation affine. Il est aussi tentant de considérer qu'en l'absence de champ, il n'y a pas de polarisation, donc que le terme d'ordre zéro est nul; le relation devient linéaire au lieu d'affine, mais puisqu'elle est entre vecteurs, elle est a priori matricielle. Enfin, l'isotropie de l'espace passe de la linéarité vectorielle à une simple proportionnalité.

Tout cela est-il vérifié expérimentalement? En général oui, mais tout dépend de la structure de la matière étudiée et il y a systématiquement des contre-exemples. Avec des champs intenses et à basse température, des non-linéarités apparaissent fréquemment, on verra cela un peu plus loin (paragraphes 4.c et 4.d pp. 27 et 30). Il existe des matériaux qui peuvent être polarisés ou aimantés en l'absence de champ (paragraphes 5.d et 5.e pp. 42 et 44), ne serait-ce que la boussole qui a été point de départ <sup>6</sup> historique de l'étude du magnétisme, on verra cela aussi un peu plus loin. Il existe enfin des solides cristallins dont la structure est anisotrope et où la relation linéaire est matricielle, ce qui sera étudié en optique dans le chapitre D-X traitant de la lumière polarisée.

En ce qui concerne le vecteur polarisation, dans le cadre de d'un matériau linéaire isotrope, on a pris l'habitude de noter :

$$\overrightarrow{P} = \varepsilon_0 \, \chi_e \, \overrightarrow{E}$$

où  $\chi_e$  est la susceptibilité électrique qui est une caractéristique du matériau. En reportant dans la définition de vecteur  $\overrightarrow{D}$ , on en déduit <sup>7</sup>:

$$\overrightarrow{D} = \varepsilon_0 \overrightarrow{E} + \overrightarrow{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \overrightarrow{E}$$

que l'on note :

$$\overrightarrow{D} = \varepsilon \overrightarrow{E} = \varepsilon_0 \, \varepsilon_r \, \overrightarrow{E}$$

où  $\varepsilon = \varepsilon_0 \, \varepsilon_r = \varepsilon_0 \, (1 + \chi_e)$  est la permittivité du matériau et  $\varepsilon_r = (1 + \chi_e)$  sa permittivité relative ( $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide). Toutes ces notations sont redondantes, on choisit la plus adaptée au problème que l'on traite.

En ce qui concerne le vecteur aimantation, dans le cadre d'un matériau linéaire isotrope et dans la mesure où il est plus aisé expérimentalement d'imposer la valeur de  $\overrightarrow{H}$  que celle de  $\overrightarrow{B}$  (voir théorème d'Ampère réécrit), on a pris l'habitude de noter :

$$\overrightarrow{J} = \chi_m \, \overrightarrow{H}$$

où  $\chi_m$  est la susceptibilité magnétique qui est une caractéristique du matériau. En reportant dans la définition de vecteur  $\overrightarrow{H}$ , on en déduit successivement :

$$\overrightarrow{H} = \frac{1}{\mu_0} \overrightarrow{B} - \overrightarrow{J} = \frac{1}{\mu_0} \overrightarrow{B} - \chi_m \overrightarrow{H}$$

<sup>6.</sup> C'est donc un exemple curieux où un effet anormal lance une théorie.

<sup>7.</sup> ce qui explique que l'on a factorisé  $\varepsilon_0$  dans la constante qui lie  $\overrightarrow{P}$  à  $\overrightarrow{E}$ 

$$\overrightarrow{H} = \frac{1}{\mu_0 \left( 1 + \chi_m \right)} \overrightarrow{B}$$

que l'on note :

$$\overrightarrow{H} = \frac{1}{\mu} \overrightarrow{B} = \frac{1}{\mu_0 \, \mu_r} \overrightarrow{B}$$

où  $\mu = \mu_0 \mu_r = \mu_0 (1 + \chi_m)$  est la perméabilité du matériau et  $\mu_r = (1 + \chi_m)$  sa perméabilité relative ( $\mu_0$  est la perméabilité du vide). Toutes ces notations sont redondantes, on choisit la plus adaptée au problème que l'on traite.

Une remarque passée sous silence : tout ceci est expérimentalement validé en régime stationnaire; en régime lentement variable, cela reste vrai et le matériau est dit parfait, ce qui est un abus de langage car ce sont les conditions (variations lentes) qui valident la généralisation et non le matériau. En régime rapidement variable, comme d'habitude l'on décompose le champ en composantes sinusoïdales et pour chacune d'elles, on étudie la polarisation ou l'aimantation en notation complexe. Toutes les prétendues constantes deviennent des fonctions complexes de la pulsation  $\omega$  qui apparaît toujours par l'intermédaire de  $j\omega$ , on notera  $\chi_e(j\omega)$  etc.

On verra dans le chapitre C-XIII que l'indice de réfraction n d'un milieu est lié aux constantes introduites ci-dessus par  $n^2 = \varepsilon_r \, \mu_r$  et en pratique  $n^2 = \varepsilon_r \, \operatorname{car} \, \mu_r$  est toujours extrêmement proche de l'unité.

Une remarque pour finir : le choix des noms donnés aux constantes, susceptibilité, permittivité et perméabilité, prouve l'imagination fertile des physiciens qui pourraient donc prétendre au prix NOBEL... de littérature!

# 3.b Champ dépolarisant et champ démagnétisant.

Dans le cadre de la linéarité tout paraît donc aisé et l'on peut se tourner vers la mesure expérimentale des constantes de proportionnalité. Hélas les choses ne vont pas être si simples qu'on ne l'espérait.

Si l'on place un milieu diélectrique dans le champ uniforme  $\overrightarrow{E}_0$  créé par exemple par un condensateur plan, que l'on appelera ici « champ extérieur », selon une dénomination courante dans ce type de contexte. Il ne faut pas croire, si le milieu est linéaire, que la polarisation sera  $\varepsilon_0 \chi_e \overrightarrow{E}_0$  en effet la relation  $\overrightarrow{P} = \varepsilon_0 \chi_e \overrightarrow{E}$  est valable avec le champ qui règne dans le diélectrique qui est somme du champ extérieur et du champ que le diélectrique crée lui même! Ce dernier champ est en pratique de sens opposé au champ extérieur, c'est pourquoi on le nomme champ dépolarisant. La suite du chapitre développera tout ça (voir paragraphe 3.c p. 16).

De même, si l'on place un milieu magnétique dans le champ uniforme  $\overrightarrow{B}_0$  créé par exemple par un solénoïde, que l'on appelera ici aussi « champ extérieur », l'aimantation résultera de la somme du champ extérieur et du champ que le milieu crée lui même. Ce dernier champ n'est ici pas toujours de sens opposé au champ extérieur, mais, par analogie,

on le nomme *champ démagnétisant*. La suite du chapitre développera tout ça aussi (voir paragraphe 3.d p. 20).

Il y a donc dans la suite un changement de point de vue entre la description phénoménologique de la linéarité qui fait intervenir le champ (sous-entendu total) et la description expérimentale qui fait intervenir le champ dit extérieur, le seul que l'on puisse directement imposer. Ce changement de point de vue va évidemment induire des changements dans les formules qui expriment la linéarité.

# 3.c Electrostatique des milieux diélectriques linéaires.

La polarisation  $\overrightarrow{P}$  d'un diélectrique placé dans un champ électrique uniforme extérieur  $\overrightarrow{E}_0$  est un champ formellement solution d'une équation symbolisée ici par :

$$\overrightarrow{P} = \varepsilon_0 \, \chi_e \, [\overrightarrow{E}_0 + \overrightarrow{E}_{d\acute{e}p}(\overrightarrow{P})]$$

où la notation  $\overrightarrow{E}_{d\acute{e}p}(\overrightarrow{P})$  signale que le champ dépolarisation est calculé à partir de l'inconnue  $\overrightarrow{P}$  (via les charges de polarisation).

Il importe de prendre conscience que si le diélectrique a une forme quelconque, il n'y a aucune raison a priori pour que  $\overrightarrow{P}$  soit lui aussi uniforme et qu'en général, il est impossible <sup>8</sup> de trouver explicitement la solution de ce problème, hors quelques rares cas. Mais comme ces cas, quelque rares qu'ils soient, sont les seuls qui permettent de vérifier la théorie par confrontation des résultats théoriques et expérimentaux, il importe de les connaître.

# • Condensateur plan avec diélectrique linéaire.

La figure 1 p. 17 montre un condensateur plan à armatures circulaires de rayon R distantes d'une épaisseur  $e \ll R$  (condition que ne respecte pas la figure pour la lisibilité) empli entièrement d'un diélectrique non conducteur (en jaune dans la figure) qui a donc la forme d'un disque plat.

Les armatures métalliques (en blanc dans la figure) portent en surface des charges (des charges libres donc) fixes qui créent un « champ extérieur »  $\overrightarrow{E}_0$ . Sous l'action de ce champ, le diélectrique acquiert dans le sens du champ  $^9$  une polarisation  $\overrightarrow{P}$ , qui aux effets de bords près sera uniforme (pour les raisons de symétrie évoquées dans le chapitre C-II sur les conducteurs à l'équilibre). Les charges de polarisation en volume  $\rho_{pol} = -\operatorname{div} \overrightarrow{P}$  sont donc nulles et en surface  $\sigma_{pol} = \overrightarrow{P} \cdot \overrightarrow{n}$  (où  $\overrightarrow{n}$  est dirigé vers l'extérieur du diélectrique), elles sont uniformes et valent  $\|\overrightarrow{P}\|$  en bas (de la figure) et  $-\|\overrightarrow{P}\|$  en haut. Par analogie avec un condensateur qui crée un champ en  $\frac{\sigma}{\varepsilon_0}$ , le champ dépolarisant créé par ces charges est

<sup>8.</sup> C'est un peu la même chose que pour un problème de conducteurs à l'équilibre (voir le chapitre C-II qui y est consacré) dont la solution explicite existe rarement.

<sup>9.</sup> car dans tous les modèles étudiés plus loin  $\chi_e$  est positif.

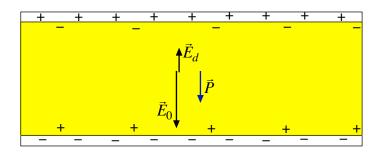


FIGURE 1 – Condensateur à diélectrique.

dirigé en sens contraire du champ extérieur et a pour module  $E_{pol}=\frac{\sigma_{pol}}{\varepsilon_0}=\frac{\|\overrightarrow{P}\|}{\varepsilon_0}$ . D'où, successivement en projection sur l'axe vertical descendant :

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E = \varepsilon_0 \chi_e \left( E_0 - \frac{P}{\varepsilon_0} \right) = \varepsilon_0 \chi_e E_0 - \chi_e P$$

$$(1 + \chi_e) P = \varepsilon_0 \chi_e E_0$$

$$P = \varepsilon_0 \frac{\chi_e}{1 + \chi_e} E_0$$

soit vectoriellement

$$\overrightarrow{P} = \varepsilon_0 \, \frac{\chi_e}{1 + \chi_e} \, \overrightarrow{E}_0$$

On en déduit le champ dépolarisant, en mettant sous forme vectorielle la formule utilisée ci-dessus, et le champ total :

$$\overrightarrow{E}_{d\acute{e}p} = -\frac{\overrightarrow{P}}{\varepsilon_0} = -\frac{\chi_e}{1 + \chi_e} \overrightarrow{E}_0$$

$$\overrightarrow{E} = \overrightarrow{E}_0 + \overrightarrow{E}_{d\acute{e}p} = \frac{1}{1 + \chi_e} \overrightarrow{E}_0$$

Vu comme un condensateur dont la charge Q est la charge libre (car elle seule peut traverser le circuit de charge ou de décharge du condensateur), soit, en notant S la surface des armatures et  $\sigma_0$  la charge libre superficielle liée classiquement au champ extérieur par  $E_0 = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0}, \ Q = \sigma_0 S = \varepsilon_0 E_0 S$  et dont la différence de potentiel est U = e E (car  $\overrightarrow{E} = - \overrightarrow{\text{grad}} V$  reste vrai, cf supra), soit  $U = e \frac{1}{1 + \chi_e} E_0$ , le dispositif a une capacité C qui est, en introduisant  $\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi_e)$ :

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{(1 + \chi_e) \,\varepsilon_0 \,S}{e} = \frac{\varepsilon \,S}{e}$$

où il suffit donc par rapport à un condensateur à vide de remplacer  $\varepsilon_0$  par  $\varepsilon_0$ .

On aurait pu (on aurait dû) aller plus vite en s'aidant du théorème de GAUSS réécrit. En adaptant la démonstration relative au condensateur à vide (chapitre C-II), il donne  $D=\sigma_0$ , d'où, avec  $D=\varepsilon E$ ,  $U=e\,E=\frac{e\,D}{\varepsilon}=\frac{e\,\sigma_0}{\varepsilon}=\frac{e\,Q}{\varepsilon\,S}$  etc. C'est ce qui explique l'intérêt du vecteur D et du théorème de GAUSS associé : donner une méthode de raisonnement plus rapide.

On peut aussi relire la première démonstration en terme de rétro-action (voir le chapitre C-VI consacré à l'électronique.) : la chaîne directe est  $P=\varepsilon_0\,\chi_e\,E$  (notons  $P=G_d\,E$ ), la chaîne de retour est  $E_{d\acute{e}p}=\frac{P}{\varepsilon_0}$  (notons  $E'=G_r\,P$ ) et le soustracteur est  $E=E_0-E_{d\acute{e}p}$  (notons  $E=E_0-E'$ ). On a alors le résultat classique que l'on adapte :

$$P = \frac{G_d}{1 + G_d G_r} E_0 = \frac{\varepsilon_0 \chi_e}{1 + \chi_e} E_0$$

# • Comportement d'une tige mince diélectrique.

La figure 2 p. 18 montre un diélectrique non conducteur qui a donc la forme d'un cylindre (en coupe sur la figure) de rayon R et de longueur  $\ell \gg R$  (condition que ne respecte pas la figure pour la lisibilité).

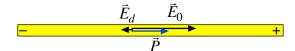


FIGURE 2 – Tige mince diélectrique.

Plongée dans un champ extérieur  $\overrightarrow{E}_0$  uniforme et parallèle à l'axe, elle acquiert un polarisation  $\overrightarrow{P}$  qui crée un champ dépolarisant  $\overrightarrow{E}_d$ . Puisque  $\overrightarrow{P}=\varepsilon_0\,\chi_e\,(\overrightarrow{E}_0-\overrightarrow{E}_d)$  son module est majoré par  $\varepsilon_0\,\chi_e\,\overrightarrow{E}_0$  qui est une constante du problème. Les densités surfaciques  $\sigma_{pol}=\overrightarrow{P}\cdot\overrightarrow{n}$  qui ne créent de charges surfaciques qu'aux deux bouts sont majorées et puisque la surface est très faible, les charges de polarisation sont faibles; par ailleurs sauf près des bords, les points de diélectrique sont à une distance de l'ordre de  $\frac{\ell}{2}$  qui est grande; tout ceci milite pour un champ dépolarisant négligeable devant le champ extérieur et l'on peu donc affirmer dans ce contexte que :

$$\overrightarrow{P} = \varepsilon_0 \, \chi_e \, \overrightarrow{E}_0$$

Remarque : il est impossible dans ce contexte que  $\overrightarrow{P}$  soit uniforme donc aussi que  $\rho_{pol}$  soit nul; mais construire un raisonnement rigoureux eût masqué le fait essentiel que le champ dépolarisant est négligeable.

# • Comportement d'une sphère diélectrique.

Commençons, hors contexte expérimental, de calculer le champ dépolarisant créé par une sphère de centre O de rayon R supposée uniformément polarisée (son vecteur polarisation  $\overrightarrow{P} = P \overrightarrow{e_z}$  est uniforme). Les charges de polarisation en volume sont nulles  $(\rho_{pol} = -\operatorname{div} \overrightarrow{P} \text{ où } \overrightarrow{P} \text{ est uniforme})$  et les charges en surface ont, en un point M de la surface, une densité  $\sigma_{pol}(M) = \overrightarrow{P} \cdot \overrightarrow{n} = P \cos \theta$  où  $\theta$  est l'angle entre Oz et OM.

Le calcul du champ créé car cette distribution en tout point intérieur (le champ dépolarisant en dehors du diélectrique existe mais ne nous sert pas) semble impossible sauf en O, aussi allons-nous utiliser une astuce classique consistant à regarder de plus près ce qui se passe.

Le matériau comprend par unité de volume n dipôles, identiques puisque la polarisation est uniforme; chacun peut être modélisé (voir chapitre C-IV sur les dipôles) par deux charges ponctuelles -q et q distantes vectoriellement de  $\overrightarrow{a}=a\overrightarrow{e_z}$  de sorte que son moment dipolaire soit  $\overrightarrow{p}=q\overrightarrow{a}$ . Le volume total est  $\mathcal{V}=\frac{4}{3}\pi R^3$ , le nombre total de dipôles est  $N=n\,\mathcal{V}$ , le moment dipolaire total est  $\overrightarrow{p}_{tot}=N\,\overrightarrow{p}$  et la polarisation est  $\overrightarrow{P}=\frac{\overrightarrow{p}_{tot}}{\mathcal{V}}$ , d'où :

$$\overrightarrow{P} = P \overrightarrow{e_z} = \frac{n \, \mathcal{V} \, q \, \overrightarrow{a}}{\mathcal{V}} = n \, q \, a \, \overrightarrow{e_z}$$

Si l'on ne considère que les charges -q, elles occupent une sphère de rayon R à raison de n par unité de volume, ce qui correspond à une densité volumique noté  $-\rho$  et égale à  $-\rho = -n \, q$  et si l'on ne considère que les charges q, elles occupent une sphère de rayon R à raison de n par unité de volume, ce qui correspond à une densité volumique noté  $\rho$  et égale à  $\rho = n \, q$  mais cette sphère est décalée de  $\overrightarrow{a}$  par rapport à la première. Le champ total est superposition du champ créé par une sphère de centre noté A, de rayon R, uniformément chargée avec  $-\rho = -n \, q$  et du champ créé par une sphère de centre noté B, de rayon R, uniformément chargée avec  $\rho = n \, q$  avec  $\overrightarrow{AB} = \overrightarrow{a}$ . Chacun des champs se calcule aisément par le théorème de GAUSS et le lecteur saura le faire ou s'il est pressé ira revoir cela dans le chapitre C-I consacré à l'électrostatique.

Pour mémoire (le résultat ne nous servira pas ici), à l'extérieur des sphères, chacun des champs est le même que celui d'une charge ponctuelle  $\pm \rho \mathcal{V}$  en A ou B; c'est donc un champ dipolaire. A l'intérieur, on trouve des champs radiaux en  $\frac{\rho}{3\,\varepsilon_0}r$ , soit respectivement les champs  $\frac{\rho}{3\,\varepsilon_0}\overrightarrow{BM}$  et  $\frac{-\rho}{3\,\varepsilon_0}\overrightarrow{AM}$  dont le total est le champ dépolarisant au sein du diélectrique, soit :

$$\overrightarrow{E}_{\,d\acute{e}p} = \frac{\rho}{3\,\varepsilon_0}\,(\overrightarrow{BM} - \overrightarrow{AM}) = -\frac{\rho}{3\,\varepsilon_0}\,\overrightarrow{AB} = -\frac{n\,q}{3\,\varepsilon_0}\,a\,\overrightarrow{e_z}$$

On y reconnaît  $\overrightarrow{P}=n\,q\,a\,\overrightarrow{e_z}$  d'où  $\overrightarrow{E}_{d\acute{e}p}=-rac{\overrightarrow{P}}{3\,arepsilon_0}$ 

et l'on trouve que le champ créé par une sphère uniformément polarisée et lui aussi uniforme, ce qui n'avait rien d'évident a priori.

Il en résulte que si l'on plonge cette sphère dans un champ extérieur uniforme  $\overrightarrow{E}_0$ , on aura une polarisation uniforme telle que :

$$\overrightarrow{P} = \varepsilon_0 \, \chi_e \, (\overrightarrow{E}_0 + \overrightarrow{E}_{d\acute{e}p}) = \varepsilon_0 \, \chi_e \, (\overrightarrow{E}_0 - \frac{\overrightarrow{P}}{3 \, \varepsilon_0})$$

d'où l'on tire:

$$\overrightarrow{P} = \varepsilon_0 \, \frac{\chi_e}{1 + \frac{1}{3} \, \chi_e} \, \overrightarrow{E}_0$$

et

$$\overrightarrow{E} = \frac{\overrightarrow{P}}{\varepsilon_0 \, \chi_e} = \frac{1}{1 + \frac{1}{3} \, \chi_e} \, \overrightarrow{E}_0$$

# • Comparaison des trois situations.

Le comportement d'un diélectrique dans un champ extérieur uniforme donné dépend donc de sa forme; dans les rares cas où la polarisation est uniforme, on a

- pour un disque plat :  $\overrightarrow{E} = \frac{1}{1+\chi_e} \overrightarrow{E}_0$ - pour une sphère :  $\overrightarrow{E} = \frac{1}{1+\frac{1}{3}\chi_e} \overrightarrow{E}_0$ 

- pour une tige mince :  $\overline{E} = \overline{E}_0$ 

La prudence est donc de mise dans l'étude expérimentale.

# Magnétostatique des milieux magnétiques linéaires.

# • Solénoïde avec matériau magnétique linéaire.

La figure 3 p. 20 montre un solénoïde à N spires (plus serrées que sur la figure) de rayon R et de longueur  $\ell \gg R$  (condition que ne respecte pas la figure pour la lisibilité) empli entièrement (pas comme sur la figure ) d'un matériau magnétique linéaire (en jaune) qui a donc la forme d'une tige mince.

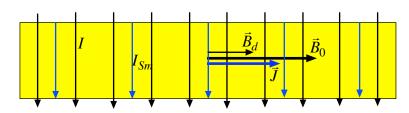


Figure 3 – Solénoïde à noyau.

Les spires créent  $^{10}$  à elles seules un champ magnétique dit extérieur, uniforme et parallèle à l'axe et de module (de norme)  $B_0 = \mu_0 \frac{N}{\ell} I$  (remarquons que  $\frac{N}{\ell} I$  est le courant par unité de longueur). Il est raisonnable de penser, qu'aux effets de bords près, l'aimantation est uniforme, parallèle à l'axe, de module J. On se place dans l'hypothèse où  $\overrightarrow{J}$  est de même sens que  $\overrightarrow{B}_0$ ; la suite prouvera que ça peut être vrai et que ça peut être faux. Il n'y a donc pas de courants magnétiques en volume  $(\overrightarrow{j}_{mag} = \overrightarrow{rot} \overrightarrow{J})$  avec  $\overrightarrow{J}$  uniforme) et les courants surfaciques magnétiques  $\overrightarrow{i}_{s,m} = \overrightarrow{J} \wedge \overrightarrow{n}$  avec  $\overrightarrow{n}$  vers l'extérieur sont orthoradiaux dans le même sens que I et leur module est J. Ces courants surfaciques dont le module est un courant par unité de longueur créent, par analogie avec le solénoïde, un champ dit démagnétisant (mais qui ici ne l'est pas car il s'ajoute au lieu de se retrancher au champ extérieur)  $B_d = \mu_0 i_{s,m} = \mu_0 J$ .

On déduit de tout cela successivement, en projection sur l'axe :

$$H = \frac{B}{\mu_0} - J = \frac{B_0 + B_d}{\mu_0} - J = \frac{B_0 + \mu_0 J}{\mu_0} - J = \frac{B_0}{\mu_0}$$
$$J = \chi_m H = \chi_m \frac{B_0}{\mu_0}$$
$$B = B_0 + B_d = B_0 + \mu_0 J = (1 + \chi_m) B_0$$

Remarquons que le cas de figure (J dans le sens de  $B_0$ ) suppose  $\chi_m$  positif.

On aurait pu (on aurait dû) aller plus vite en s'aidant du théorème d'Ampère réécrit. En adaptant la démonstration relative <sup>11</sup> au solénoïde il donne  $H=\frac{N}{\ell}I$ , ce qui équivaut bien à  $H=\frac{B_0}{\mu_0}$  etc. C'est ce qui explique l'intérêt du vecteur H et du théorème d'Ampère associé : donner une méthode de raisonnement plus rapide.

On peut aussi relire la première démonstration en terme de rétro-action surtout si  $\chi_m$  est négatif, sinon on adapte aisément; on laisse le lecteur s'en convaincre.

Enfin, vu comme inductance, le flux à travers les N spires de surface S est, avec  $B_0 = \mu_0 \frac{N}{\ell} I$ :

$$\Phi = N S B = N S (1 + \chi_m) B_0 = N S (1 + \chi_m) \mu_0 \frac{N}{\ell} I$$

et avec  $\mu = \mu_0 (1 + \chi_m)$ ,  $\Phi = \mu \frac{N^2 S}{\ell} I$  d'où une inductance  $L = \mu \frac{N^2 S}{\ell}$ 

c'est la formule d'un inductance classique sans « noyau » où l'on remplace  $\mu_0$  par  $\mu$ 

#### • Comportement d'un disque plat magnétique.

La figure 4 p. 22 montre un disque cylindrique de rayon R d'épaisseur  $e \ll R$  de matériau magnétique linéaire

<sup>10.</sup> voir chapitre C-VII.

<sup>11.</sup> même remarque.

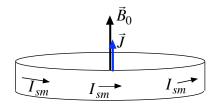


FIGURE 4 – Disque plat magnétique.

Plongé dans un champ extérieur  $\overrightarrow{B}_0$  (égal à  $\mu_0$   $\overrightarrow{H}$ ,cf supra) uniforme et parallèle à l'axe, il acquiert une aimantation  $\overrightarrow{J}$  qui crée un champ dépolarisant  $\overrightarrow{B}_d$ . Puisque  $\overrightarrow{J} = \chi_m$   $\overrightarrow{H}$  son module est donné. Les courants en volume sont nuls  $(j_{pol} = \overrightarrow{rot} \overrightarrow{J} \text{ avec } \overrightarrow{J} \text{ uniforme comme} \overrightarrow{H})$  et les densités surfaciques de courants  $\overrightarrow{i}_{s,m} = \overrightarrow{J} \wedge \overrightarrow{n}$  sont non nulles uniquement sur la surface latérale et de module J; il y a donc un courant orthoradial d'intensité  $I = i_{s,m} e = J e$  négligeable car e est petit qui crée un champ démagnétisant non uniforme (comme une spire de courant) d'intensité de l'ordre de celle au centre  $\frac{\mu_0 I}{2R}$ , doublement négligeable car I l'est et car R est grand. Le champ démagnétisant est donc négligeable ; on peut donc confondre  $\overline{B}_0$  et  $\overline{B}$ .

Remarque : le résultat n'est pas tout à fait cohérent car  $\overrightarrow{B}$  n'est pas tout à fait uniforme mais construire un raisonnement rigoureux eût masqué le fait essentiel que le champ démagnétisant est négligeable.

#### • Comparaison des deux situations.

On peut traiter le cas d'une sphère uniformément aimantée mais les calculs sont arides; on les épargne au lecteur.

Le comportement d'un matériau magnétique dans un champ extérieur uniforme donné dépend donc de sa forme; on a par exemple :

- pour une tige mince :  $\overrightarrow{B} = (1 + \chi_m) \overrightarrow{B}_0$ - pour un disque plat :  $\overrightarrow{B} = \overrightarrow{B}_0$ 

La prudence est donc là aussi de mise dans l'étude expérimentale.

# Magnétisme : masses magnétiques ou boucles de courant?

A ce stade l'occasion est rêvée d'une part pour faire un peu d'histoire et d'autre part et surtout pour revenir sur la notion de vérité en physique.

La loi de COULOMB fut publiée en 1785; elle postulait une interaction en  $\frac{1}{r^2}$  entre charges électriques sur le modèle de la gravitation universelle établie en 1683 par NEWTON qui introduisait une interaction en  $\frac{1}{r^2}$  entre masses. L'identité des lignes de champ créées par un dipôle magnétique et un dipôle électrique a naturellement été expliquée sur le même modèle avec une interaction en  $\frac{1}{r^2}$  entre charges ou masses magnétiques par COULOMB luimême dans le même mémoire. Ultérieurement en 1819, ŒRSTED découvrit qu'un courant électrique pouvait créer un champ magnétique, ce qui conduisit assez vite à proposer une description de dipôle magnétique en terme de boucle de courant et non plus de doublet de masses magnétiques opposées.

Quand deux théories donnent des résultats expérimentaux identiques, laquelle est vraie? La seule façon de les départager est d'imaginer, par un calcul théorique, une situation où les deux théories donnent enfin des résultats différents puis de faire l'expérience pour conclure. Or nous venons de voir qu'un disque plat et une tige mince ont un comportement inversé dans une situation dipolaire électrique donc magnétique en version masses magnétiques et dans une situation dipolaire magnétique dans la version boucle de courant; ce qui enterre définitivement la notion de masse magnétique.

Soyons honnête toutefois. En pratique les matériaux magnétiques linéaires ont des  $\chi_m$  tellement petits (cf paragraphes 4.d et 4.f pp. 30 et 34) qu'il est impossible de mesurer l'effet théorique; on utilise en fait certains matériaux ferromagnétiques qui dans certaines conditions ont un comportement quasiment linéaire (cf paragraphe 5.e p. 44).

# 4 Mécanismes.

Continuons nos remarques épistémologiques <sup>12</sup>. Une fois une loi phénoménologique établie sous forme de formule rendant compte de résultats expérimentaux ou imaginée par des considérations générales et validée par l'expérience, il faut bien essayer de comprendre d'où elle sort, c'est-à-dire de la rattacher aux lois de la physique appliquées à l'objet physique étudié. C'est la phase dite de modélisation car le plus souvent la réalité est très complexe et on la remplace par quelque chose de plus simple qui en reste proche. Nous allons donc étudier systématiquement les divers modèles de polarisation électrique et magnétique.

#### 4.a Polarisation électronique

#### • Modèle de l'électron élastiquement lié.

Nous étudierons ici un modèle hydrogénoïde d'atome formé d'un noyau ponctuel de charge e et de masse M en un point O et d'un nuage électronique, solution de l'équation de SCHRÖDINGER mais modélisé par une sphère de centre O, de rayon R, uniformément chargée et de charge -e (donc de charge volumique  $\rho = -\frac{3e}{4\pi R^3}$ ) et de masse  $m \ll M$ . Cet atome peut se polariser par déplacement relatif du noyau et du nuage qui reste indéformable (dans ce modèle). En se référant au classique problème à deux corps (voir le chapitre B-IV qui lui est consacré), on peut considérer le noyau comme fixe en O car il est bien plus lourd que l'électron et nous appellerons C le centre du nuage.

<sup>12.</sup> L'épistémologie étudie, de l'extérieur, comment fonctionne une science.

La force  $\overrightarrow{F}$  exercée par le noyau sur le nuage est l'opposée de celle exercée par le nuage sur le noyau, produit de la charge du noyau par le champ créé en O par le nuage électronique, ce que nous notons  $-\overrightarrow{F}=e\,\overrightarrow{E}_e(O)$ . Tant que le noyau reste dans le nuage, le champ est celui qui règne à l'intérieur d'une sphère uniformément chargée et que nous avons revu plus haut (paragraphe 3.c commençant p. 16, sous-paragraphe sur la sphère uniformément polarisée) soit :

$$\overrightarrow{E}_{e}(O) = \frac{\rho}{3\,\varepsilon_{0}}\,\overrightarrow{CO} = -\frac{e}{4\,\pi\,\varepsilon_{0}\,R^{3}}\,\overrightarrow{CO}$$

d'où

$$\overrightarrow{F} = \frac{e^2}{4\pi\,\varepsilon_0\,R^3}\,\overrightarrow{CO} = -\frac{e^2}{4\pi\,\varepsilon_0\,R^3}\,\overrightarrow{r}$$

en notant  $\overrightarrow{r} = \overrightarrow{OC}$  le vecteur position du centre du nuage électronique. Il s'agit d'une force de rappel que nous noterons désormais  $\overrightarrow{F} = -k \overrightarrow{r}$ .

Typiquement avec  $e\sim 10^{-19}$  C,  $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sim 10^{10}$  N·m<sup>2</sup>·C<sup>-2</sup> et  $R\sim 10^{-10}$  m, on a  $k\sim 10^2$  N·m<sup>-1</sup> dans cette théorie simpliste.

# • Polarisabilité électronique.

Plaçons l'atome précédent dans un champ électrique électrique  $\overrightarrow{E}$ ; le noyau est attiré dans un sens et l'électron dans l'autre et l'atome se déforme donc. Lorsqu'un équilibre est atteint la force -e  $\overrightarrow{E}$  exercé par le champ sur l'électron et la force de rappel exercée par le noyau sont une somme nulle, soit-e  $\overrightarrow{E}$  -k  $\overrightarrow{OC}=\overrightarrow{0}$  d'où  $\overrightarrow{OC}=-\frac{e}{k}$   $\overrightarrow{E}$ . L'édifice est une distribution dipolaire avec e en O et -e concentré au centre du nuage C, de moment dipolaire  $\overrightarrow{p}=e$   $\overrightarrow{CO}=-e$   $\overrightarrow{OC}=\frac{e^2}{k}$   $\overrightarrow{E}$ . Il y a donc proportionnalité entre le dipôle induit et le champ qui le crée. Le coefficient de proportionnalité, appelé polarisabilité et traditionnellement noté  $\alpha$  (donc  $\overrightarrow{p}=\alpha$   $\overrightarrow{E}$ ) est :

$$\alpha = \frac{e^2}{k} = 4\pi\,\varepsilon_0\,R^3$$

Du reste, cela a été étudié dans le chapitre C-IV consacré aux dipôles. Nous attendrons d'avoir étudié tous les modèles avant d'aller plus loin car la suite est commune.

Numériquement avec  $\frac{1}{4\,\pi\,\varepsilon_0}\sim 10^{10}~{\rm SI}$  et  $R\sim 10^{-10}~{\rm m}$  on tire  $\alpha\sim 10^{-40}~{\rm SI}$ 

Remarque 1 : ceci est valable uniquement si, à l'équilibre,  $\|\overrightarrow{OC}\| < R$  dont on tire aisément :

$$\|\overrightarrow{E}\| < E_{max} = \frac{kR}{e} = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0 R^2}$$

Au delà de cette valeur, l'électron est arraché et l'atome s'ionise.

Remarque 2 : l'atome est d'autant plus polarisable qu'il est plus gros (on voit clairement que  $\alpha$  est proportionnel au volume en  $R^3$ ). Pour qui a encore des souvenirs en chimie organique, cela explique que dans la substitution nucléophile des halogènes, la liaison C—I soit la plus polarisable.

# • Polarisabilité électronique en régime sinusoïdal.

En régime sinusoïdal (considéré comme une composante d'un régime dépendant du temps), on met en équation le mouvement du nuage électronique de masse m et de centre de symétrie C sous l'action du champ électrique  $\overrightarrow{E}(t) = \overrightarrow{E}_m \exp(j\,\omega\,t)$  en notation complexe, de la force de rappel et d'une force phénoménologique de frottement fluide qui modélise les phénomènes dissipatifs, essentiellement le rayonnement de la charge en mouvement, soit en notant  $\overrightarrow{r} = \overrightarrow{OC}$ :

$$m \stackrel{\dots}{\overrightarrow{r}} = -e \overrightarrow{E}_m \exp(i \omega t) - k \overrightarrow{r} - \lambda \stackrel{\dots}{\overrightarrow{r}}$$

On cherche classiquement, par la méthode des amplitudes complexes, une solution de la forme  $\overrightarrow{r} = \overrightarrow{r}_m \exp[i(\omega t + \varphi)]$  d'amplitude complexe  $\overrightarrow{r}^* = \overrightarrow{r}_m \exp(i\varphi)$  égale à :

$$\overrightarrow{r}^* = \frac{-e}{k + i \lambda \omega - m \omega^2} \overrightarrow{E}_m$$

qui donne un moment dipolaire induite  $\overrightarrow{p}=-e \overrightarrow{r}$  (cf supra) d'amplitude complexe :

$$\overrightarrow{p}^* = \frac{e^2}{k + i\,\lambda\,\omega - m\,\omega^2}\,\overrightarrow{E}_m$$

qui permet de définir une polarisabilité complexe  $\alpha^*(j\omega)$  d'expression :

$$\alpha^*(j\,\omega) = \frac{e^2}{k + i\,\lambda\,\omega - m\,\omega^2}$$

On peut mettre ce résultat sous forme canonique (en remplaçant le traditionnel coefficient  $\alpha$  du terme dissipatif par  $\beta$  car  $\alpha$  est déjà utilisé) :

$$\alpha^*(j\,\omega) = \frac{\alpha_0}{1 + 2\,i\,\beta\,\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}$$

où l'on retrouve dans  $\alpha_0 = \frac{e^2}{k}$  la polarisation en régime permanent, ce qui est normal et dans  $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$  la pulsation de résonance;  $\beta$  gère l'acuité de la résonance, c'est peu intéressant ici.

Avec  $k \sim 10^2 \ \rm N \cdot m^{-1}$  et la masse de l'électron  $m \sim 10^{-30} \ \rm kg$ , on tire  $\omega_0 \sim 10^{16} \ \rm rad \cdot s^{-1}$  ce qui correspond à des longueurs d'onde dans le vide  $\lambda \sim 10^{-7} \ \rm m$  dans le proche ultraviolet.

# 4.b Polarisation ionique

Considérons le cristal ionique le plus simple, de type chlorure de sodium où les ions occupent les sommets d'un cristal cubique en alternant ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> (voir figure 5 p. 26).

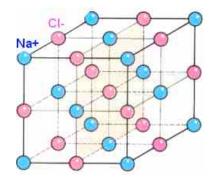


FIGURE 5 – Chlorure de sodium.

Considérons un ion particulier en O à l'équilibre et montrons que si on l'en écarte, il subit une force de rappel. Simplifions la justification en raisonnant en une dimension : si l'on écarte l'ion de x de sa position d'équilibre, son énergie, développée à l'ordre 2 est :

$$\mathcal{E}(x) = \mathcal{E}(0) + x \left. \frac{\mathrm{d}\mathcal{E}}{\mathrm{d}x} \right|_{0} + \frac{x^{2}}{2} \left. \frac{\mathrm{d}^{2}\mathcal{E}}{\mathrm{d}x^{2}} \right|_{0} + \cdots$$

où, puisque x=0, position d'équilibre correspond à un minimum d'énergie,  $\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}}{\mathrm{d}x}\big|_0=0$  et  $\frac{\mathrm{d}^2\mathcal{E}}{\mathrm{d}x^2}\big|_0$  est positif (on le note k), ce qui permet de calculer la force par  $\overrightarrow{F}=-\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\mathcal{E}$  soit à une dimension :

$$F(x) = -\frac{\mathrm{d}\mathcal{E}}{\mathrm{d}x} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \left( \mathcal{E}(0) + \frac{k x^2}{2} \right) = -k x$$

qui est bien une force de rappel.

Comme il s'agit d'interaction entre charges de l'ordre de e et distantes d'un angström environ, on retrouve tout naturellement les mêmes valeurs, en ordre de grandeur, que dans la polarisation électronique.

Par ailleurs déplacer un ion de charge q de O à C revient à laisser l'ion en O et d'ajouter deux ions, un de charge -q en O, pour annuler celui qui y est, et un de charge q en C, c'est à dire de créer un dipôle de moment  $\overrightarrow{p}=q\overrightarrow{OC}$  où  $q=\pm n\,e$  avec  $n=1,\,n=2$  et rarement plus.

Si l'on relit ce qui vient d'être dit, en régime permanent rien n'a fondamentalement changé qualitativement ni quantitativement par rapport à la polarisation électronique. Par contre, il faudra, en régime sinusoïdal, quantitativement remplacer la masse de l'électron par celle d'un ion. Par exemple pour Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> de masse atomiques 23 et 35,5 u.m.a. (l'u.m.a. est en gros la masse du proton, soit 1836 masses de l'électron), la fréquence de résonance est divisée d'un peu plus d'un facteur 100 et l'on passe du côté de l'infra-rouge.

#### 4.c Polarisation d'orientation.

#### • Polarisabilité d'orientation en régime permanent.

Dans le modèle ci-dessus de polarisation électronique, l'atome n'a pas de moment dipolaire en l'absence de champ électrique. Il existe bien de tels atomes et de telles molécules dites non polaires mais il existe aussi des molécules polaires pourvues d'un moment dipolaire de module (de norme) donné p. Ce n'est pas pour autant qu'un milieu constitué de molécules polaires doive avoir, en l'absence de champ, un vecteur polarisation non nul; en effet les moments dipolaires des différentes molécules ont toutes les direction possibles, ce qui donne une somme vectorielle nulle.

Lorsqu'un milieu polaire est soumis à un champ, on sait (voir chapitre C-IV sur les dipôles) que l'interaction champ dipôle tend à aligner les dipôles sur le champ mais cette tendance est contrebalancée par l'agitation thermique dont l'effet est de rétablir le désordre initial. Il y aura compétition entre ces deux effets et l'on se doute déjà, avant tout calcul, qu'à haute température, c'est l'agitation qui prendra le dessus et qu'à basse température, c'est l'interaction champ-dipôle. Au contraire des deux modèles précédents, celui-ci sera dépendant de la température.

La seule voie pour traiter ce cas, placé sous le contrôle de l'agitation thermique, est la thermodynamique statistique. Dans un champ électrique  $\overrightarrow{E} = E \overrightarrow{e_z}$  donné, la probabilité d'un état d'énergie comprise entre  $\mathcal{E}$  et  $\mathcal{E} + \mathrm{d}\mathcal{E}$  est  $\mathrm{d}\varpi = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right) \mathrm{d}\mathcal{E}$ 

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et où A est tel que la somme des probabilités soit égale à l'unité soit  $\int d\omega = 1$  (voir chapitre E-VIII).

Pour un dipôle de moment  $\overrightarrow{p}$ , de module p et faisant avec le champ l'angle  $\theta$ , on a (cf cours sur les dipôles)  $\mathcal{E} = -\overrightarrow{p} \cdot \overrightarrow{E} = -p E \cos \theta$  d'où d $\mathcal{E} = p E \sin \theta$  et

$$d\varpi = A \exp\left(\frac{p E \cos \theta}{k_B T}\right) p E \sin \theta d\theta$$

La valeur moyenne, au sens statistique de la composante  $p_z = p \cos \theta$  de  $\overrightarrow{p}$  sur la direction du champ est  $\langle p_z \rangle = \int p_z d\varpi$ . Les autres composantes sont nulles en moyenne car les données du problème ont la symétrie de révolution autour de Oz. On a donc :

$$\begin{cases} 1 = A \int_0^{\pi} \exp\left(\frac{p E \cos \theta}{k_B T}\right) p E \sin \theta \, d\theta \\ \langle p_z \rangle = A \int_0^{\pi} p \cos \theta \exp\left(\frac{p E \cos \theta}{k_B T}\right) p E \sin \theta \, d\theta \end{cases}$$

Le changement de variable  $u=\frac{p\,E\,\cos\theta}{k_B\,T}$  d'où d $u=-\frac{p\,E\,\sin\theta}{k_B\,T}$  d $\theta$  conduit, après permutation des bornes pour escamoter le signe moins qui apparaît, à :

$$\begin{cases} 1 = A k_B T \int_{-\frac{pE}{k_B T}}^{\frac{pE}{k_B T}} \exp u \, du \\ \langle p_z \rangle = A \frac{k_B^2 T^2}{E} \int_{-\frac{pE}{k_B T}}^{\frac{pE}{k_B T}} \exp u \, u \, du \end{cases}$$

En posant provisoirement  $a = \frac{pE}{k_BT}$ , on a, en passant en trigonométrie hyperbolique :

$$\int_{-a}^{a} \exp u \, du = [\exp u]_{-a}^{a} = \exp(a) - \exp(-a) = 2 \, \operatorname{sh}(a)$$

et

$$\int_{-a}^{a} \exp u \, u \, du = \int_{-a}^{a} u \, d(\exp u) = \left[ u \, \exp u \right]_{-a}^{a} - \int_{-a}^{a} \exp u \, du = \cdots$$
$$\cdots = a \, \exp(a) + a \, \exp(-a) - 2 \, \operatorname{sh}(a) = 2 \, a \, \operatorname{ch}(a) - 2 \, \operatorname{sh}(a)$$

d'où, en reportant :

$$\begin{cases} \langle p_z \rangle = 2 A \frac{k_B^2 T^2}{E} \left[ a \operatorname{ch}(a) - \operatorname{sh}(a) \right] \\ 1 = 2 A k_B T \operatorname{sh}(a) \end{cases}$$

d'où en divisant membre à membre et en remarquant que  $\frac{k_B\,T}{E}=\frac{p}{a}$  :

$$\langle p_z \rangle = \frac{p \left[ a \operatorname{ch}(a) - \operatorname{sh}(a) \right]}{a \operatorname{sh}(a)} = p \left[ \operatorname{coth}(a) - \frac{1}{a} \right]$$

On appelle fonction de LANGEVIN la fonction définie par  $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$  et l'on a donc

 $\langle p_z \rangle = p \mathcal{L} \left( \frac{p E}{k_B T} \right)$ 

# • Exploitation du résultat.

La figure 6 p. 29 montre le graphe de la fonction de LANGEVIN. Pour E assez grand ou T assez petit, donc x assez grand, on voit que  $\mathcal{L}(x)$  tend vers 1 donc  $\langle p_z \rangle$  vers p ce qui signifie que le dipôle est quasiment aligné sur le champ. Pour un ensemble de dipôles, cette limite correspond au maximum possible de la polarisation et l'on parle de saturation.

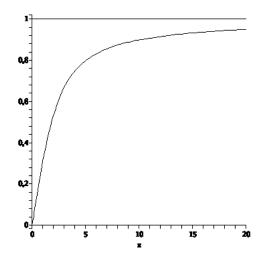


Figure 6 – Fonction de Langevin.

Pour E assez petit ou T assez grand, donc x assez petit, on voit que le graphe de  $\mathcal{L}(x)$  est quasiment rectiligne et il y a alors linéarité. Précisons, pour x assez petit, les développements limités classiques donnent :

$$\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} = \frac{x \, \operatorname{ch}(x) - \operatorname{sh}(x)}{x \, \operatorname{sh}(x)} = \frac{x \, \left(1 + \frac{x^2}{2} + \cdots\right) - \left(x + \frac{x^3}{6} + \cdots\right)}{x \, \left(x + \frac{x^3}{6} + \cdots\right)} = \frac{\frac{x^3}{3} + \cdots}{x^2 + \cdots} \sim \frac{x}{3}$$

d'où  $\langle p_z \rangle \sim p \frac{pE}{3k_BT} = \frac{p^2}{3k_BT}E$ , ce qui correspond à une polarisabilité  $\alpha = \frac{p^2}{3k_BT}$ . Elle est inversement proportionnelle à la température, c'est le pendant diélectrique de la loi de CURIE (cf paramagnétisme au paragraphe 4.d p. 30).

Voyons les ordres de grandeurs. Les moments dipolaires moléculaires sont de l'ordre de la charge électronique multipliée par la longueur des liaisons soit  $p \sim 10^{-29}$  C.m. A température ambiante (environ 300 K) avec  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, on a alors  $k_B T \sim 10^{-21}$  J·mol<sup>-1</sup> et  $\alpha \sim 10^{-37}$  SI soit mille fois plus que la polarisation électronique. On a vu dans le chapitre sur les dipôles qu'une molécule polaire (donc sensible à la polarisation d'orientation) est aussi polarisable, c'est-à-dire sujette à la polarisation électronique; la remarque ci-dessus montre toutefois que le second effet est masqué par le premier.

Le graphe de la fonction de Langevin montre que la linéarité est valable jusqu'à peu près x=0,3 donc limite le champ à une valeur maximale  $0,3\,\frac{k_B\,T}{p}$  de l'ordre de  $10^8~{\rm V\cdot m^{-1}}$  à température ambiante ; c'est beaucoup en effet, dans l'air, les éclairs se déclenchent, ce qui fixe le maximum accessible, à partir de 3 à  $4\cdot 10^6~{\rm V\cdot m^{-1}}$ . Les écarts à la linéarité ne pourront donc être observés que près du zéro absolu.

# • Polarisabilité d'orientation en régime permanent.

Lorsque le champ est variable, l'inertie de la matière introduit un retard entre la cause (le champ) et l'effet (la polarisation). La situation est ici gérée par l'agitation thermique et toute modélisation est terriblement complexe. On se contente habituellement d'une approche phénoménologique en introduisant dans la relation en régime permanent (soit  $\overrightarrow{p} = \alpha_0 \overrightarrow{E}$  avec  $\overrightarrow{p}$  pour  $\langle \overrightarrow{p} \rangle$  et  $\alpha_0$  pour insister sur le régime permanent) un terme classique de relaxation, soit  $\tau \frac{\mathrm{d}\overrightarrow{p}}{\mathrm{d}t} + \overrightarrow{p} = \alpha \overrightarrow{E}$ . L'idée c'est qu'un échelon dans la valeur du champ provoque un transitoire de type exponentiel avec  $\tau$  comme constante de temps, appelée temps de relaxation qui est l'ordre de grandeur du temps de mise à l'équilibre.

En amplitude complexe, on arrive aisément à  $\alpha^* = \frac{\alpha_0}{1+j\,\omega\,\tau}$  qui est proche de  $\alpha_0$  si  $\omega \ll \frac{1}{\tau}$  et négligeable si  $\omega \gg \frac{1}{\tau}$ ; la variation entre ces comportements asymptotiques se faisant autour de  $\omega = \frac{1}{\tau}$ .

# 4.d Paramagnétisme.

Un matériau est dit paramagnétique si ses molécules ont, en l'absence de champ magnétique, un moment dipolaire magnétique de module (de norme) m donné mais de direction aléatoire; c'est donc la traduction magnétique des milieux polaires que nous venons d'étudier. L'analogie parfaite et connue entre les propriétés des dipôles électriques et magnétiques nous incitent à penser qu'il nous suffit dans le modèle de la polarisation de remplacer p par m et E par B. Ce serait trop simple!

Le problème se complique (mais paradoxalement donne des calculs plus simples) parce que le moment magnétique est lié au moment cinétique qui lui-même est régi par la mécanique quantique, comme nous le verrons au paragraphe suivant  $^{13}$ . Pour l'instant, il nous suffit de savoir que la projection  $m_z$  du moment dipolaire sur la direction du champ magnétique peut prendre un nombre fini de valeurs régulièrement espacées, avec une symétrie par rapport à zéro; le nombre de valeurs est une caractéristique de la molécule.

Nous n'étudierons ici que le cas le plus simple, la paramagétisme à deux <sup>14</sup> niveaux. La projection du moment sur la direction du champ ne prend que deux valeurs notées  $+\mu$  et  $-\mu$  (rien à voir avec la perméabilité). L'énergie d'interaction champ-dipôle dont l'expresion est  $\mathcal{E} = -\overrightarrow{m} \cdot \overrightarrow{B} = -m_z B$ , ne prend que deux valeurs dont les probabilités sont de la forme  $\varpi = A \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}\right)$ , soit

$$\begin{cases} \mathcal{E}(+\mu) = -\mu B & \varpi(+\mu) = A \exp\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \\ \mathcal{E}(-\mu) = \mu B & \varpi(-\mu) = A \exp\left(-\frac{\mu B}{k_B T}\right) \end{cases}$$

<sup>13.</sup> J'ai donné priorité à la dynamique de l'analogie en inversant l'ordre habituel d'exposé de ces notions.

<sup>14.</sup> S'il n'y a qu'une valeur, elle est nulle et la molécule n'a pas de moment dipolaire.

On calcule ensuite la moyenne statistique de  $m_z$  et l'on rappelle que la somme des probabilités est égale à l'unité; d'où :

$$\begin{cases} \langle m_z \rangle = \varpi(\mu) \, \mu + \varpi(-\mu) \, (-\mu) = A \, \mu \, \left[ \exp\left(\frac{\mu \, B}{k_B \, T}\right) - \exp\left(-\frac{\mu \, B}{k_B \, T}\right) \right] \\ 1 = A \, \left[ \exp\left(\frac{\mu \, B}{k_B \, T}\right) + \exp\left(-\frac{\mu \, B}{k_B \, T}\right) \right] \end{cases}$$

d'où par division membre à membre :

$$\langle m_z \rangle = \mu \frac{\exp\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\mu B}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{\mu B}{k_B T}\right)} = \mu \frac{2 \operatorname{sh}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)}{2 \operatorname{ch}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)} = \mu \operatorname{th}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$$

On trouve en fait le même genre de courbe que pour la polarisation (électrique) d'orientation : asymptote  $\langle m_z \rangle = \mu$  pour de grandes valeurs du champ ou de petites valeurs de la température et approximation linéaire pour de petites valeurs du champ ou de grandes valeurs de la température (pour  $x \to 0$ , th $(x) \sim x$  et  $\langle m_z \rangle = \frac{\mu^2}{k_B T} B$ ).

La dépendance en  $\frac{1}{T}$  est connue sous le nom de loi de  $Curie^{15}$ 

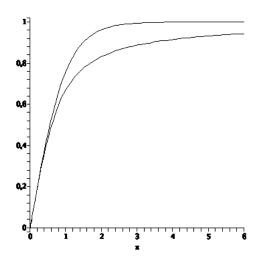


FIGURE 7 – Polarisation d'orientation et paramagnétisme.

La disparition du coefficient  $\frac{1}{3}$  entre la polarisation d'orientation et le paramagnétisme n'est qu'une question de présentation. On peut écrire dans la polarisation d'orientation  $X=\frac{p^2}{3\,k_B\,T}\,E$  et  $Y=\frac{\langle p_z\rangle}{p},$  d'où  $Y=\mathcal{L}(3\,X)$  et dans le paramagnétisme  $X=\frac{m^2}{k_B\,T}\,B$  et  $Y=\frac{\langle m_z\rangle}{\mu},$  d'où  $Y=\operatorname{th}(X).$  La figure 7 p. 31 superpose les deux graphes (paramagnétisme au-dessus).

<sup>15.</sup> Il s'agit ici de Pierre Curie et non de son épouse Marie, née Skłodowska.

Qualitativement c'est la même forme de courbe (on retrouve la quasi-linéarité à faible champ et/ou haute température et la saturation à fort champ et/ou basse température) mais quantitativement, elles diffèrent suffisamment pour mettre en évidence les effets de la quantification, à condition d'accéder au début de la zone non linéaire <sup>16</sup>, donc à très basse température et/ou dans des champs très intenses. Remarquons au passage qu'un défit majeur de la recherche consiste à trouver le moyen d'effectuer des mesures fiables dans des conditions extrêmes; sans les magiciens de l'impossible que sont les chercheurs, les théoriciens seraient réduits au chômage technique.

Remarque : le paramagnétisme en régime sinusoïdal se traite comme la polarisation d'orientation électrique.

# 4.e Indications sur les moments magnétiques atomiques.

# • Rapport gyromagnétique.

Une orbitale atomique ou moléculaire peut être considérée comme une répartition volumique de charges en mouvement ; le moment dipolaire magnétique est, par définition (voir chapitre C-IV sur les dipôles) et en notant  $d\mathcal{V}$  le volume élémentaire :

$$\overrightarrow{m} = \iiint \frac{1}{2} \overrightarrow{r} \wedge \overrightarrow{j} \, d\mathcal{V} = \iiint \frac{1}{2} \overrightarrow{r} \wedge \rho \, \overrightarrow{v} \, d\mathcal{V}$$

où  $\rho$  est la charge volumique.

Par ailleurs on se souvient que le moment cinétique se calcule par :

$$\overrightarrow{\sigma} = \iiint \overrightarrow{r} \wedge \mu \overrightarrow{v} \, \mathrm{d} \mathcal{V}$$

où  $\mu$  est (ici seulement dans cette démonstration) la masse volumique.

Par ailleurs la mécanique quantique (voir chapitre B-XVIII) introduit une fonction d'onde  $\psi$  telle que  $|\psi|^2 d\mathcal{V}$  est la probabilité que l'électron soit dans  $d\mathcal{V}$ . Si -e et  $m_e$  sont la charge et la masse de l'électron, il en résulte par une approche statistique que  $\rho = -e |\psi|^2$  et  $\mu = m_e |\psi|^2$  d'où l'on déduit aisément que le moment magnétique et le moment cinétique sont proportionnels avec :

$$\overrightarrow{m} = -\frac{e}{2 \, m_e} \, \overrightarrow{\sigma}$$

où la constante  $-\frac{e}{2 \, m_e}$  est appelée rapport gyromagnétique.

La situation se complique vite quant on tient compte du spin des électrons et des règles quantiques d'addition des moments cinétiques et l'on introduit un facteur correctif

<sup>16.</sup> Avec le risque de passer sous la température critique en dessous de laquelle apparaît le ferromagnétisme (voir plus loin).

adimensionné g, appelé facteur de LANDÉ, en général compris entre 1 et 2 tel que :

$$\overrightarrow{m} = -g \, \frac{e}{2 \, m_e} \, \overrightarrow{\sigma}$$

Pour ce qui nous intéresse ici, nous nous en tiendrons là.

#### • Quantification du moment cinétique.

La mécanique quantique introduit une quantification du moment cinétique d'un atome ou d'une molécule par deux entiers ou semi-entiers : l, positif et m, de même nature entière ou semi-entière que l et compris entre -l et l (voir chapitre B-XX).

Le module (la norme) du moment cinétique est  $\|\overrightarrow{\sigma}\| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$  où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite et la projection du moment cinétique sur la direction du champ magnétique (pris ici comme axe Oz) est  $\sigma_z = m\hbar$ .

# • Ordres de grandeurs.

Il résulte de ce qui précède que le module m du moment magnétique est de l'ordre de  $\frac{\hbar e}{2m_e}$ , constante connue sous de nom de magnéton de BOHR et de valeur numérique de l'ordre de  $10^{-23}$  SI.

Pour le paramagnétisme, dans l'approximation linéaire la constante de proportionnalité entre  $\langle m_z \rangle$  et B, soit  $\frac{\mu^2}{k_B T}$  est de l'ordre de  $10^{-25}$  SI à température ambiante  $(k_B T \sim 10^{-21} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})$ . Cela dit, pour se rapprocher de la définition de  $\chi_m$ , on préfère donner la constante entre  $\langle m_z \rangle$  et  $H \approx \frac{B}{\mu_0}$  soit  $\frac{\mu^2 \mu_0}{k_B T}$  de l'ordre (avec  $\mu_0 \sim 10^{-6}$  SI) de  $10^{-31}$  SI.

#### • Diamagnétiques et paramagnétiques.

Pour éviter un cours de chimie quantique, sachons seulement que les électrons d'une molécule se rangent sur des niveaux d'énergie organisés selon des règles précises en « couches » et « sous-couches », lesquelles contiennent une ou plusieurs « cases » de même énergie pouvant chacune contenir au plus deux électrons qui sont alors de « spins » opposés.

Les électrons se placent sur les sous-couches d'énergie les plus basses et sur la sous-couche non vide de plus haute énergie, ils occupent le plus de cases possibles. Alors, ou bien cette dernière sous-couche est complètement remplie, la molécule a un moment dipolaire nul et elle est dite diamagnétique (voir paragraphe suivant), ou bien elle est incomplètement remplie et certaines cases ne contiennent qu'un seul électron qui est dit célibataire, la molécule a un moment dipolaire non nul et elle est dite paramagnétique (voir paragraphe précédent).

Je n'ai pas envie d'en dire plus pour ne pas alourdir l'exposé; retenons donc qu'une molécule est para- ou dia-magnétique selon qu'elle possède ou non un moment dipolaire

magnétique (en l'absence de champ magnétique).

#### • Effet Einstein-De Haas.

L'effet EINSTEIN-DE HASS, mis en évidence autour de 1915, est une superbe manifestation macroscopique de la proportionnalité entre moment cinétique et moment magnétique.

Un cylindre dans un matériau magnétique, d'axe vertical, est suspendu par un fil de torsion en prolongement de l'axe. Si on l'écarte de la position d'équilibre, il acquiert un mouvement sinusoïdal de rotation légèrement amorti par les frottements de l'air. On entretient le mouvement de la façon suivante : on entoure le cylindre d'un solenoïde qui lui est coaxial et crée un champ intense qui oriente les dipôles et, à chaque passage par la position d'équilibre, on inverse le sens du courant, ce qui retourne les dipôles donc la contribution de ceux-ci au moment cinétique total. Cette excitation stabilise le mouvement de rotation à une amplitude fixe (voir chapitre D-I sur les oscillateurs).

# 4.f Diamagnétisme.

#### • Précession de Larmor.

Imaginons une orbitale atomique pour laquelle on a vu plus haut que son moment magnétique  $\overrightarrow{m}$  et son moment cinétiques  $\overrightarrow{\sigma}$  sont liés par  $\overrightarrow{m} = -\frac{e}{2m_e} \overrightarrow{\sigma}$ . Plongée dans un champ magnétique  $\overrightarrow{B}$  stationnaire, en temps que dipôle, elle est soumise à un couple  $\overrightarrow{\Gamma} = \overrightarrow{m} \wedge \overrightarrow{B}$  (voir chapitre C-IV sur les dipôles) et si on lui applique le théorème du moment cinétique, on a :

$$\frac{\mathrm{d}\overrightarrow{\sigma}}{\mathrm{d}t} = \overrightarrow{\Gamma} = \overrightarrow{m} \wedge \overrightarrow{B} = -\frac{e}{2m_{\mathrm{o}}} \overrightarrow{\sigma} \wedge \overrightarrow{B}$$

On en déduit que  $\overrightarrow{\sigma}$  garde un module (une norme) constant, en effet :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left( \|\overrightarrow{\sigma}\|^2 \right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left( \overrightarrow{\sigma}^2 \right) = 2 \frac{\mathrm{d}\overrightarrow{\sigma}}{\mathrm{d}t} \cdot \overrightarrow{\sigma} = -\frac{e}{m_e} \left( \overrightarrow{\sigma} \wedge \overrightarrow{B} \right) \cdot \overrightarrow{\sigma} = 0$$

On en déduit aussi que la projection de  $\overrightarrow{\sigma}$  sur la direction de  $\overrightarrow{B}$  est constante, ou ce qui revient à la même chose, puisque  $\overrightarrow{B}$  est stationnaire, que  $\overrightarrow{\sigma} \cdot \overrightarrow{B}$  est constant ; en effet, avec  $\overrightarrow{B}$  stationnaire, on a :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\overrightarrow{\sigma}\cdot\overrightarrow{B}) = \frac{\mathrm{d}\overrightarrow{\sigma}}{\mathrm{d}t}\cdot B = -\frac{e}{2\,m_e}\left(\overrightarrow{\sigma}\wedge\overrightarrow{B}\right)\cdot\overrightarrow{B} = 0$$

Le seul mouvement que  $\overrightarrow{\sigma}$  (formellement ce vecteur est un solide puisque sa norme est constante) puisse avoir dans ces conditions est une rotation de vecteur rotation  $\overrightarrow{\Omega}$  autour

de l'axe qui a la direction de  $\overrightarrow{B}$ . Or on sait que, pour une rotation (voir mécanique du solide ou encore les changements de référentiel), on doit avoir :

$$\frac{\mathrm{d}\overrightarrow{\sigma}}{\mathrm{d}t} = \overrightarrow{\Omega} \wedge \overrightarrow{\sigma}$$

Par identification avec  $\frac{d\overrightarrow{\sigma}}{dt} = -\frac{e}{2m_e} \overrightarrow{\sigma} \wedge \overrightarrow{B} = \frac{e}{2m_e} \overrightarrow{B} \wedge \overrightarrow{\sigma}$ , on en déduit que :

$$\overrightarrow{\varOmega} = \frac{e}{2 \, m_e} \, \overrightarrow{B}$$

Ce mouvement et connu sous le nom de précession de LARMOR.

La loi de composition des vitesses angulaires (voir changements de référentiel) indique que cette vitesse angulaire s'ajoute à la vitesse angulaire préexistante, ce qui modifie  $\overrightarrow{\sigma}$  donc  $\overrightarrow{m}$  et explique la polarisabilité magnétique.

Remarque 1 : de même qu'une molécule polaire est polarisable, une molécule paramagnétique est polarisable par diamagnétisme; toutefois, comme dans le cas électrique, les effets diamagnétiques sont faibles par rapport aux effets paramagnétiques qui les masquent donc, s'ils existent.

Pour une molécule, son comportement diamagnétique est somme des effets de chacune de ses orbitales atomiques et de chacun des spins de ses électrons.

#### • Ordres de grandeurs.

Si l'on assimile l'orbitale à une sphère homogène qui a la masse  $m_e$  de l'électron et un rayon a de la taille des atomes, donc de moment d'inertie  $J=\frac{2}{5}\,m_e\,a^2$  (résultat classique), alors le surcroît de moment cinétique est :

$$\Delta \overrightarrow{\sigma} = J \Omega = \frac{2}{5} m_e a^2 \frac{e}{2 m_e} \overrightarrow{B} = \frac{e a^2}{5} \overrightarrow{B}$$

et donc un surcroît de moment magnétique (à partir d'un résultat global initialement nul pour un diamagnétique) :

$$\Delta \overrightarrow{m} = -\frac{e}{2 \, m_e} \, \Delta \overrightarrow{\sigma} = -\frac{e^2 \, a^2}{10 \, m_e} \, \overrightarrow{B}$$

Avec  $m_e \sim 10^{-30}$  kg,  $e \sim 10^{-19}$  C et  $a \sim 10^{-10}$  m, le coefficient de proportionnalité entre  $\Delta \overrightarrow{m}$  et  $\overrightarrow{B}$  est, par orbitale de l'ordre de  $-10^{-30}$  SI, soit pour une petite molécule (une dizaine d'électrons) de l'ordre de  $-10^{-29}$  SI et (cf paramagnétisme) pour obtenir le coefficient entre  $\Delta \overrightarrow{m}$  et  $\overrightarrow{H}$ , il suffit de multiplier par  $\mu_0 \sim 10^{-6}$  SI pour obtenir  $-10^{-35}$  SI pour la même petite molécule, ce qui est inférieur de plusieurs ordres de grandeurs au résultat

obtenu plus haut pour un paramagnétique à température ambiante (dans le paragraphe 4.e commençant p. 32, au sous-paragraphe donnant les ordres de grandeurs).

Remarque 1 : Le lecteur a bien remarqué que le coefficient est négatif.

Remarque 2 : Il a remarqué aussi qu'au contraire de paramagnétisme, le diamagnétisme est indépendant de la température et a remarqué aussi l'analogie avec polarisations électronique et d'orientation.

Remarque 3 : il a pu lui échapper que tous les phénomènes électriques et magnétiques étudiés sont typiquement des propriétés individuelles des édifices atomiques ou moléculaires et n'ont, à ce titre, aucune raison de dépendre de la pression.

Remarque 4 : faute de meilleure idée, en régime variable, on reprendra le raisonnement utilisé pour le paramagnétisme et la polarisation d'orientation.

# 5 Polarisabilité et susceptibilité.

De la même façon que l'on a dû confronter la formule phénoménologique à l'expérience et établir la distinction entre champ total et champ extérieur, nous allons maintenant confronter la formule phénoménologique aux modèles et devant l'échec (c'est-à-dire le désaccord avec l'expérience) de la première idée introduire une distinction entre champ macroscopique et champ local.

# 5.a Une première approche naïve.

Pour simplifier l'étude, nos nous placerons dans le cas d'un corps pur homogène, avec une densité particulaire de n molécules par unité de volume. Celles-ci sont polarisables, électriquement avec  $\overrightarrow{p} = \alpha \overrightarrow{E}$  ou magnétiquement avec  $\overrightarrow{m} = \alpha_m \overrightarrow{H}$  ( $\alpha_m$  est une notation personnelle, car il ne semble pas y avoir consensus sur une notation particulière). Un volume élémentaire  $d\mathcal{V}$  a un moment dipolaire total électrique  $\overrightarrow{P} d\mathcal{V}$  ou magnétique  $\overrightarrow{J} d\mathcal{V}$ , par définition des vecteurs polarisation  $\overrightarrow{P}$  ou aimantation  $\overrightarrow{J}$ , qui est la somme des moments dipolaires élémentaires des  $n d\mathcal{V}$  dipôles qu'il contient, d'où avec  $d\mathcal{V}$  suffisamment petit pour que le champ puisse y être considéré comme uniforme :

$$\overrightarrow{P} \, \mathrm{d} \mathcal{V} = n \, \mathrm{d} \mathcal{V} \, \alpha \, \overrightarrow{E} \qquad \text{ou} \qquad \overrightarrow{J} \, \mathrm{d} \mathcal{V} = n \, \mathrm{d} \mathcal{V} \, \alpha_m \, \overrightarrow{H}$$

soit encore

$$\overrightarrow{P} = n \alpha \overrightarrow{E}$$
 ou  $\overrightarrow{J} = n \alpha_m \overrightarrow{H}$ 

Or les susceptibilités sont définies par  $\overrightarrow{P}=\varepsilon_0\,\chi_e\,\overrightarrow{E}$  ou  $\overrightarrow{J}=\chi_m\,\overrightarrow{H},$  on arrive donc à :

$$\varepsilon_0 \chi_e \overrightarrow{E} = n \alpha \overrightarrow{E}$$
 ou  $\chi_m \overrightarrow{H} = n \alpha_m \overrightarrow{H}$ 

$$\chi_e = \frac{n \, \alpha}{\varepsilon_0} \quad \text{ou} \quad \chi_m = n \, \alpha_m$$

Pour une phase condensée où les molécules sont distantes de  $d \approx 2 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$  le volume moyen occupé par une molécule est de l'ordre de  $d^3$  donc la densité particulaire est de l'ordre de  $\frac{1}{d^3} \sim 10^{29}~\mathrm{m}^{-3}$ ; pour un gaz aux conditions ordinaires (300 K et  $10^5~\mathrm{Pa}$ ), l'approximation de gaz parfaits sous la forme  $pV = N~k_B~T$  conduit, avec la valeur suivante  $k_B = 1,38\cdot 10^{-23}~\mathrm{J\cdot K^{-1}}$ , à  $n = \frac{N}{V} \sim 10^{25}~\mathrm{m}^{-3}$ . Avec  $\frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0} \sim 10^{10}~\mathrm{SI}$  soit, avec  $\frac{1}{\varepsilon_0} \sim 10^{11}~\mathrm{SI}$  et les valeurs estimées au fil des paragraphes précédents, on arrive au tableau quantitatif suivant (en régime permanent) :

	$\alpha$	$\chi  ext{ liq/sol}$	$\chi$ gaz
non polaire (électronique ou ionique)	$10^{-40}$	$10^{0}$	$10^{-4}$
polaire	$10^{-37}$	$10^{3}$	$10^{-1}$
diamagnétique	$10^{-35}$	$10^{-6}$	$10^{-10}$
paramagnétique	$10^{-31}$	$10^{-2}$	$10^{-6}$

Qualitativement,  $\alpha$  ou  $\alpha_m$  est constant dans les cas non polaire ou diamagnétique, en  $\frac{1}{T}$  dans les cas polaire ou paramagnétique et n est quasiment constant pour les phases condensées et en  $\frac{p}{T}$  pour les gaz, d'où le tableau qualitatif suivant(en régime permanent):

	$\alpha$	$\chi  ext{ liq/sol}$	$\chi$ gaz
non polaire/diamagnétique	$T^0$	$p^{0} T^{0}$	$p^1 T^{-1}$
polaire/paramagnéique	$T^{-1}$	$p^0 T^{-1}$	$p^1 T^{-2}$

Qu'en est-il expérimentalement, sachant que le calcul par ordres de grandeurs quand beaucoup de multiplications se succèdent peut décevoir? Eh bien, l'accord est satisfaisant qualitativement. Quantitativement aussi pour les matériaux magnétiques (hormis pour un paramagnétique condensé  $\chi_m$  qui serait plutôt en  $10^{-3}$  que  $10^{-2}$ ) mais décevant pour les diélectriques hormis les non polaires gazeux. Nous allons tenter d'expliquer ce désaccord.

### 5.b Champ local et champ moyen.

Quand on écrit pour une molécule polarisable  $\overrightarrow{p}=\alpha \overrightarrow{E}$ , le champ est celui créé par toutes les autres molécules à l'endroit où se trouve la molécule considérée, comme elle est de taille atomique, il faut que cet endroit soit défini à cette précision atomique. Or à cette échelle, le champ a une structure très complexe : se déplacer d'un dixième d'angström lorsque la molécule la plus proche est de peu d'angströms provoque sur le champ qu'elle crée une variation relative pas trop importante certes, mais d'une valeur énorme (champ dipolaire en  $\frac{1}{r^3}$  avec r proche de zéro) et le champ change donc du tout au tout. Le champ étudié a cette échelle est dit champ microscopique ou champ local; on le note fréquemment  $\overrightarrow{e}$ .

Quand on écrit  $\overrightarrow{P} = \varepsilon_0 \chi_e \overrightarrow{E}$ , il s'agit d'une loi macroscopique car elle résulte d'une idée confrontée à l'expérience et car le champ  $\overrightarrow{E}$  est un champ mesuré à une échelle de grandeur qui est celle du capteur, de l'ordre du millimètre dans le meilleur des cas. Il s'agit donc d'un champ mesuré à l'échelle macroscopique. Le champ étudié a cette échelle est dit champ macroscopique ou champ moyen; on le note  $\overrightarrow{E}$ . Puisque c'est lui qui est seul mesurable, c'est lui qui vérifie historiquement les équations de MAXWELL parce c'est lui qu'on a mesuré pour les vérifier.

Quel lien lie ces deux champs? Le second est une moyenne du premier sur le volume du capteur dont le calcul dépend de la nature de celui-ci. Pour pouvoir dire des choses universelles, nous allons en donner une définition formelle qui puisse s'adapter à tous les capteurs et qui ait l'allure d'une définition de moyenne. On peut définir la valeur de  $\overrightarrow{E}$  en M à l'instant t en fonction de  $\overrightarrow{e}$ , connu en tout point, par une moyenne pondérée définie par

$$\overrightarrow{E}(M,t) \iiint_{\mathbb{R}^3} F\left(\overrightarrow{MP}\right) d\mathcal{V}_P = \iiint_{\mathbb{R}^3} F\left(\overrightarrow{MP}\right) \overrightarrow{e}(P,t) d\mathcal{V}_P$$

où F est une fonction scalaire de la distance vectorielle entre M et P, de valeur négligeable quand P est loin de M, de valeur maximale quand P et M sont confondus, constante (ou lentement variable) quand P est dans un voisinage assez petit du point M et avec une zone de transition en bordure de ce voisinage où elle décroît rapidement pour devenir négligeable. On la choisit pourvue de charmes mathématiques suffisants (en termes de continuité et dérivabilité) pour valider les calculs qui suivront.

L'intégrale  $I = I(M) = \iiint_{\mathbb{R}^3} F\left(\overrightarrow{MP}\right) d\mathcal{V}_P$  ne dépend pas de M (Il suffit d'effectuer un changement de variable de la forme  $\overrightarrow{MP} = \overrightarrow{OP'}$  pour monter que I(M) = I(O)). Il est alors plus simple de poser  $f = \frac{F}{I}$  de sorte que :

$$\overrightarrow{E}(M,t) = \iiint_{\mathbb{R}^3} f\left(\overrightarrow{MP}\right) \overrightarrow{e}(P,t) d\mathcal{V}_P$$

οù

$$\iiint_{\mathbb{R}^3} F\left(\overrightarrow{MP}\right) \, \mathrm{d}\mathcal{V}_P = 1$$

Il est intéressant de calculer la divergence de  $\overrightarrow{E}(M,t)$  où l'on dérive par rapport aux coordonnées de M et non celles de P; on notera donc par précaution  $\operatorname{div}_M \overrightarrow{E}(M,t)$ . On a alors :

$$\operatorname{div}_{M} \overrightarrow{E}(M,t) = \operatorname{div}_{M} \iiint_{\mathbb{R}^{3}} f\left(\overrightarrow{MP}\right) \overrightarrow{e}(P,t) \, d\mathcal{V}_{P} = \cdots$$

$$\cdots = \iiint_{\mathbb{R}^{3}} \operatorname{div}_{M} \left[ f\left(\overrightarrow{MP}\right) \overrightarrow{e}(P,t) \right] \, d\mathcal{V}_{P} = \cdots$$

$$\cdots = \iiint_{\mathbb{R}^{3}} \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{M} \left[ f\left(\overrightarrow{MP}\right) \right] \cdot \overrightarrow{e}(P,t) \, d\mathcal{V}_{P} + \iiint_{\mathbb{R}^{3}} f\left(\overrightarrow{MP}\right) \, \operatorname{div}_{M} \overrightarrow{e}(P,t) \, d\mathcal{V}_{P}$$

Pour y voir plus clair, il est astucieux de calculer aussi, formellement,  $\operatorname{div}_P \overrightarrow{E}(M,t)$ , les mêmes calculs mènent à :

$$\operatorname{div}_{P} \overrightarrow{E}(M,t) = \cdots$$

$$\cdots = \iiint_{\mathbb{R}^{3}} \overrightarrow{\operatorname{grad}}_{P} \left[ f\left(\overrightarrow{MP}\right) \right] \cdot \overrightarrow{e}(P,t) \, d\mathcal{V}_{P} + \iiint_{\mathbb{R}^{3}} f\left(\overrightarrow{MP}\right) \, \operatorname{div}_{P} \overrightarrow{e}(P,t) \, d\mathcal{V}_{P}$$

On effectue la somme membre à membre en remarquant maintenant ce que l'on a fait semblant de ne pas voir (  $\operatorname{div}_M \overrightarrow{e}(P,t) = 0$ ) et en utilisant le résultat classique  $\overrightarrow{\operatorname{grad}}_P \left[ f\left(\overrightarrow{MP}\right) \right] = -\overrightarrow{\operatorname{grad}}_M \left[ f\left(\overrightarrow{MP}\right) \right]$  (tout bêtement parce que, en détaillant, on utilisera des choses comme  $\frac{\partial (x_P-x_M)}{\partial X_P} = 1$  et  $\frac{\partial (x_P-x_M)}{\partial X_M} = -1$ ). On arrive alors à :

$$\operatorname{div}_{P} \overrightarrow{E}(M,t) = \iiint_{\mathbb{R}^{3}} f\left(\overrightarrow{MP}\right) \operatorname{div}_{P} \overrightarrow{e}(P,t) d\mathcal{V}_{P}$$

Si l'on postule que  $\overrightarrow{e}$  vérifie les équations de MAXWELL à l'échelle microscopique en introduisant une densité volumique de charges à cette échelle (notons-la  $\tilde{\rho}$  et notons  $\rho$  sa moyenne macroscopique), on aura :

$$\operatorname{div}_{P} \overrightarrow{E}(M,t) = \frac{1}{\varepsilon_{0}} \iiint_{\mathbb{R}^{3}} f\left(\overrightarrow{MP}\right) \widetilde{\rho}(P,t) \, d\mathcal{V}_{P} = \frac{\rho(M,t)}{\varepsilon_{0}}$$

d'après l'équation de MAXWELL-AMPÈRE locale et par définition de la moyenne. Bien évidemment, on peut procéder de même pour toutes les autres relations mais on en fait grâce au lecteur.

Attention, si les équations sont vraies localement, elles le sont en moyenne mais la réciproque n'est pas vraie. Il est donc tentant de « remonter » les équations de MAXWELL au niveau local mais la vérification expérimentale directe est impossible, on ne pourra que vérifier d'éventuelles conséquences nouvelles que ce nouveau postulat permet de tirer.

#### 5.c Formule de Clausius-Mosotti.

Choisissons un point M où nous voulons étudier le champ local et plaçons-nous dans un volume centré sur M grand devant l'échelle atomique mais suffisamment petit pour que le champ puisse y être considéré comme uniforme (sauf cas particulier un volume de dimensions de l'ordre du millimètre convient). Formellement, on se retrouve dans le cas du champ créé par un condensateur plan et c'est sur ce modèle que nous raisonnerons.

La figure 8 p. 40, aux proportions non respectées pour la lisibilité, représente ce modèle avec en rose les deux armatures métalliques portant à leur surface des densités volumiques de charges opposées  $\pm \sigma_{lib}$  qui créent, en projection sur la verticale ascendante de la figure, un champ « extérieur » (cf supra) uniforme  $E_{ext} = \frac{\sigma_{lib}}{\varepsilon_0}$ 

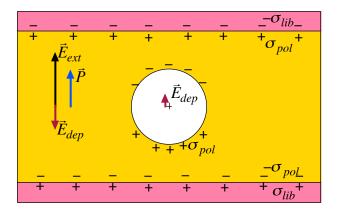


FIGURE 8 – Calcul du champ local.

Il en résulte une polarisation P (en projection) uniforme, dans le sens du champ total macroscopique, inconnu à ce stade mais dans le sens du champ extérieur car le champ dépolarisant est faible, sauf cas exceptionnel.

Faisons provisoirement abstraction de la sphère dessiné sur la figure. Reprenons rapidement le raisonnement macroscopique déjà exposé au paragraphe 3.c commençant p. 16 (sous-paragraphe consacré à la sphère). Les charges de polarisation en volume sont nulles  $(\rho_{pol}=-\operatorname{div}\overrightarrow{P} \text{ avec } \overrightarrow{P} \text{ uniforme})$  et à la surface du diélectrique  $\sigma_{pol}=\overrightarrow{P}\cdot\overrightarrow{n}$  où  $\overrightarrow{n}$  est le vecteur normal dirigé vers l'extérieur; il en résulte à la surface en contact avec le métal des densités surfacique  $\pm P$  avec le signe opposé aux charges libres. Ces charges de polarisation créeent, en projection le champ dépolarisant  $E_{dep}=-\frac{\sigma_{pol}}{\varepsilon_0}=-\frac{P}{\varepsilon_0}$ . Le champ macroscopique est donc :

$$E_{mac} = E_{ext} + E_{dep} = E_{ext} - \frac{P}{\varepsilon_0}$$

Pour calculer le champ microscopique, découpons l'espace en deux parties : une sphère centrée sur M et de rayon R assez grand pour que le champ créé par les charges extérieures à cette sphère autour du point M varie lentement de sorte que la distinction macroscopique/microscopique n'y soit pas pertinente. Le champ créé en M sera calculé par addition des contributions de l'extérieur et de l'intérieur de la sphère.

Pour la contribution de l'extérieur, on peut raisonner de façon macroscopique comme ci-dessus, à ceci près que ce système de charges a une surface supplémentaire, celle de la sphère orientée vers l'extérieur du diélectrique donc l'intérieur de la sphère. La densité surfacique de charges est en  $\sigma_{pol} = \overrightarrow{P} \cdot \overrightarrow{n} = -P \cos \theta$  où  $\theta$  repère un point de la surface à partir du point le plus haut de la sphère.

On a déjà étudié cette situation, au signe près, au même paragraphe 3.c concernant l'électrostatique des diélectriques linéaires et l'on y a montré que cette distribution crée un champ dépolarisant (supplémentaire ici), uniforme,  $E'_{dep} = \frac{P}{3\,\varepsilon_0}$  après rectification du

signe.

Pour la contribution de l'intérieur de la sphère calculée en son centre (c'est essentiel), la symétrie due au caractère aléatoire à l'agitation thermique dans une phase fluide (gaz ou liquide) ou aléatoire tout court pour un solide amorphe ou à la structure cristalline d'une phase solide ordonnée fait que ce champ  $E_{int}(M)$  est nul. Il n'empêche que ce champ varie rapidement autour de M et que pour lui la distinction macroscopique/microscopique est fondée; en effet, seul le point M est centre de symétrie pour la sphère.

Finalement en M, le champ microscopique est :

$$E_{mic} = E_{ext} + E_{dep} + E'_{dep} + E_{int}(M) = E_{ext} - \frac{P}{\varepsilon_0} + \frac{P}{3\varepsilon_0} + 0$$

et l'on remarque que :

$$E_{mic} = E_{mac} + \frac{P}{3\,\varepsilon_0}$$

Il ne reste qu'à conclure. D'un point de vue macroscopique, on a :

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E_{mac}$$

et d'un point de vue microscopique, la première approche naïve est valable sous la forme :

$$P = n \alpha E_{mic}$$

d'où

$$P = n \alpha \left( E_{mac} + \frac{P}{3 \varepsilon_0} \right)$$

On tire  $E_{mac}$  de l'approche microscopique, soit

$$E_{mac} = \frac{1 - \frac{n \alpha}{3 \varepsilon_0}}{n \alpha} P$$

et on le reporte dans la macroscopique, d'où après simplification par P puis un minime réarrangement :

$$P = \varepsilon_0 \chi_e \frac{1 - \frac{n\alpha}{3\varepsilon_0}}{n\alpha} P = \chi_e \frac{1 - \frac{n\alpha}{3\varepsilon_0}}{\frac{n\alpha}{\varepsilon_0}} P$$

$$\chi_e = \frac{\frac{n\,\alpha}{\varepsilon_0}}{1 - \frac{n\,\alpha}{3\,\varepsilon_0}}$$

Remarque 1 : Il est expérimentalement aisé de mesurer  $\varepsilon_r = 1 + \chi_e$  car, à géométrie identique, la capacité d'un condensateur empli de diélectrique est celle du condensateur

à vide multipliée par  $\varepsilon_r$  (cf paragraphe 3.c p. 16). C'est une voie d'accès à la mesure expérimentale de  $\alpha$  par :

$$\varepsilon_r = 1 + \chi_e = 1 + \frac{\frac{n\alpha}{\varepsilon_0}}{1 - \frac{n\alpha}{3\varepsilon_0}} = \frac{1 + \frac{2n\alpha}{3\varepsilon_0}}{1 - \frac{n\alpha}{3\varepsilon_0}}$$

d'où l'on tire aisément :

$$\frac{n\,\alpha}{3\,\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2}$$

résultat qui est connu sous le nom de formule de CLAUSIUS-MOSOTTI.

Remarque 2 : Si  $\frac{n\alpha}{\varepsilon_0} \ll 1$ , alors  $\chi_e = \frac{\frac{n\alpha}{\varepsilon_0}}{1 - \frac{n\alpha}{3\varepsilon_0}} \approx \frac{n\alpha}{\varepsilon_0}$  qui est le résultat de la première étude naïve ; la correction apportée par ce paragraphe est alors inutile. Le tableau ci-dessus montre que c'est le cas des gaz non polaires.

Remarque 3 : Dans le cas de  $\chi_m$  et  $\alpha_m$ , défini à partir du champ  $\overrightarrow{H}$  créé par les seuls courants libres et non les courants magnétiques, le problème ne se pose pas. Du reste s'il se posait, la remarque précédente et les résultats du même tableau indiquent que la correction serait inutile.

Remarque 4 : Si  $\frac{n\alpha}{\varepsilon_0} \approx 1$ , la théorie développée ici s'applique à plein et le même tableau montre que c'est le cas pour les solides et liquides non polaires et les gaz polaires. Par ailleurs, pour les solides et liquides non polaires, il peut alors arriver que sous certaines conditions  $\frac{n\alpha}{\varepsilon_0} \to 3$  et donc que  $\chi_e = \frac{\frac{n\alpha}{\varepsilon_0}}{1-\frac{n\alpha}{3\varepsilon_0}} \to \infty$ . On interprète alors  $\overrightarrow{P} = \varepsilon_0 \, \chi_e \, \overrightarrow{E}$  ainsi :  $\overrightarrow{E} = \frac{\overrightarrow{P}}{\varepsilon_0 \, \chi_e} \to \overrightarrow{0}$  même si  $\overrightarrow{P} \neq \overrightarrow{0}$ , c'est-à-dire qu'il peut y avoir un vecteur polarisation non nul en l'absence de champ. Il s'agit d'une polarisation spontanée et l'on parle de ferroélectricité; ce sera développé dans le paragraphe suivant où l'on montrera pourquoi ce phénomène est plutôt rare.

Remarque 5 : pour les milieux polaires en phase condensée, le même tableau montre (car  $\frac{n\,\alpha}{\varepsilon_0}\gg 1$ ) que la théorie conduit à des résultats absurdes ( $\chi_e<0$  contraire à l'expérience et au bon sens). Où se niche alors l'erreur de raisonnement? Dans l'argument de symétrie montrant que le champ créé par les charges intérieures à la sphère est nul; cet argument est statistique et suppose les molécules indépendantes, ce qui n'est pas le cas des molécules polaires qui interagissent fortement et différemment selon leur orientation relative. C'est ce point-là qu'il faut reprendre, cela a été fait avec de bon résultats, c'est très délicat, très long... et je ne maîtrise pas.

#### 5.d Ferroélectricité.

Remarque initiale : contrairement à ce que laisse supposer ce terme, le fer n'est pas ferroélectrique. En fait la ferroélectricité est le pendant électrique du phénomène de ferromagnétisme, ce qui justifie le choix de ce nom. On retrouve point par point les comporte-

ments de la courbe de première aimantation, d'hystérésis, etc. dont nous parlerons juste après, dans le cadre du ferromagnétisme.

La ferroélectricité est un phénomène plutôt rare. Un exemple classique est le titanate de baryum Ba Ti  $O_3$  sous forme cristalline. La figure 9 p.43 montre la maille cristalline cubique avec un ion Ba<sup>2+</sup> aux sommets de la maille, un ion Ti<sup>4+</sup> au centre et un ion  $O^{2-}$  aux centres des faces. Quand la polarisation spontanée se manifeste (voir ferromagnétisme), les ions négatifs se déplacent en bloc de façon uniforme, à l'échelle microscopique, par rapport aux ions positifs, ce qui crée une polarisation ionique.

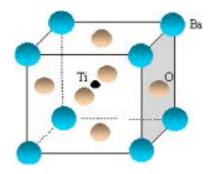


FIGURE 9 – Titanate de baryum.

Remarque : on a vu dans le paragraphe précédent que la ferroélectricité n'apparaît que si  $\frac{n\,\alpha}{\varepsilon_0} \to 3$ . Or le modèle de l'électron élastiquement lié, qui donne de bons accords avec l'expérience, conduit à  $\alpha = 4\,\pi\,\varepsilon_0\,R^3$  et le modèle des sphères dures donnent dans un réseau cubique une densité particulaire  $n = \frac{1}{(2\,R)^3}$ ; les modèles <sup>17</sup> de réseaux « cubique faces centrées » et « hexagonal compact » conduisent à la plus grande valeur possible de n qui est  $\sqrt{2}$  fois plus grande que pour le modèle cubique simple.

Dans le modèle cubique, on a donc :

$$\frac{n \alpha}{\varepsilon_0} = n \frac{\alpha}{\varepsilon_0} = \frac{1}{(2R)^3} 4 \pi R^3 = \frac{\pi}{2} = 1,57$$

et pour les modèles compacts

$$\frac{n\,\alpha}{\varepsilon_0} = \frac{\pi}{2}\,\sqrt{2} = 2,22$$

On n'atteint donc pas la valeur 3 nécessaire au ferromagnétisme qui nécessite donc des écarts sensibles avec le modèle.

<sup>17.</sup> Le lecteur voudra bien me faire confiance, sinon il peut consulter un ouvrage de cristallographie.

### 5.e Ferromagnétisme.

La double remarque 3 du paragraphe 5.c p. 39 sur la formule de CLAUSIUS-MOSSOTTI laisse supposer qu'il n'y a pas possibilité d'aimantation spontanée. C'est évidemment faux car historiquement, c'est l'arrivée de la boussole, première application du ferromagnétisme, en Occident qui a été le point de départ de la magnétostatique. Il y a là une contradiction que nous lèverons plus loin (paragraphe 6.g p. 57) par des considérations thermodynamiques et de chimie quantique.

Nous nous contenterons dans ce paragraphe de considérations expérimentales données de façon brute et qui seront justifiés plus tard par les mêmes considérations thermodynamiques.

Le ferromagnétisme n'existe que dans des structures cristallines, certains métaux, le fer, le cobalt, le nickel, certains oxydes Fe<sub>3</sub> O<sub>4</sub>, Cr O<sub>2</sub> (ceux qui ont connu l'époque préhistorique des cassettes magnétiques audio ou vidéo reconnaîtront de vieux amis), certains alliages comme celui dans certaines proportions de cuivre, manganèse et aluminium. Ce dernier cas est une piste : aucun des métaux de l'alliage n'est ferromagnétique, l'alliage si ; cela nous apprend que le ferromagnétisme n'est pas une propriété de l'atome, qu'il est dû à l'interaction entre atomes.

D'abord, il s'agit d'un phénomène sans commune mesure avec le paramagnétisme, a fortiori avec le diamagnétisme. Les aimantations obtenues sont énormes. L'étude est compliquée par le fait que les matériaux ont une espèce de mémoire, leur état ne dépend pas seulement du champ H appliqué mais aussi du passé du matériau.

#### • Courbe de première aimantation. Aimantation de saturation.

Plaçons dans un solénoïde long un barreau ferromagnétique qui a donc la forme d'un cylindre allongé (ou tige mince), pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le paragraphe sur les matériaux magnétiques linéaires. Au départ le courant traversant le solénoïde est nul et on le fait croître lentement ; il en est de même pour le vecteur H qui lui est proportionnel. On mesure l'aimantation J (ou le champ magnétique B qui lui est lié par  $H = \frac{B}{\mu_0} - J$ ) et l'on trace le graphe de J en fonction de H (voir figure 10 p. 45 tracée avec un logiciel rustique).

Le point essentiel en est une valeur asymptotique pour J obtenue pour de grandes valeurs de H qui est appelée aimantation de saturation, notée  $J_s$  sur la figure et  $J_{sat}$  dans la littérature. Il est intéressant de donner la valeur de H, notée  $H_0$  sur la figure pour laquelle on a  $J = \frac{J_{sat}}{2}$ .

Dans le cas du fer, à température ambiante (expérience à 300 K), on trouve expérimentalement  $J_{sat}=1,7\cdot 10^6~{\rm A\cdot m^{-1}}$  et  $H_0\sim 10^2~{\rm A\cdot m^{-1}}$ . Il faut bien remarquer que contrairement au dia- ou au para-magnétisme, pour lesquels  $J\ll H$  et donc  $B\approx \mu_0\,H$ , on a ici  $J\gg H$  et donc  $B\approx \mu_0\,J\gg \mu_0\,H$  et  $B\approx \mu_0\,J_{sat}$  pour H assez grand.

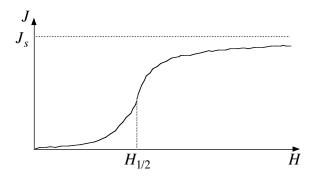


FIGURE 10 – Courbe de première aimantation.

### • Influence de la température.

Si l'on reprend l'expérience à différentes températures, on constate que l'aimantation de saturation dépend de la température. La courbe expérimentale de la figure 11 p. 45 montre qu'elle décroît lentement quand le température croît à partir du zéro absolu puis plonge brusquement pour s'annuler à une température de Curie  $T_c$ . Pour le fer, l'aimantation de saturation au zéro absolu est  $J_{sat} = 1,76 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$  et la température de Curie est de 1045 K.

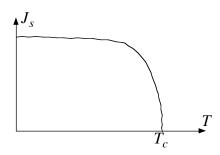


FIGURE 11 – Aimantation de saturation en fonction de la température.

Au delà de la température de Curie, le fer est paramagnétique, à ce détail près que  $\chi_m$  n'est pas inversement proportionnel à T mais à  $T-T_c$ . La transition entre ferromagnétisme et paramagnétisme au passage par la température de Curie se fait sans chaleur latente; c'est une transition de seconde espèce (voir cours de thermodynamique, chapitre E-V sur les équilibres diphasés)

#### • Courbe d'hystérésis.

Si l'on arrête une expérience de première aimantation aux valeurs  $H_0$ , assez élevée, et  $J_0$ , proche de la saturation, des vecteurs H et J et si l'on fait ensuite varier H de façon

alternative, sinusoïdale ou non, entre  $-H_0$  et  $H_0$ , on ne décrit pas la courbe de première aimantation à l'envers. Quand H décroît de la valeur  $H_0$  jusque s'annuler, J ne revient pas à une valeur nulle mais une valeur positive  $J_r$  appelée aimantation rémanente et il faut poursuivre la décroissance de H jusqu'à une valeur  $-H_c$  appelée champ coercitif pour annuler J et l'on arrive enfin, pour  $H = -H_0$ , à la valeur  $-J_0$  (pourvu que  $H_0$  soit assez grand). Inversement, quand H croît de  $-H_0$  à  $H_0$ ,  $H_0$  prend la valeur  $H_0$  et s'annule pour  $H_0$  courbe expérimentale de la figure 12 p. 46.

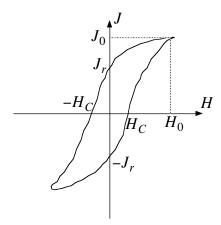


FIGURE 12 – Courbe d'hystérésis.

L'aimantation rémanente, si l'on arrête la variation de H au passage par la valeur nulle se comporte comme une aimantation spontanée et c'est grâce à ce phénomène que l'on peut construire des aimants permanents. Si l'on veut que cette aimantation ne soit pas détruite par le passage inopiné dans un champ magnétique parasite, on a intérêt, par le choix de matériau, à ce que le champ coercitif soit le plus grand possible.

Tous les phénomènes physiques où, pour une excitation alternative, la courbe de réponse est différente à l'aller et au retour sont dits phénomènes d'hystérésis ou d'hystérèse. Ils s'accompagnent toujours (voir plus loin pour le ferromagnétisme dans les paragraphes sur l'aspect énergétique, en particulier le paragraphe 6.d p. 52) d'une dissipation d'énergie proportionnelle, pour un aller-retour, à l'aire du fuseau entre la courbe aller et la courbe retour. Si cette dissipation d'énergie est gênante (transformateur), on aura intérêt, cette fois, à ce que le champ coercitif soit le plus petit possible pour que l'aire du fuseau soit minime.

Remarque 1 : Si l'on reprend une variation alternative mais avec une amplitude lentement décroissante, le fuseau se rétrécit lentement entre des points extrêmes  $\pm H_0(t)$  et  $\pm J_0(t)$ , à peu près sur la courbe de première aimantation jusqu'à arriver au point H=0 et J=0; c'est la seule façon de désaimanter un matériau ferromagnétique. Sur les antédiluviens enregistreurs audio ou vidéo à bande ferromagnétique, la bande passait sur une tête

d'effacement <sup>18</sup>, conçue sur ce principe (la décroissance d'amplitude était bêtement obtenue par le fait que la bande s'éloignait de la tête d'effacement après être passée devant), avant la tête d'enregistrement.

Remarque 2 : pour les matériaux ferromagnétiques à faible champ coercitif et pour des valeurs maximales pas trop élevées les courbes aller et retour sont presque rectilignes et presque confondues. On peut alors, en une approximation acceptable, les considérer comme des matériaux linéaires et l'on trouve alors des susceptibilités de l'ordre de  $10^4$  sans commune mesure avec les  $10^{-2}$  d'un paramagnétique solide. On l'a déjà laissé entendre : le ferromagnétisme est un phénomène monstrueux, un million de fois plus grand que le paramagnétisme ; pourtant, on a déjà vu plus haut (transition au point de Curie) et on verra plus loin (approche thermodynamique au paragraphe 6.g p. 57) que les deux phénomènes sont liés.

#### • Montage expérimental de mesure.

Une fois n'est pas coûtume, parlons un peu du montage expérimental pour réaliser les expériences dont on a rendu compte. Ce cours théorique ne se prête pas à la réalisation de travaux pratiques mais n'en croyez pas pour autant que je m'en désintéresse et je veux ici le prouver par une réflexion sur la conception d'une expérience.

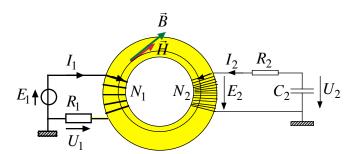


FIGURE 13 – Etude expérimentale du ferromagnétisme.

La figure 13 p. 47 montre le montage classique utilisé à cette fin. Un tore est construit dans le matériau a tester. Il est entourée d'une première bobine de  $N_1$  tours, alimentée par un générateur de tension sinusoïdal et parcourue par une intensité  $N_1$  et d'une seconde de  $N_2$  tours parcourue par une intensité  $I_2$ .

La symétrie du tore indique que les champs  $\overrightarrow{H}$  et  $\overrightarrow{B}$  sont orthoradiaux et de module ne dépendant de de la distance r au centre. Le théorème d'Ampère relatif à  $\overrightarrow{H}$  et aux courants libres, appliqué à un cercle de rayon r centré sur le centre du tore conduit à :

$$\overrightarrow{H} = \frac{N_1 I_1 + N_2 I_2}{2 \pi r} \overrightarrow{e_{\theta}}$$

<sup>18.</sup> Eraserhead en anglais, comme le premier long métrage de David Lynch.

On se placera dans des conditions, précisées plus loin où  $N_2 I_2 \ll N_1 I_1$  et où le petit rayon a (celui d'une section du tore) soit suffisamment petit devant le grand rayon R pour  $r \approx R$  dans tout le tore; dès lors :

$$\overrightarrow{H} = \frac{N_1 I_1}{2 \pi R} \overrightarrow{e_{\theta}}$$

et l'on comprend alors que la mesure de  $I_1$  donne accès à H, module de  $\overrightarrow{H}$ ; pour cela, il suffit de mesurer la différence de potentiel  $U_1$  aux bornes d'une résistance  $R_1$  connue en série avec la bobine.

Le flux magnétique qui traverse la seconde bobine de  $N_2$  spires de surface  $S = \pi a^2$  est  $\Phi = N_2 S B$  qui y induit une force électromotrice :

$$E_2 = -\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t} = -N_2 S \frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t}$$

soit en notation complexe (une étoile en exposant)

$$E_2^* = -j \omega N_2 S B^*$$

Un montage pseudo-intégrateur est formé d'une résistance  $R_2$  et d'une capacité  $C_2$  montées en pont diviseur et la différence de potentiel  $U_2$  aux bornes de la capacité (sous réserve que la résistance de la bobine soit négligeable devant  $R_2$  de sorte que la différence de potentiel aux bornes du pont diviseur puisse être confondue avec  $E_2$ ) est, en notation complexe :

$$U_2^* = \frac{\frac{1}{j C_2 \omega}}{R_2 + \frac{1}{j C_2 \omega}} E_2^*$$

Si  $R_2$  est grand devant  $\frac{1}{iC_2\omega}$ , alors :

$$U_2^* = \frac{1}{j \, R_2 \, C_2 \, \omega} \, E_2^* = \frac{1}{j \, R_2 \, C_2 \, \omega} \, (-j \, \omega \, N_2 \, S \, B^*) = -\frac{N_2 \, S \, B^*}{R_2 \, C_2}$$

soit en revenant aux notations réelles :

$$U_2 = -\frac{N_2 \, S \, B}{R_2 \, C_2}$$

La mesure de  $U_2$  donne donc accès à B.

Le montage branché, il suffit d'entrer  $U_1$  et  $U_2$  aux deux entrées d'un oscilloscope pour obtenir automatiquement la courbe d'hystérésis dans un diagramme (H,B) (comme  $B = \mu_0 (H + J)$  et que pour le ferromagnétisme  $J \gg H$ , B et en pratique proportionnel à J).

Remarque : pour que les trois conditions de validité rencontrées soient vérifiées, il suffit que  $R_2$  soit grand devant  $R_1$ ,  $\frac{1}{jC_2\omega}$  et la résistance de la bobine, ce qui n'est pas très difficile à obtenir.

#### • Indications sur les électroaimants.

Comme ces indications nécessitent la maîtrise des « relations de passage » étudiées dans le chapitre C-XIII, l'électro-aimant y sera artificiellement étudié (tout à la fin) pour alléger ce chapitre-ci déjà bien long.

## 6 Aspects énergétiques et thermodynamiques.

### 6.a Cas général.

Reprenons l'approche utilisée dans le chapitre C-VIII consacré aux équations de MAX-WELL; on y partait du fait que le champ transfère aux charges une puissance volumique  $\overrightarrow{j} \cdot \overrightarrow{E}$  et l'on en tirait les expressions d'une densité volumique d'énergie u et d'une densité de courant énergétique  $\overrightarrow{H}$  liées au champ électromagnétique. Energétiquement parlant, cela supposait que l'on répartisse l'énergie entre d'une part les charges, d'autre part le champ électromagnétique.

Nous partirons ici de la puissance volumique transférée aux seules charges libres soit  $\overrightarrow{j}_{lib} \cdot \overrightarrow{E}$ , ce qui suppose que l'on répartisse l'énergie entre d'une part les charges libres, d'autre part le reste c'est-à-dire le champ électromagnétique et les charges liées, à quoi on associera une densité volumique d'énergie  $\tilde{u}$  et d'une densité de courant énergétique  $\overrightarrow{\tilde{H}}$ .

Nous reprendrons, sans le détailler, le même schéma de raisonnement que dans ce chapitre-là, en partant cette fois des équations de MAXWELL réécrites comme au début de ce chapitre-ci, à savoir :

$$\begin{cases} \operatorname{div} \overrightarrow{B} = 0 \\ \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{E} = -\frac{\partial \overrightarrow{B}}{\partial t} \\ \operatorname{div} \overrightarrow{D} = \rho_{lib} \\ \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{H} = \overrightarrow{j}_{lib} + \frac{\partial \overrightarrow{D}}{\partial t} \end{cases}$$

dont on cherchera à déduire une relation de la forme  $\frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} + \operatorname{div} \overrightarrow{\tilde{H}} + \overrightarrow{j}_{lib} \cdot \overrightarrow{E} = 0$ .

On multiplie par  $\overrightarrow{E}$  l'équation de MAXWELL-AMPÈRE réécrite où figure  $\overrightarrow{j}_{lib},$  d'où :

$$\frac{\partial \overrightarrow{D}}{\partial t} \cdot \overrightarrow{E} + \overrightarrow{j}_{lib} \cdot \overrightarrow{E} = \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{H} \cdot \overrightarrow{E}$$

où  $\overrightarrow{D}$  est une fonction <sup>19</sup> de  $\overrightarrow{E}$ , donc le terme  $\frac{\partial \overrightarrow{D}}{\partial t} \cdot \overrightarrow{E}$  est la dérivée temporelle d'une fonction de  $\overrightarrow{E}$  dont  $\overrightarrow{E} \cdot d\overrightarrow{D}$  est la différentielle.

<sup>19.</sup> Le cas échéant, ajouter : tant que l'on reste sur une même branche de courbe d'hystérèse.

Puis à l'aide de la relation d'analyse vectorielle

$$\operatorname{div}\left(\overrightarrow{E}\wedge\overrightarrow{H}\right) = \overrightarrow{\operatorname{rot}}\,\overrightarrow{E}\cdot\overrightarrow{H} - \overrightarrow{\operatorname{rot}}\,\overrightarrow{H}\cdot\overrightarrow{E}$$

on arrive à:

$$\frac{\partial \overrightarrow{D}}{\partial t} \cdot \overrightarrow{E} + \operatorname{div}\left(\overrightarrow{E} \wedge \overrightarrow{H}\right) + \overrightarrow{j}_{lib} \cdot \overrightarrow{E} = \overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{E} \cdot \overrightarrow{H}$$

On tire enfin parti de l'équation de MAXWELL-FARADAY réécrite, d'où :

$$\frac{\partial \overrightarrow{D}}{\partial t} \cdot \overrightarrow{E} + \frac{\partial \overrightarrow{B}}{\partial t} \cdot \overrightarrow{H} + \operatorname{div}\left(\overrightarrow{E} \wedge \overrightarrow{H}\right) + \overrightarrow{j}_{lib} \cdot \overrightarrow{E} = 0$$

où  $\overrightarrow{B}$  est une fonction  $\overset{20}{}$  de  $\overrightarrow{H}$ , donc le terme  $\frac{\partial \overrightarrow{B}}{\partial t} \cdot \overrightarrow{H}$  est la dérivée temporelle d'une fonction de  $\overrightarrow{H}$  dont  $\overrightarrow{H} \cdot d\overrightarrow{B}$  est la différentielle.

Ce dernier résultat est – presque – de la forme recherchée et l'on peut identifier  $\overrightarrow{\tilde{H}}$  explicitement et  $\tilde{u}$  par sa différentielle :

$$d\tilde{u} = \overrightarrow{E} \cdot d\overrightarrow{D} + \overrightarrow{H} \cdot d\overrightarrow{B}$$

$$\overrightarrow{\tilde{H}} = \overrightarrow{E} \wedge \overrightarrow{H}$$

Remarque 1 : attention au piège, l'analogie dans  $\tilde{u}$  entre terme magnétique et électrique n'est pas celle qui vient à l'esprit (remplacer  $\overrightarrow{E}$  par  $\overrightarrow{B}$ , donc  $\overrightarrow{D}$  par  $\overrightarrow{H}$ ); cela provient de la structure des équations de MAXWELL réécrites : les rotationnels portent sur  $\overrightarrow{E}$  et  $\overrightarrow{H}$ , les divergences sur  $\overrightarrow{D}$  et  $\overrightarrow{B}$ . On retrouve ce genre de piège de-ci de-là dans ce chapitre.

Remarque 2 :  $\tilde{u}$  et  $\overrightarrow{\tilde{H}}$  sont liés (cf supra) au champ électromagnétique et aux charges liées et, rappelons-le,  $u=\frac{1}{2}\,\varepsilon_0\,\overrightarrow{E}^2+\frac{1}{2}\,\overrightarrow{\frac{B^2}{\mu_0}}$  (d'où  $\mathrm{d}u=\varepsilon_0\,\overrightarrow{E}\cdot\mathrm{d}\overrightarrow{E}+\frac{\overrightarrow{B}}{\mu_0}\cdot\mathrm{d}\overrightarrow{B}$ ) et  $\overrightarrow{H}=\frac{1}{\mu_0}\,\overrightarrow{E}\wedge\overrightarrow{B}$  au champ électromagnétique seul.

Par différence la densité volumique d'énergie (par sa différentielle) et la densité de courant énergétique des seules charges liées sont :

$$d(\tilde{u} - u) = \overrightarrow{E} \cdot d\left(\overrightarrow{D} - \varepsilon_0 \overrightarrow{E}\right) + \left(\overrightarrow{H} - \frac{\overrightarrow{B}}{\mu_0}\right) \cdot d\overrightarrow{B} = \overrightarrow{E} \cdot d\overrightarrow{P} - \overrightarrow{J} \cdot d\overrightarrow{B}$$

$$\overrightarrow{\tilde{H}} - \overrightarrow{H} = \overrightarrow{E} \wedge \left(\overrightarrow{H} - \frac{\overrightarrow{B}}{\mu_0}\right) = -\overrightarrow{E} \wedge \overrightarrow{J}$$

Le second résultat est de peu d'intérêt mais les deux termes du premier essentiels dès que l'on veut passer à la thermodynamique, on verra cela un peu plus loin.

Notez que l'on retrouve les pièges de la première remarque avec un second, celui du signe du terme magnétique.

<sup>20.</sup> Même remarque.

## 6.b Applications aux matériaux linéaires isotropes.

Pour un milieu diélectrique linéaire pour lequel  $\overrightarrow{D} = \varepsilon_0 \, \varepsilon_r \, \overrightarrow{E}$ , la partie électrique de la différentielle de la densité volumique s'intégre, en effet on a alors :

$$d\tilde{u}_e = \overrightarrow{E} \cdot d\overrightarrow{D} = \varepsilon_0 \,\varepsilon_r \,\overrightarrow{E} \cdot d\overrightarrow{E} = d\left(\frac{1}{2} \,\varepsilon_0 \,\varepsilon_r \,\overrightarrow{E}^2\right)$$

d'où  $\tilde{u}_e = \frac{1}{2} \, \varepsilon_0 \, \varepsilon_r \, \overrightarrow{E}^2$  qu'on répartit en  $u_e = \frac{1}{2} \, \varepsilon_0 \, \overrightarrow{E}^2$  pour le champ, classiquement, et par différence  $\tilde{u}_e - u_e = \frac{1}{2} \, \varepsilon_0 \, (\varepsilon_r - 1) \, \overrightarrow{E}^2 = \frac{1}{2} \, \varepsilon_0 \, \chi_e \, \overrightarrow{E}^2$  pour les charges liées.

Pour un milieu magnétique linéaire pour lequel  $\overrightarrow{H} = \frac{\overrightarrow{B}}{\mu_0 \, \mu_r}$ , la partie magnétique de la différentielle de la densité volumique s'intégre, en effet on a alors :

$$d\tilde{u}_m = \overrightarrow{H} \cdot d\overrightarrow{B} = \frac{1}{\mu_0 \, \mu_r} \, \overrightarrow{B} \cdot d\overrightarrow{B} = d \left( \frac{1}{2} \, \frac{\overrightarrow{B}^2}{\mu_0 \, \mu_r} \right)$$

d'où  $\tilde{u}_m = \frac{1}{2} \frac{\overrightarrow{B}^2}{\mu_0 \, \mu_r}$  qu'on répartit en  $u_m = \frac{1}{2} \frac{\overrightarrow{B}^2}{\mu_0}$  pour le champ, classiquement, et par différence :

$$\tilde{u}_m - u_m = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\mu_r} - 1 \right) \frac{\overrightarrow{B}^2}{\mu_0} = \frac{1}{2} \frac{\mu_r - 1}{\mu_r} \frac{\overrightarrow{B}^2}{\mu_0} \approx \frac{1}{2} \chi_m \frac{\overrightarrow{B}^2}{\mu_0}$$

pour les courants liées (car  $|\chi_m| \ll 1$  et  $\mu_r = 1 + \chi_m \approx 1$ ).

### 6.c Applications aux matériaux linéaires non isotropes.

La relation linéaire entre  $\overrightarrow{D}$  et  $\overrightarrow{E}$  (ou  $\overrightarrow{H}$  et  $\overrightarrow{B}$ ) est cette fois matricielle, soit en notant les trois composantes sur Ox, Oy et Oz respectivement par des indices 1, 2 et 3 et en travaillant avec la matrice inverse car elle simplifie le raisonnement ultérieur

$$\forall i \in \{1, 2, 3\}$$
  $E_i = \sum_{j \in \{1, 2, 3\}} \lambda_{ij} D_j$ 

où l'on ne cherche pas à expliciter les  $\lambda_{ij}$  (l'important c'est qu'ils existent). On en déduit immédiatement que  $\lambda_{ij} = \frac{\partial E_i}{\partial D_i}$ .

De la relation  $\mathrm{d} \tilde{u}_e = \overrightarrow{E} \cdot \mathrm{d} \overrightarrow{D} = \sum_{i \in \{1,2,3\}} E_i \, \mathrm{d} D_i$ , on déduit que  $E_i = \frac{\partial \tilde{u}_e}{\partial D_i}$ , d'où :

$$\lambda_{ij} = \frac{\partial E_i}{\partial D_j} = \frac{\partial^2 \tilde{u}_e}{\partial D_j \partial D_i}$$

et le théorème de SCHWARTZ qui affirme la commutativité des dérivées partielles assure donc que la matrice, ainsi que son inverse, est symétrique.

Un raisonnement analogue assure la symétrie de la matrice liant  $\overrightarrow{H}$  et  $\overrightarrow{B}$ .

### 6.d Thermodynamique des milieux diélectriques et magnétiques.

Les variations d'énergie volumique exposées ci-dessus, doivent être considérés comme des apports énergétiques qui se manifestent de façon macroscopique et donc être considérés comme des échanges de travail.

Pour une phase condensée, quasiment incompressible (les forces de pression ne travaillent donc pas), en choisissant un système de volume unité, on déduit de la fin du paragraphe 6.a commençant p. 49 que l'on peut écrire :

$$dU = \delta Q + E dP - J dB$$

où l'on a fait abstraction du caractère vectoriel des champs. En général les milieux étudiés sont isotropes, d'où le parallélisme entre  $\overrightarrow{E}$  et  $\overrightarrow{P}$  d'une part,  $\overrightarrow{B}$  et  $\overrightarrow{J}$  d'autre part, ce qui justifie que les produits scalaires ont en pratique des produits de normes. Si ce n'est pas le cas, il suffira d'ajouter les flèches sur les vecteurs.

Expérimentalement, on n'observe pas d'irréversibilité dans une transformation élémentaire (hors irréversibilité thermique); c'est dû au fait que l'interaction se fait directement au cœur des molécules. On a noté dans le chapitre E-X sur les phénomènes diffusifs que ce sont eux les sources d'irréversibilité et ils sont ici hors de cause. Dès lors, on aura  $\delta Q = T\,\mathrm{d}S$  et donc :

$$dU = T dS + E dP - J dB$$

Dans la pratique, les phénomènes diélectriques masquent le plus souvent les phénomènes magnétiques, sauf dans le cas exceptionnel du ferromagnétisme qui masque, a contrario, les effets diélectriques. En général on pourra donc écrire  $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S + E\,\mathrm{d}P$  et pour le ferromagnétisme  $\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - J\,\mathrm{d}B$ .

Dans le cas diélectrique, on pourra introduire l'énergie libre  $F=U-T\,S$ , une enthalpie généralisée  $H=U-E\,P$  et une enthalpie libre généralisée  $G=H-T\,S$ , de différentielles :

$$dF = -S dT + E dP$$

$$dH = T dS - P dE$$

$$dG = -S dT - P dE$$

et l'on jouera avec tout cela de façon classique. A remarquer qu'il est expérimentalement facile d'imposer la valeur de E en remplissant un condensateur plan de diélectrique (cf supra) et en imposant la différence de potentiel. Les fonctions H et surtout G seront donc les plus intéressantes.

Dans le cas ferromagnétique, mais aussi les matériaux magnétiques en l'absence de champ électrique, on pourra introduire l'énergie libre F = U - TS, une enthalpie généralisée  $\mathcal{H} = U + JB$  (attention à prendre deux notations distinctes pour le champ H et la fonction d'état  $\mathcal{H}$ !) et une enthalpie libre généralisée  $G = \mathcal{H} - TS$ , de différentielles :

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - J\,\mathrm{d}B$$

$$d\mathcal{H} = T dS + B dJ$$
$$dG = -S dT + B dJ$$

et l'on jouera avec tout cela de façon classique. A remarquer qu'il est expérimentalement facile d'imposer la valeur de H par l'intermédiaire des courants libres, et non celle de B qui ne figure pas explicitement dans ces relations, on verra plus loin comment gérer cela.

Une remarque importante pour le ferromagnétisme (traité ci-après) et la ferroélectricité (aux soins du lecteur) : si l'on parcourt, à température constante, une fois un cycle d'hystérésis, l'état final est identique à l'état initial et la variation des fonctions d'état donc nulle, d'où :

$$0 = \oint dU = \oint \delta Q - \oint J \, dB$$

d'où:

$$Q = \oint \delta Q = \oint J \, \mathrm{d}B = \mathcal{A}$$

où l'on utilise le fait que  $\oint J \, \mathrm{d}B$  est l'aire algébrique  $\mathcal{A}$ , dans le diagramme en coordonnées (B,J) entre la courbe aller et la courbe retour, positive si elle est parcourue dans le sens horaire, négatif dans le sens trigonométrique.

Remarque : grâce à  $H = \frac{B}{\mu_0} - J$  ou  $B = \mu_0 (H + J)$ , on a, en se souvenant de ce qu'est un cycle :

$$\oint J \, dB = \mu_0 \oint J \, dH + \mu_0 \oint J \, dJ = \mu_0 \oint J \, dH + \mu_0 \left[ \frac{J^2}{2} \right]_{\text{départ}}^{\text{arrivée}} = \mu_0 \oint J \, dH$$

où l'on fait apparaître la courbe expérimentale donnée plus haut en coordonnées (H, J) et algébriquement négative : il y a dissipation thermique et à chaque cycle, le matériau évacue, par unité de volume, une chaleur donnée, ce que l'on a du reste évoqué plus haut.

Dans le cas d'un gaz, on ne peut plus oublier le travail des forces de pression, ni prendre comme système un volume unité car un tel volume contient un nombre de molécules variables; on passe donc des valeurs volumiques aux valeurs globales en multipliant par le volume V et l'on devra écrire, pour un diélectrique (le cas magnétique se traite de même) :

$$dU = T dS - p dV + V E dP$$

ce qui compliquera légèrement la gestion des enthalpies généralisées (ne serait que pour les baptiser!), par exemple :

$$d(U - V E P) = T dS - (p + E P) dV - V P dE$$

Avec tout cela, on peut faire tant de choses qu'il est impossible d'être exhaustif; aussi nous contenterons-nous de donner quelques exemples significatifs dans les paragraphes suivants.

#### 6.e Electrostriction.

Considérons un liquide diélectrique. On a, en revenant aux formulations brutes du premier et du second principe :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + E dP \leqslant T_{ext} dS + E dP$$

d'où (la relation suivante définit  $G^*$ ):

$$dG^* = d(U - T_{ext} S - E P) \le -P dE$$

d'où l'on déduit qu'à température extérieure et champ donné,  $G^*$  ne peut que diminuer et donc que l'équilibre est obtenu pour  $G^*$  minimum; on a repris ici le raisonnement type du chapitre E-V sur les potentiels thermodynamiques. Comme dans ce même chapitre, si l'état initial et l'état final sont en équilibre thermique interne et en équilibre avec l'extérieur, ce qui est vrai pour le potentiel thermodynamique  $G^*$  le sera pour la fonction d'état G en ce qui concerne l'équilibre.

Dans le cas linéaire, on a  $P = \varepsilon_0 \chi_e E$  et donc :

$$dG = -S dT - P dE = -S dT - \varepsilon_0 \chi_e E dE$$

donc  $\frac{\partial G}{\partial E}|_T = -\varepsilon_0 \chi_e E$  et en intégrant à température constante de sorte que  $\chi_e$ , qui peut en dépendre, soit constant :

$$G_v(T, E) = G_v(T, 0) - \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi_e E^2$$

où l'on a ajouté l'indice « v » rappelle qu'il s'agit d'une grandeur volumique.

On peut mettre en évidence ce résultat par l'expérience décrite par la figure 14 p. 55 : un tube en U, de section droite d'aire  $\Sigma$ , contient un liquide diélectrique linéaire de masse volumique  $\mu$ ; l'une des branches est insérée entre les armatures d'un condensateur plan. Quand on établit un champ E entre les armatures, on constate que le liquide est aspiré du côté de condensateur et s'élève d'une hauteur z.

Par rapport au niveau z=0, le volume aspiré est  $\Sigma z$  et l'enthalpie libre semble être :

$$G(T, E, z) = G(T, E, 0) + \Sigma z G_v(T, E) = \dots = G(T, 0, 0) - \frac{1}{2} \Sigma z \varepsilon_0 \chi_e E^2$$

C'est oublier qu'ici, il faut tenir compte des énergies potentielles de pesanteur, ordinairement constantes. Formellement passer de 0 à z revient à déplacer une masse  $m = \mu \Sigma z$  d'une position où son centre de gravité (au milieu de la masse) est à l'altitude  $-\frac{z}{2}$  (masse qui était au-dessous du niveau zéro dans la branche droite) à une autre position où cette altitude est  $\frac{z}{2}$  (masse qui est au-dessus du niveau zéro dans la branche gauche), d'ou un surcroît d'énergie :

$$\Delta E = m g \left[ \frac{z}{2} - \left( -\frac{z}{2} \right) \right] = \mu g \Sigma z^2$$

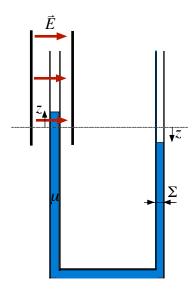


FIGURE 14 – Aspiration d'un diélectrique dans un condensateur.

et compte tenu de ce correctif, on a :

$$G(T, E, z) = G(T, 0, 0) - \frac{1}{2} \Sigma z \varepsilon_0 \chi_e E^2 + \mu g \Sigma z^2$$

Reste à exprimer qu'à l'équilibre, à E et T donnés, G est minimum, ce qui conduit successivement à :

$$0 = \frac{\partial G}{\partial z} = -\frac{1}{2} \Sigma \,\varepsilon_0 \,\chi_e \,E^2 + 2 \,\mu \,g \,\Sigma \,z$$
$$z = \frac{\varepsilon_0 \,\chi_e \,E^2}{4 \,\mu \,g}$$

ce qui traduit bien une aspiration.

Avec  $\varepsilon_0 \sim 10^{-11}$  SI,  $g \sim 10~{\rm m\cdot s^{-2}}$  et dans le cas de l'eau  $\chi_e \sim 10^2$  (sans unité),  $\mu=10^3~{\rm kg\cdot m^{-3}}$ , il faut un champ de l'ordre de  $10^5~{\rm V\cdot m^{-1}}$  (c'est élevé mais tout à fait accessible, par exemple 1 kV pour une distance de 1 cm entre armatures) pour obtenir une aspiration de l'ordre du millimètre. C'est à la limite du décelable avec un liquide fortement polaire; avec les liquides non polaires ou magnétiques, les susceptibilités sont beaucoup plus faibles et l'effet indécelable.

### 6.f Désaimantation adiabatique.

Considérons un matériau paramagnétique solide, on a vu plus haut que pour un système de volume unité que la différentielle de l'énergie libre est :

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - J\,\mathrm{d}B$$

où 
$$J = \chi_m H$$

Puisque  $H=\frac{B}{\mu_0}-J$ , soit encore  $B=\mu_0\left(H+J\right)\approx\mu_0H$  car  $\chi_m\ll 1$ , on a donc  $H\approx\frac{B}{\mu_0}$  et  $J=\chi_m\frac{B}{\mu_0}$ . De plus pour un paramagnétique,  $\chi_m$  est inversement proportionnel à la température, ce que l'on notera ici, pour alléger l'écriture,  $\chi_m=\frac{\mu_0\,\kappa}{T}$  d'où  $J=\frac{\kappa\,B}{T}$  et l'on peut finalement écrire :

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - \frac{\kappa\,B}{T}\,\mathrm{d}B$$

On en déduit que  $\left.\frac{\partial F}{\partial T}\right|_B = -S$  et  $\left.\frac{\partial F}{\partial B}\right|_T = -\frac{\kappa\,B}{T}$  et le théorème de SCHWARTZ sur la commutativité des dérivées partielles conduit successivement, avec un changement de signe global au moment opportun à :

$$\begin{split} \frac{\partial^2 F}{\partial B \partial T} &= \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial B} \\ \frac{\partial}{\partial B} \bigg|_T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \bigg|_B \right) &= \frac{\partial}{\partial T} \bigg|_B \left( \frac{\partial F}{\partial B} \bigg|_T \right) \\ \frac{\partial S}{\partial B} \bigg|_T &= \frac{\partial}{\partial T} \bigg|_B \left( \frac{\kappa B}{T} \right) = -\frac{\kappa B}{T^2} \end{split}$$

Par intégration sur B à température constante, on en déduit :

$$S(T,B) = S(T,0) - \frac{\kappa B^2}{2T^2}$$

où S(T,0) est l'énergie classique d'un solide; on prendra le modèle classique à capacité thermique constante que conduit à  $S(T,0) = C_v \ln T$ , d'où :

$$S(T,B) = C_v \ln T - \frac{\kappa B^2}{2T^2}$$

Dans une désaimantation isentropique (en pratique, on supprime le champ excitateur très rapidement de sorte que les échanges thermiques soient bloqués, les échanges énergétiques entre champ et aimantation sont, on l'a vu plus haut, réversibles par nature) entre un état initial connu de température  $T_0$  avec un champ  $B_0$  et un état final de température inconnue  $T_1$  avec un champ  $B_1 \approx 0$  (c'est-à-dire  $B_1 \ll B_0$ ), on a  $S(T_0, B_0) = S(T_1, B_1)$ , soit successivement :

$$C_v \ln T_0 - \frac{\kappa B_0^2}{2T_0^2} = C_v \ln T_1 - \frac{\kappa B_1^2}{2T_1^2} \approx C_v \ln T_1$$

$$T_1 = T_0 \exp\left(-\frac{\kappa B_0^2}{2C_v T_0^2}\right)$$

ce qui traduit un refroidissement.

A  $B_0$  donné, si  $T_0$  est assez élevé, l'exponentielle reste proche de l'unité et le refroidissement est minime. Expérimentalement et aussi numériquement à partir de l'ordre de grandeur connu des différents paramètres, « assez élevé », c'est à partir de cent kelvins.

Pour réaliser un refroidissement efficace, on place une tige mince paramagnétique dans un récipient empli d'hydrogène liquide (20 K) lui même placé dans un champ intense, disons 5 teslas. Quand l'équilibre thermique est atteint, on coupe l'alimentation du solénoïde qui crée le champ et l'on revient à la valeur du champ terrestre, en gros 50 microteslas. A ces basses températures  $C_v \ln T \ll \frac{\kappa B^2}{2T^2}$  et  $S(T,B) \approx \frac{\kappa B^2}{2T^2}$ , une transformation adiabatique est donc telle que  $\frac{\kappa B^2}{2T^2} = Cte$  soit  $\frac{B}{T} = Cte$ . La température finale atteinte est donc :

$$T_1 = T_0 \frac{B_1}{B_0} = 20 \frac{50 \cdot 10^{-6}}{5} = 2 \cdot 10^{-4} = 0, 2 \text{ mK} = 200 \ \mu\text{K}$$

En fait à ces basses températures,  $\chi_m$ , inversement proportionnel à la température, n'est plus négligeable devant l'unité et il faut « fignoler » le calcul; comme ça ne change que peu les choses, on se permet d'en rester là; la direction est donnée.

Remarque : avant de couper le champ magnétique, il faut enlever l'hydrogène liquide, sinon il réchauffera le paramagnétique.

### 6.g Modèle de ferromagnétisme.

#### • Le modèle.

On étudie ici un modèle simple et classique, celui d'ISING dans sa version non quantique, qui explique, au moins qualitativement, presque tous les aspects du ferromagnétisme.

On considère un cristal unidirectionnel formé de N atomes équidistants. Chacun d'entre eux a un moment dipolaire magnétique m qui ne peut prendre que deux valeurs  $m=\mu$  et  $m=-\mu$ . On appelle  $N_+$  le nombre d'atomes pour lesquels  $m=\mu$  et  $N_-$  ceux pour lesquels  $m=-\mu$ . On note enfin  $N_+=N\,\frac{1+x}{2}$  et  $N_-=N\,\frac{1-x}{2}$  avec  $x\in[-1,1]$ .

Le moment dipolaire magnétique total se calcule ainsi : il y a  $N_+$  atomes de moment  $\mu$  et  $N_-$  de moment  $-\mu$ ; le total est donc :

$$M = N_{+} \mu + N_{-} (-\mu) = (N_{+} - N_{-}) \mu = N \left( \frac{1+x}{2} - \frac{1-x}{2} \right) \mu = N x \mu$$

En se rappelant que l'énergie d'un dipôle dans le champ magnétique B est  $E=-m\,B$ , l'énergie totale  $U_1$  d'interaction avec le champ se calcule ainsi : il y a  $N_+$  atomes de moment  $\mu$ , donc d'énergie  $-\mu\,B$  et  $N_-$  de moment  $-\mu$ , donc d'énergie  $\mu\,B$ ; le total est :

$$U_1 = N_+ (-\mu B) + N_- \mu B = -(N_+ - N_-) \mu B = -N \left(\frac{1+x}{2} - \frac{1-x}{2}\right) \mu B = -N x \mu B$$

Modélisons ainsi l'énergie d'interaction dipôle-dipôle entre un atome de son voisin de droite : elle vaut -e s'ils ont le même moment et e sinon. On admet aussi, faute de mieux, que la probabilité que le moment du voisin de droite soit  $\mu$  est  $N_+/N$  et que la probabilité qu'il soit  $-\mu$  est  $N_-/N$ . Considérons les  $N-1\approx N$  couples entre un atome et son voisin de droite.

- Il y en a  $N_+$  pour qui l'atome de gauche a un moment  $\mu$ , parmi ceux-là la proportion de ceux pour qui l'atome de droite a un moment  $\mu$  est  $p_+ = N_+/N$ , il y en a donc  $N_+$   $p_+ = N_+^2/N$  avec une énergie -e,
- de même, il y a  $N_+$   $p_- = N_+$   $N_-/N$  couples avec  $\mu$  à gauche et  $-\mu$  à droite d'énergie e,
- et  $N_- p_+ = N_- N_+ / N$  couples avec  $-\mu$  à gauche et  $\mu$  à droite d'énergie e,
- et enfin  $N_- p_- = N_-^2/N$  couples avec  $-\mu$  à gauche et  $-\mu$  à droite d'énergie -e L'énergie totale est donc :

$$U_2 = \frac{N_+^2}{N} (-e) + \frac{2N_+ N_-}{N} e + \frac{N_-^2}{N} (-e) = -\frac{e}{N} (N_+ - N_-)^2 = \cdots$$
$$\cdots = -\frac{e}{N} N^2 \left( \frac{1+x}{2} - \frac{1-x}{2} \right)^2 = -N x^2 e$$

Calculons enfin l'entropie de façon statistique par  $S=k_B\ln(\Omega)$  où  $\Omega$  est le nombre de façons de répartir N+ atomes d'orientation  $m=\mu$  parmi N atomes et en utilisant la formule de STIRLING :  $\ln(n!)\approx n\,\ln(n)-n$ ; on a  $\Omega=C_N^{N+}=\frac{N!}{N_\perp!\,N_-!}$  d'où :

$$\ln\Omega = \ln(N!) - \ln(N_+!) - \ln(N_-!) \approx N \, \ln(N) - N - N_+ \, \ln(N_+) + N_+ - N_- \, \ln(N_-) + N_- \, \ln(N_$$

or 
$$N = N_+ + N_-$$
, donc

$$\ln \Omega \approx N \ln(N) - N_{+} \ln(N_{+}) - N_{-} \ln(N_{-}) =$$

$$= N \ln(N) - N_{+} \ln\left(N \frac{1+x}{2}\right) - N_{-} \ln\left(N \frac{1+x}{2}\right) =$$

$$= N \ln(N) - N_{+} \ln(N) - N_{+} \ln\left(\frac{1+x}{2}\right) - N_{-} \ln(N) - N_{-} \ln\left(\frac{1+x}{2}\right) =$$

$$= (N - N_{+} - N_{-}) \ln(N) - N_{+} \ln\left(\frac{1+x}{2}\right) - N_{-} \ln\left(\frac{1+x}{2}\right)$$

or  $N = N_+ + N_-$ , donc

$$\ln\Omega\approx -N_{+}\,\ln\left(\frac{1+x}{2}\right)-N_{-}\,\ln\left(\frac{1+x}{2}\right)=-N\left\lceil\frac{1+x}{2}\,\ln\left(\frac{1+x}{2}\right)+\frac{1-x}{2}\,\ln\left(\frac{1-x}{2}\right)\right\rceil$$

On en déduit l'expression de l'énergie libre :

$$F = U - T S = U_1 + U_2 - k_B T \ln \Omega =$$

$$= N \left\{ -x \mu B - x^2 e + k_B T \left[ \frac{1+x}{2} \ln \left( \frac{1+x}{2} \right) + \frac{1-x}{2} \ln \left( \frac{1-x}{2} \right) \right] \right\}$$

### • Etude à champ nul. Aimantation spontanée. Température de Curie.

Le modèle sous-entend qu'il s'agit d'un solide; on travaille donc à volume constant. A température donnée, les minimums de l'énergie libre sont des états d'équilibre. Si l'on trace les courbes F(x) pour T fixé, on obtient pour une température assez élevée la courbe de la figure 15 p. 59. Le minimum est obtenu pour x=0, ce qui correspond à un moment dipolaire  $M=x\,N\,\mu$  nul, ce que des considérations de symétrie prévoyaient.

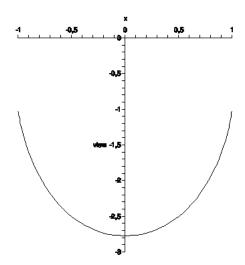


FIGURE 15 – Graphe à champ nul et haute température.

Par contre, à une température suffisamment basse, on obtient la courbe de la figure 16 p. 60. La symétrie est conservée mais de façon subtile : il y a deux minimums symétriques et le système se retrouve de façon aléatoire dans l'un ou l'autre de ces états avec un moment magnétique non nul en l'absence de champ magnétique; on dit avoir affaire à une aimantation spontanée.

Remarque: On a en fait tracé le graphe de la fonction adimensionnée F/N e en fonction de x pour une valeur constante du paramètre adimensionné  $\Theta = k_B T/2$  e. La première courbe correspond à  $\Theta = 2$  et la seconde à  $\Theta = 0, 8$ . On comprendra plus loin que l'on a  $\Theta = T/T_C$ .

Reste à fixer la valeur de la charnière entre ces deux comportements. Rechercher les minimums revient à résoudre  $\frac{\partial F}{\partial x} = 0$ , or, en divisant par N, constant, pour alléger l'écriture,

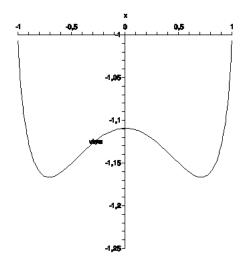


FIGURE 16 – Graphe à champ nul et basse température.

et avec B = 0:

$$\begin{split} \frac{\partial (F/N)}{\partial x} &= -2\,e\,x + k_B\,T\,\left[\frac{1}{2}\,\ln\left(\frac{1+x}{2}\right) + \frac{1+x}{2}\,\frac{\frac{1}{2}}{\frac{1+x}{2}} - \frac{1}{2}\,\ln\left(\frac{1-x}{2}\right) + \frac{1-x}{2}\,\frac{-\frac{1}{2}}{\frac{1-x}{2}}\right] = \\ &= -2\,e\,x + k_B\,T\,\left[\frac{1}{2}\,\ln\left(\frac{1+x}{2}\right) + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\,\ln\left(\frac{1-x}{2}\right) - \frac{1}{2}\right] = \\ &= -2\,e\,x + \frac{k_B\,T}{2}\,\left[\ln\left(\frac{1+x}{2}\right) - \ln\left(\frac{1-x}{2}\right)\right] = -2\,e\,x + \frac{k_B\,T}{2}\,\ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right) = \\ &= -2\,e\,x + k_B\,T\,\ln\left(\sqrt{\frac{1+x}{1-x}}\right) = -2\,e\,x + k_B\,T\,\operatorname{argth}(x) \end{split}$$

où l'on reconnaît à la fin l'expression équivalente de  $\operatorname{argth}(x)$ , bien que non nécessaire, simplifie la suite des calculs.

On ne peut pas résoudre algébriquement l'équation  $\frac{\partial F}{\partial x} = 0$ , on cherchera donc graphiquement l'intersection des deux courbes d'équations respectives  $y = k_B T$  argth(x) et y = 2 e x.

Avec les mêmes variables réduites, on a respectivement dans les deux cas précédents les figures 17 p. 61. Celle de gauche n'a qu'une solution x=0 et la position relative des deux courbes donne le signe de  $\frac{\partial F}{\partial x}$  donc le sens de variation de F, compatible avec la figure 15 p. 59 et celle de droite présente en outre deux solutions symétriques, là encore avec compatibilité avec la figure 16 page 60.

Ce qui fait la différence de comportement, c'est visiblement la position relative des

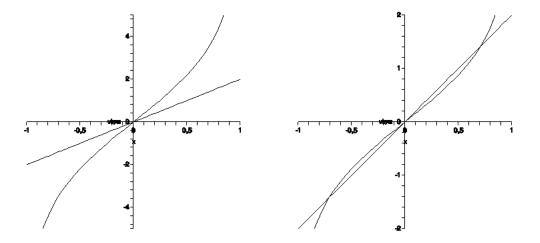


Figure 17 – Graphe à champ nul et basse température.

pentes en x=0 des deux courbes. La température critique, dite température de Curie  $T_C$  correspond à l'égalité de ces pentes, soit :

$$\left. \frac{\partial (2 e x)}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial (k_B T_C \text{ argth } x)}{\partial x} \right|_{x=0}$$
 soit  $2 e = k_B T_C$  d'où  $T_c = \frac{2 e}{k_B}$ 

### • Etude à champ non nul au dessus de la température de Curie.

Comparons les expressions de l'énergie libre F pour une même valeur de  $T > T_c$  et x, d'une part avec B = 0, d'autre part avec B > 0:

$$F(x, T, B) - F(x, T, 0) = -N x \mu B$$

Donc en passant de B=0 à B>0, F décroît pour x>0 et croît pour x>0, le graphe se déforme en ce sens et il est aisé d'en déduire que le minimum se décale vers les x>0, ce que confirme la figure 18 p. 62 comparée à la figure 15 p. 59.

Pour tracer la courbe, on a introduit (cf supra) le paramètre adimensionné  $\beta = \mu B/e$ ; on a choisi  $\Theta = 2$  et  $\beta = 0, 5$ .

La valeur de x donc de  $M=N\,x\,\mu$  au minimum de F donc à l'équilibre thermodynamique est solution de

$$0 = \frac{\partial F/N}{\partial x} = -2 e x - \mu B + k_B T \operatorname{argth}(x)$$

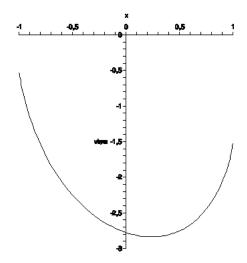


Figure 18 – Graphe à champ non nul et haute température.

où pour le calcul de la dérivée, on n'a fait qu'ajouter à un résultat précédent la dérivée du terme en B.

Si B est assez petit, la valeur de x l'est aussi et l'on peut se contenter de remplacer  $\operatorname{argth}(x)$  par son développement limité à l'ordre 2 (confondu avec celui d'ordre 1 par parité) autour de x=0 soit  $\operatorname{argth}(x)\approx x$ . D'où :

$$0\approx -2\,e\,x - \mu\,B + k_B\,T\,x$$
 
$$x\approx \frac{\mu\,B}{k_B\,T - 2\,e} = \frac{\frac{\mu\,B}{k_B}}{T - \frac{2\,e}{k_B}} = \frac{\frac{\mu\,B}{k_B}}{T - T_C}$$
 d'où 
$$M = N\,x\,\mu = \frac{A}{T - T_C} \qquad \text{avec} \qquad A = \frac{N\,\mu^2\,B}{k_B}$$

On retrouve un comportement proche de corps «paramagnétiques» pour lesquels M = A/T (ici M fait fonction d'aimantation J) à ceci près que T est remplacé par  $T - T_c$ , ce qui confirme l'un des résultats expérimentaux exposés plus haut.

### • Etude à champ non nul au dessous de la température de Curie.

Comme dans le cas précédent, par rapport au graphe pour B=0, et avec B>0 la courbe descend côté x>0 et monte côté x<0. Avec un champ assez faible, le phénomène n'est pas trop marqué, il subsiste un minimum pour x<0 qui est alors un état métastable par rapport au minimum côté x>0 qui est le seul état stable. Voir figure 19 p. 63.

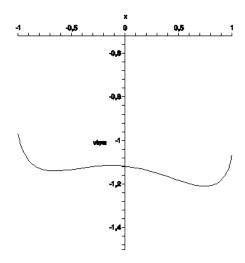


FIGURE 19 – Graphe à faible champ non nul et basse température.

Par contre, avec un champ plus intense, le minimum côté x < 0 disparaît (voir figure 20 p. 63). Si l'on fait croître B à partir de 0 lorsque le système est à l'équilibre avec un moment M négatif, correspondant au minimum côté x < 0, le système suit la montée de ce minimum jusqu'au moment où ce minimum cesse d'en être un ; alors le système bascule vers l'autre minimum : le moment s'oriente alors seulement dans le sens du champ.

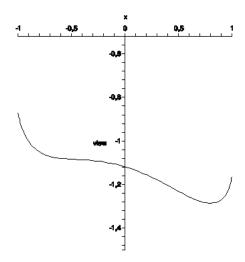


FIGURE 20 – Graphe à fort champ non nul et basse température.

Toujours pour  $T < T_C$ , étudions le comportement du cristal soumis à un champ variant

de façon sinusoïdale dans le temps avec une amplitude assez grande.

On va raisonner cette fois sur l'existence de solutions à l'équation

$$0 = \frac{\partial F/N}{\partial x} = -2 e x - \mu B + k_B T \operatorname{argth}(x)$$

A cette fin on a superposé le graphe de  $k_B T$  argth(x) aux graphes de  $2 e x + \mu B$  pour différentes valeurs de B (voir figure 21 p. 64, bricolée-maison).

Supposons que l'on parte d'un champ B nul (droite AOE) avec le système à l'équilibre côté négatif (point A). Quand le champ B croît, la droite s'élève et son intersection avec le graphe de  $k_B T$  argth(x) glisse progressivement le long de cette courbe jusqu'au point B. Si le champ augmente encore, cette solution négative cesse d'exister et la solution bascule côté positif vers la seule solution qui reste (point C) qui suit la courbe jusqu'au point D obtenu quand le champ est maximal. Dans le champ décroît, lorsqu'on repasse au point C, le système reste par continuité côté positif et décrit la portion de courbe DCEF, puis la solution positive cesse d'exister et le système bascule côté négatif vers le point C0 puis le point C1 quand le champ est minimal. Il s'établit alors un cycle ou l'aller est C2 C3 C4 et le retour est C5 C6 genre de cycle où l'aller et le retour diffèrent est le phénomène d'hystéresis mis en évidence par l'expérience. Dans la réalité toutefois, les sauts des points C5 et C6 et C7 è C8 C9 or existent pas; le modèle est trop simpliste.

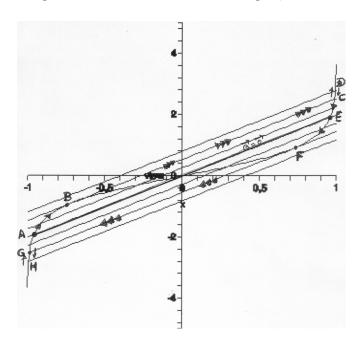


FIGURE 21 – Phénomène d'hystéresis.

### • Remarques.

Ce modèle ne permet pas de prédire correctement la courbe de première aimantation.

Les moments dipolaires magnétiques des atomes sont connus, la distance interatomique aussi et les formules classiques d'interaction dipôle-dipôle donnent donc l'ordre de grandeur de l'énergie e du modèle et d'en déduire la température de Curie; on trouve des valeurs environ mille fois plus petites que les valeurs expérimentales. L'explication réside dans le fait que chaque orbitale atomique a en même un moment dipolaire magnétique et un moment dipolaire électrique; si une interaction électrique modifie l'orientation de l'orbitale, elle modifie celle du moment dipolaire magnétique. Paradoxalement donc, c'est une interaction électrique qui justifie le ferromagnétisme.

Le lecteur curieux pourra poursuivre en se documentant sur les domaines de Weiss et les parois de Bloch pour le ferromagnétisme ainsi que sur l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme. Donnons quand même l'essentiel pour le premier point.

Dans les grandes lignes, dans un matériau ferromagnétique, en champ nul, les atomes s'organisent en vastes domaines dont la taille est de l'ordre de 10 à 100 micromètres où les dipôles sont tous orientés dans le même sens, mais ce sens varie d'un domaine à l'autre. Lorsqu'on fait croître le champ, les domaines où l'orientation des dipôles est dans le même sens que le champ grossissent au détriment de ceux où l'orientation des dipôles est dans le sens contraire; cette croissance se fait par déplacement des parois des domaines.

Les parois ne sont pas des surfaces de discontinuité, elles ont un épaisseur de l'ordre de 0,1 micromètres (un millier de couches atomiques) où l'orientation des dipôles varie continûment de celle du premier domaine à celle du second. Le déplacement d'une paroi est alors aisé, chaque couche prend l'orientation de la suivante, la première se fond dans le premier domaine et la paroi absorbe la première couche du second qui change légèrement d'orientation. Dans une étape de ce mécanisme, tout se passe alors comme si la paroi s'était déplacée d'une distance interatomique.

#### • Approximation polynomiale de l'enthalpie libre généralisée et de l'entropie.

On rappelle que M joue ici le rôle de l'aimantation J; l'enthalpie libre est donc :

$$G = U - TS + MB = F + MB$$

Or ce qui précède montre que  $U_1 = -M B$  d'où

$$G = F - U_1 = U_2 - TS = N \left\{ -x^2 e + k_B T \left[ \frac{1+x}{2} \ln \left( \frac{1+x}{2} \right) + \frac{1-x}{2} \ln \left( \frac{1-x}{2} \right) \right] \right\}$$

G peut être remplacée par son développement limité à l'ordre 5 (qui s'identifie avec celui à l'ordre 4, vu la parité) en x=0 sans beaucoup d'erreur (plus loin est poussé le développement limité, meilleure est l'approximation). Pour éviter un calcul sans grand intérêt

physique, faisons confiance à un logiciel de calcul formel :

$$G = N \left\{ -x^2 e + k_B T \left[ -\ln(2) + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{12} \right] \right\}$$

soit encore en introduisant  $T_c = 2 e/k_B$ 

$$G = N k_B \left\{ -\frac{x^2 T_c}{2} + T \left[ -\ln(2) + \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{12} \right] \right\}$$

$$G = N k_B \left[ -\ln(2) T + (T - T_c) \frac{x^2}{2} + T \frac{x^4}{12} \right]$$

et en remplacement de x par  $M/N \mu$ :

$$G = N k_B \left[ -\ln(2) T + (T - T_c) \frac{M^2}{2 N^2 \mu^2} + T \frac{M^4}{12 N^4 \mu^4} \right]$$

Posons  $G_0(T) = -N k_B T \ln(2)$ ,  $a = \frac{k_B}{N \mu^2}$  et  $b(T) = \frac{k_B T}{3 N^3 \mu^4}$ ; on peut alors noter

$$G(T, M) = G_0(T) + a(T - T_c)\frac{M^2}{2} + b(T)\frac{M^4}{4}$$

Par la suite, on se placera au voisinage de  $T_c$  de sorte que  $b(T) \approx b(T_c)$ , on peut remplacer la fonction b(T) par la constante positive  $b(T_c)$  rebaptisée b tout court. On arrive alors à :

$$G(T, M) = G_0(T) + a (T - T_c) \frac{M^2}{2} + b \frac{M^4}{4}$$

qui sera plus facile à manipuler que l'expression initiale, puisque c'est une expression polynomiale.

Puisque, M jouant le rôle de J, on a (cf supra) :

$$dG = B dM - S dT$$

d'où l'on tire d'une part

$$B = \frac{\partial G}{\partial M}\Big|_{T} = a (T - T_c) M + b M^3$$

qui est l'équation d'état magnétique liant M à B et T; et d'autre part

$$S = -\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{M} = -G'_{0}(T) - a \frac{M^{2}}{2}$$

### • Exposant critique. Discontinuité de capacité calorifique.

Plaçons-nous dans tout ce qui suit à champ B nul.

L'équation d'état qu'on vient de trouver donne :

$$B = 0 = a (T - T_c) M + b M^3$$

On a comme solution évidente M=0 et aussi  $M^2=a\left(T_c-T\right)/b$ .

Si  $T > T_c$  M = 0 est la seule solution (car  $a(T_c - T)/b$  est négatif). Si  $T < T_c$ , on a en plus  $M = \pm \sqrt{a(T_c - T)/b}$ . Thermodynamiquement, la plus stable est celle qui a la plus petite enthalpie libre; voyons donc

$$G(T,0) = G_0(T)$$

$$G(T, \pm \sqrt{a(T_c - T)/b}) = G_0(T) + \frac{a}{2}(T - T_c)\frac{a(T_c - T)}{b} + \frac{b}{4}\left(\frac{a(T_c - T)}{b}\right)^2$$

$$G(T, \pm \sqrt{a(T_c - T)/b}) = G_0(T) - \frac{a^2}{4b}(T_c - T)^2 < G_0(T)$$

En conclusion, si  $T > T_c$ , on a M = 0 et si  $T < T_c$ , on a deux solutions symétriques possibles (deux aimantations spontanées) à savoir  $M = \pm [a(T_c - T)/b]^{\frac{1}{2}}$ . L'exposant 1/2 qui apparaît ici et dans ce genre de situation est appelé exposant critique.

Bien sûr, on retrouve le comportement ferromagnétique rencontré plus haut.

Considèrons maintenant l'entropie comme fonction de T et B et non plus comme fonction de T et M, telle qu'elle est apparue un peu plus haut. On en déduira la capacité calorifique par  $C = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_B$  (Car on a, avec  $\mathrm{d}B = 0$ ,  $\mathrm{d}S = \frac{\partial S}{\partial T} \, \mathrm{d}T = \delta Q/T = C \, \mathrm{d}T/T$ ) et ses limites ) gauche et à droite quand T tend vers  $T_c$ .

Pour  $T>T_c$  et B=0, on reporte dans  $S=-G_0'(T)-a\,\frac{M^2}{2},$  la seule solution à savoir M=0, donc successivement

$$S(T, B=0) = -G_0'(T)$$

$$C(T, B = 0) = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{B} = -T G_0''(T)$$
$$\lim_{T \to T_c^+} C(T, B = 0) = -T_c G_0''(T_c)$$

Pour  $T < T_c$  et B = 0, on reporte dans  $S = -G'_0(T) - a \frac{M^2}{2}$ , la solution stable  $M = \pm \sqrt{a(T_c - T)/b}$ , donc

$$S(T, B = 0) = -G'_0(T) - \frac{a^2 (T_c - T)}{2 b}$$

$$C(T, B = 0) = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{B} = -T G_0''(T) + \frac{a^2 T}{2 b}$$

$$\lim_{T \to T_c^-} C(T, B = 0) = -T_c G_0''(T_c) + \frac{a^2 T_c}{2 b}$$

Au passage par la température critique, la capacité calorifique est discontinue avec  $\Delta C = -\frac{a^2 T_c}{2b}$ , ce que confirme l'expérience. La mesure expérimentale et la comparaison avec la valeur prédite par la théorie permet de valider le modèle. Il en est du reste de même pour l'exposant critique.

Par contre, il est aisé de vérifier qu'au passage par la température critique l'entropie est continue ( $\Delta S=0$ ) et puisqu'on sait que dans un changement d'état,  $\Delta S=Q/T=m\,L/T$ , on en déduit ici que L est nul.

On retrouve dans la transition ferromagnétique-paramagnétique toutes les caractéristiques d'une transition du second ordre (voir le chapitre E-V sur les changements d'état).

### 6.h Supraconductivité.

#### • Effet Meissner.

On constate que lorsqu'un conducteur devient par refroidissement supraconducteur, les lignes de champ magnétique qui le traversaient se déforment pour le contourner de sorte que le champ magnétique s'annule à l'intérieur du supraconducteur. Il s'agit de l'effet MEISSNER.

On justifie ce phénomène par une loi phénoménologique remplaçant la loi d'OHM (qui est  $\overrightarrow{j} = \gamma \overrightarrow{E}$ ) et de la forme  $\overrightarrow{j} = -K \overrightarrow{A}$  où  $\lambda$  est une constante positive et  $\overrightarrow{A}$  le potentiel vecteur magnétique.

En effet, en l'absence de champ électrique, l'équation de MAXWELL-AMPÈRE devient :

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}} \overrightarrow{B} = \mu_0 \overrightarrow{j} = -\mu_0 K \overrightarrow{A}$$

Si l'on prend le rotationnel membre à membre, après changement de signe et application d'une formule classique d'analyse vectorielle et avec enfin div  $\overrightarrow{B}=0$  et  $\overrightarrow{\mathrm{rot}} \overrightarrow{A}=\overrightarrow{B}$ , on a successivement :

$$\overrightarrow{\operatorname{rot}}(\overrightarrow{\operatorname{rot}}\overrightarrow{B}) = \overrightarrow{\operatorname{grad}}(\overrightarrow{\operatorname{div}}\overrightarrow{B}) - \Delta \overrightarrow{B} = -\mu_0 K \overrightarrow{\operatorname{rot}}\overrightarrow{A}$$
$$\Delta \overrightarrow{B} = \mu_0 K \overrightarrow{B}$$

qui, par exemple à une dimension, a pour solution des exponentielles croissantes physiquement inacceptables et des exponentielles décroissantes en  $\exp\left(-x\sqrt{\mu_0\,K}\right)$  avec l'origine, bien entendu, à la surface du supraconducteur; à un effet de peau près le champ est donc bien « éjecté » hors du supraconducteur.

Toujours en l'absence de gradient de potentiel électrique, on peut justifier la loi phénoménologique à partir du modèle classique de conduction où d'une part  $\overrightarrow{j} = -n e \overrightarrow{v}$  (n densité particulaire des électrons et  $\overrightarrow{v}$  leur vitesse) et d'autre part la loi de la dynamique appliquée à un électron qui donne :

$$m\frac{\mathrm{d}\overrightarrow{v}}{\mathrm{d}t} = -e\overrightarrow{E} - \lambda\overrightarrow{v} = -e\left(-\overrightarrow{\mathrm{grad}}V - \frac{\partial\overrightarrow{A}}{\partial t}\right) - \lambda v = e\frac{\partial\overrightarrow{A}}{\partial t} - \lambda\overrightarrow{v}$$

où  $-\lambda \overrightarrow{v}$  modélise les dissipations d'énergie. Or la supraconductivité est la disparition de ces phénomènes, alors  $m \frac{\mathrm{d} \overrightarrow{v}}{\mathrm{d} t} = e \frac{\partial \overrightarrow{A}}{\partial t}$  et par intégration, avec une vitesse nulle en l'absence de champs électrique et magnétique, on arrive successivement à :

$$m \overrightarrow{v} = e \overrightarrow{A}$$

$$\overrightarrow{j} = -n e \overrightarrow{v} = -\frac{n e^2}{m} \overrightarrow{A}$$

Les explications sont un peu naïves. En fait, on explique maintenant la supracondutivité par formation de paires d'électrons dites paires de COOPER et dans leur mouvement, l'énergie cédée au réseau cristallin par le premier électron de la paire est récupérée par le second.

Revenons-en maintenant à notre propos sur les polarisations car si la supraconductivité apparaît dans ce chapitre, c'est qu'il y a un lien. Puisque qu'à l'intérieur du supraconducteur le champ est nul et que  $\overrightarrow{B} = \mu_0 (\overrightarrow{H} - \overrightarrow{J})$ , c'est qu'on y a  $\overrightarrow{J} = -\overrightarrow{H}$ ; par exemple si  $\overrightarrow{H}$  est uniforme donc  $\overrightarrow{J}$  aussi (pas de courants magnétiques en volume donc), le champ démagnétisant va être créé par les courants magnétiques de surface qui vont apparaître du fait de la supraconductivité, en pratique dans la zone d'effet de peau dont on a parlé plus haut.

### • Température et champ critique.

Expérimentalement, à champ H nul la supraconductivité apparaît en dessous d'une température  $T_c$  dite température critique. A une température T en-dessous de la température critique, la supra conductivité n'existe que si le champ H est inférieur à une valeur critique  $H_c(T)$ . Les courbes expérimentales obtenues pour  $H_c(T)$  sont compatibles avec une formule :

$$H_c(T) = H_0 \left( 1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right)$$

où  $H_0$  est le champ critique au zéro absolu.

#### • Thermodynamique de la supraconductivité.

Partons de la différentielle de l'énergie dU = -T dS + H dB (l'énergie du champ comprise, car celui-ci va être expulsé à la transition de la supraconductivité et il faut donc en

tenir compte. Comme on ne peut travailler aisément qu'à T fixé et H fixé (seuls les courants libres qui créent H peuvent être contrôlés), on introduit l'enthalpie libre généralisée définie par G = U - TS - HB de différentielle  $\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T - B\,\mathrm{d}H$  d'où l'on tire  $\left.\frac{\partial G}{\partial H}\right|_T = -B$ .

Dans l'état normal (indice « n »), conducteur, on a comme dans les matériaux magnétiques linéaires  $J \ll H$  et  $B = \mu_0 (H - J) \approx \mu_0 H$ . On a donc  $\frac{\partial G_n}{\partial H}\Big|_T = -\mu_0 H$  et par intégration :

$$G_n(T, H) = G_n(T, 0) - \frac{\mu_0}{2} H^2$$

Dans l'état supraconducteur (indice « s »), le champ magnétique est éjecté et B=0. On a donc  $\frac{\partial G}{\partial H}\Big|_T=0$  et par intégration :

$$G_n(T,H) = G_s(T,0)$$

En adaptant la démonstration du chapitre E-V sur les potentiels thermodynamiques et les changements d'état, à T et H donnés, l'état le plus stable est celui qui a la plus petite enthalpie libre. On va donc s'intéresser à :

$$\Delta G(T, H) = G_n(T, H) - G_s(T, H) = G_n(T, 0) - \frac{\mu_0}{2} H^2 - G_s(T, 0)$$

A T donné, la transition se fait à  $H = H_c(T)$  et comme pour un changement d'état classique, les enthalpies libres sont égales, d'où :

$$0 = \Delta G(T, H_c(T)) = G_n(T, H_c(T)) - G_s(T, H_c(T)) = G_n(T, 0) - \frac{\mu_0}{2} H_c^2(T) - G_s(T, 0)$$

Par soustraction membre à membre des deux derniers résultats, on a aussi :

$$\Delta G(T, H) = \frac{\mu_0}{2} (H_c^2(T) - H^2)$$

On en déduit, à T donné, que si  $H > H_c(T)$  alors  $\Delta G(T,H) = G_n(T,H) - G_s(T,H) < 0$  et c'est l'état normal qui est stable et que si  $H < H_c(T)$  alors  $\Delta G(T,H) = G_n(T,H) - G_s(T,H) > 0$  et c'est l'état supraconducteur qui est stable. Tout cela est donc bien cohérent

Poursuivons : de  $\mathrm{d}G=-S\,\mathrm{d}T-B\,\mathrm{d}H,$  on tire  $S=-\left.\frac{\partial G}{\partial T}\right|_H$  d'où :

$$\Delta S(T,H) = S_n(T,H) - S_s(T,H) = -\frac{\partial}{\partial T} \Big|_H \left[ G_n(T,H) - G_s(T,H) \right] = \cdots$$

$$\cdots = -\frac{\mu_0}{2} \left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_H \left[ (H_c^2(T) - H^2) \right] = -\mu_0 H_c \frac{\mathrm{d} H_c}{\mathrm{d} T}$$

soit avec  $H_c(T) = H_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right)$ :

$$\Delta S(T, H) = 2 \,\mu_0 \,H_0^2 \,\frac{T}{T_c^2} \,\left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right)$$

résultat qui ne dépend pas de H

Ce qui permet de calculer la chaleur latente L(T) à la transition (cf changements d'états) à T et  $H_c(T)$  par  $\frac{L(T)}{T} = \Delta S(T, H_c(T))$ , soit :

$$L(T) = 2 \,\mu_0 \,H_0^2 \,\frac{T^2}{T_c^2} \,\left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right)$$

résultat qui est non nul (il s'agit donc d'un changement d'état classique) sauf en  $T = T_c$  et  $H = H_c(T_c) = 0$  (il s'agit alors d'une transition de seconde espèce).

# 7 IRM par résonance paramagnétique électronique.

L'occasion est trop belle pour taire le phénomène de résonance paramétrique électronique qui est à la base de l'imagerie par résonance magnétique ou IRM; on précise ici paramagnétique électronique car il existe aussi une résonance magnétique nucléaire ou RMN relevant du même principe mais avec les moments dipolaires magnétique des noyaux au lieu des orbitales atomiques.

### 7.a L'idée de départ.

On a vu plus haut (paragraphe 4.f p. 34 sur le diamagnétisme, mais c'est valable aussi pour les dipôles permanents du paramagnétisme) qu'un dipôle élémentaire d'une orbitale d'un atome, de moment  $\overrightarrow{m}$ , placé dans un champ magnétique uniforme et stationnaire noté  $\overrightarrow{B}_0 = B_0 \overrightarrow{e_z}$  a un mouvement de précession, dite de LARMOR, autour de Oz à la vitesse angulaire  $\Omega = \gamma B_0$  où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique qui lie le moment cinétique  $\overrightarrow{\sigma}$  au moment dipolaire  $\overrightarrow{m}$  par  $\overrightarrow{m} = -\gamma \overrightarrow{\sigma}$ .

Si l'on superpose au champ  $\overrightarrow{B}_0$  un autre champ plus faible, noté  $\overrightarrow{b}(t)$ , uniforme mais non stationnaire, variant sinusoïdalement dans le temps avec une pulsation  $\omega$ , celui-ci apporte une perturbation de même pulsation au mouvement du dipôle. Un physicien n'a pas besoin de faire les calculs pour se douter que cette perturbation sera maximale à la résonance, c'est à dire si  $\omega$  est égal à la pulsation propre, c'est-à-dire la pulsation de LARMOR. Ça ne l'empêche pas de faire ensuite les calculs pour le prouver.

Dans la pratique, il est plus aisé de faire varier le module (la norme) d'un champ uniforme en changeant l'intensité dans la bobine qui le crée que de changer la pulsation d'un champ alternatif. On fait donc varier  $B_0$  à  $\omega$  fixe jusqu'à trouver la résonance.

On repère la résonance par le fait que la puissance fournie par le champ variable au dipôle tournant passe par un maximum, ce qui se traduit par une surintensité dans le circuit d'alimentation du champ  $\overrightarrow{b}(t)$ . Or  $\overrightarrow{b}(t)$  exerce sur le dipôle qui tourne à la vitesse angulaire de LARMOR  $\overrightarrow{\Omega}$  (légèrement perturbée) un couple de  $\Gamma = \overrightarrow{m} \wedge \overrightarrow{b}$  de puissance  $\mathcal{P} = \overrightarrow{\Gamma} \cdot \overrightarrow{\Omega} = (\overrightarrow{m} \wedge \overrightarrow{b}) \cdot \overrightarrow{\Omega}$ , ce qui prouve que la composante de  $\overrightarrow{b}$  parallèle à  $\overrightarrow{\Omega}$  donc à  $\overrightarrow{B}_0$  transfère une puissance nulle et est donc sans intérêt. La solution la plus simple est alors de choisir  $\overrightarrow{b}(t)$  orthogonal à  $\overrightarrow{B}_0$  dans une direction fixe, choisie comme axe Ox.

Toutefois les calculs sont plus simples avec un champ tournant de module fixe mais de direction tournant à la vitesse angulaire  $\omega$  dans un plan Oxy. Pour concilier la facilité des calculs et celle de conception du dispositif, il suffit de se souvenir que deux champs de même module, tournant dans le même plan à des vitesses angulaires opposées  $\pm \omega$  ont une somme sinusoïdale de pulsation  $\omega$  et de direction fixe; un seul de ces deux champs tournants, celui qui est dans le bon sens, pourra exciter la résonance et l'autre est là pour simplifier le calcul.

#### 7.b Le modèle de Bloch.

Nous avons vu un peu plus haut (paragraphe 4.f p. 34) que le diamagnétisme se déduit de l'application du théorème du moment cinétique à un dipôle élémentaire (orbitale atomique, atome ou molécule) compte tenu de la relation  $\overrightarrow{m} = -\gamma \overrightarrow{\sigma}$  qui vient d'être rappelée et du couple exercé sur un dipôle par un champ, soit :

$$\frac{\mathrm{d}\overrightarrow{\sigma}}{\mathrm{d}t} = \overrightarrow{m} \wedge \overrightarrow{B}$$

et en multipliant par  $-\gamma$ 

$$-\gamma \frac{\mathrm{d}\overrightarrow{\sigma}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\overrightarrow{m}}{\mathrm{d}t} = -\gamma \overrightarrow{m} \wedge \overrightarrow{B}$$

Pour le paramagnétisme (voir paragraphe 4.d p. 30), on a vu que l'action combinée du couple d'interaction et de l'agitation thermique conduit à une valeur de  $\overrightarrow{m}$ , proportionnelle à  $\overrightarrow{B}$  supposé ici stationnaire, qu'on notera ici  $\overrightarrow{m} = \kappa \overrightarrow{B}$ . Pour tenir compte que l'agitation thermique prendra un certain temps pour réaliser l'équilibre, on utilise l'équation phénoménologique classique, introduisant un temps caractéristique  $\tau$ , soit :

$$\frac{\mathrm{d}\overrightarrow{m}}{\mathrm{d}t} = \frac{\kappa \overrightarrow{B} - \overrightarrow{m}}{\tau}$$

qui donne bien une solution où  $\overrightarrow{m}$  tend vers  $\kappa \overrightarrow{B}$  avec une exponentielle en  $\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ .

Pour tenir compte que le diamagnétisme se superpose toujours au paramagnétisme, Felix Bloch a proposé l'équation phénoménologique :

$$\frac{\mathrm{d}\overrightarrow{m}}{\mathrm{d}t} = -\gamma \overrightarrow{m} \wedge \overrightarrow{B} + \frac{\kappa \overrightarrow{B} - \overrightarrow{m}}{\tau}$$

même si le champ n'est pas stationnaire.

Plaçons-nous dans le cas de la superposition d'un fort champ uniforme et stationnaire  $\overrightarrow{B}_0 = B_0 \overrightarrow{e_z}$  et d'un plus faible champ tournant dans le plan xOy noté  $\overrightarrow{b}(t) = b_0 \overrightarrow{e_x'}(t)$  où  $\overrightarrow{e_x'}(t)$  est un vecteur unitaire du plan xOy faisant avec Ox l'angle  $\omega t$ .

Il est astucieux de se placer dans le référentiel Ox'y'z tournant autour de Oz à la même vitesse angulaire  $\omega$  (d'où un vecteur rotation  $\overrightarrow{\omega} = \omega \overrightarrow{e_z}$ ) que le champ  $\overrightarrow{b}(t)$ , car le champ total y est stationnaire. Grâce à la formule de changement de référentiel pour une dérivée vectorielle, on a successivement avec l'anticommutativité du produit vectoriel :

$$\frac{d\overrightarrow{m}}{dt}\Big|_{abs} = \frac{d\overrightarrow{m}}{dt}\Big|_{rel} + \overrightarrow{\omega} \wedge \overrightarrow{m} = -\gamma \overrightarrow{m} \wedge \overrightarrow{B} + \frac{\kappa \overrightarrow{B} - \overrightarrow{m}}{\tau}$$

$$\frac{d\overrightarrow{m}}{dt}\Big|_{rel} = \overrightarrow{m} \wedge (\overrightarrow{\omega} - \gamma \overrightarrow{B}) + \frac{\kappa \overrightarrow{B} - \overrightarrow{m}}{\tau}$$

où 
$$\overrightarrow{B} = B_0 \overrightarrow{e_z} + \overrightarrow{b}_0 \overrightarrow{e'_x}$$
.

Le terme dissipatif permet de se convaincre de l'existence d'une valeur limite constante  $\overrightarrow{m}_{lim}$  de  $\overrightarrow{m}(t)$  qui sera donc solution de :

$$\overrightarrow{0} = \overrightarrow{m}_{lim} \wedge (\overrightarrow{\omega} - \gamma \overrightarrow{B}) + \frac{\kappa \overrightarrow{B} - \overrightarrow{m}_{lim}}{\tau}$$

En projetant sur les axes de Ox'y'z les trois composantes de  $\overrightarrow{m}_{lim}$  sont solutions du système matriciel (on épargne les calculs au lecteur) :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\tau} & -(\omega - \gamma B_0) & 0\\ (\omega - \gamma B_0) & \frac{1}{\tau} & \gamma b_0\\ 0 & -\gamma b_0 & \frac{1}{\tau} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_{x'}\\ m_{y'}\\ m_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\kappa b_0}{\tau}\\ 0\\ \frac{\kappa B_0}{\tau} \end{pmatrix}$$

La solution limite, fixe dans Ox'y'z, tourne donc à la vitesse angulaire  $\overrightarrow{\omega}$  dans le référentiel du laboratoire et la puissance apportée par le champ tournant est, dans ce laboratoire :

 $\mathcal{P} = \overrightarrow{\Gamma} \cdot \overrightarrow{\omega} = \left(\overrightarrow{m_{lim}} \wedge \overrightarrow{b}\right) \cdot \overrightarrow{\omega}$ 

et pour calculer cette puissance définie dans Oxyz, il est toutefois licite d'utiliser comme base de projection les vecteurs unitaires de Ox'y'z, ce qui conduit aisément à  $\mathcal{P} = -b_0 \omega m_{y'}$ . On résout le système matriciel en se limitant à  $m_{y'}$  et l'on reporte, d'où, après quelques calculs :

$$\mathcal{P} = \frac{\frac{\kappa \, b_0^2 \, \omega^2}{\tau}}{\frac{1}{\tau^2} + \gamma^2 \, b_0^2 + (\omega - \gamma \, B_0)^2}$$

Une étude de fonction est certes aisé, mais inutile pour voir que pour  $\omega = \gamma B_0$  (pulsation de LARMOR), il y a résonance, car  $\mathcal{P}$  est alors maximale.

### 7.c Imagerie médicale.

En pratique, le champ  $\overrightarrow{b}(t)$ , rectiligne sinusoïdal (cf supra) à la fréquence de LARMOR, est celui d'une onde plane disons dans la direction Ox, polarisée rectilignement, disons selon Oy, localement absorbé proportionnellement à la densité particulaire d'atomes et chaque rayon caractérisé par ses coordonnées y et z ressort avec un amortissement qui est l'intégrale sur x du coefficient local d'absorption. Si l'on fait tourner Ox et Oy d'un angle  $\alpha$  variable, on pourra enregistrer image par image et point par point sur le capteur une fonction de y, z et  $\alpha$ , dont on tirera par un algorithme numérique (on se ramène à une transformée de Fourier inverse ou peu s'en faut) la densité particulaire en tout point de coordonnées x, y et z. C'est du reste la même technique, avec une résolution plus fine, que le scanner qui fonctionne sur le principe de l'absorption de rayons X.

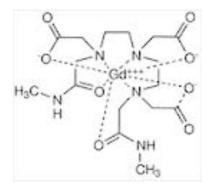


FIGURE 22 – Un chélate de gadolinium.

On améliore les performances du système en injectant un produit de contraste qui se fixe plus ou moins selon les caractéristiques des tissus et choisi pour être fortement paramagnétique, c'est-à-dire comportant beaucoup d'électrons « célibataires ». Les plus courants sont à base de gadolinium sous forme d'ion Ga<sup>3+</sup> complexé sous forme de chélate <sup>21</sup> (le compléxant est une molécule qui l'enveloppe et établit un grand nombre de liaisons de toutes parts), ce qui lui permet de développer sept électrons célibataires. Un exemple est donnée par la figure 22 p.74.

<sup>21.</sup> Vient du grec  $\chi \eta \lambda \eta$  (la pince), on prononce kélate.