

2.1 Moments magnétiques (niveau de l'atome)

$$d\vec{\mu} = I d\vec{s} \quad \left(\text{Unités S.I.} \right)$$

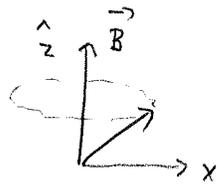

Relié au moment cinétique $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$ $\gamma = \text{facteur gyromagnétique}$

Appliquer $\vec{B} \Rightarrow$ tourne
effet Einstein de-Hass

Inverse = effet Barnett

Précession:

Couple: $\vec{\mu} \times \vec{B} \Rightarrow \frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{B}$



$$\gamma \frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \vec{\mu} \times \vec{B}$$

$$\Rightarrow \omega_L = \gamma B$$

Dipolaire électrique se comporte différemment car pas de moment cinétique associé.

\vec{B} n'est pas $\vec{\mu}$ mais cause beaucoup de phénomènes dynamiques

Magnéton de Bohr (estimé pour l'atome)

$$\mu = \pi r^2 I = \pi r^2 \left(\frac{-e}{2} \right) = \pi r^2 \left(\frac{-e}{2\pi r} \right) = -\frac{e v r}{2}$$

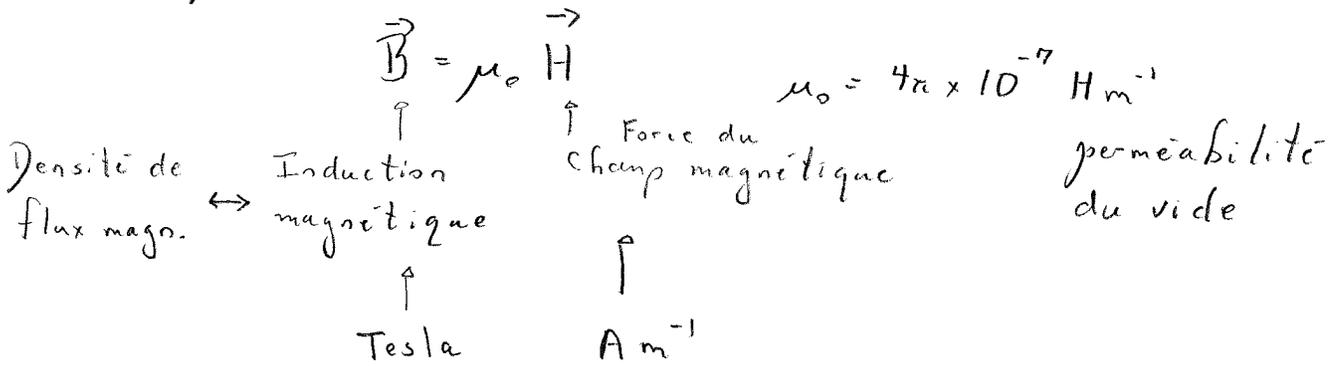
$$m v r = \hbar \Rightarrow v = \frac{\hbar}{m r}$$

$$\mu = -\mu_B = -\frac{\hbar e}{2m} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A m}^2 \quad \left| \gamma = \frac{-e}{2m} \right|$$

Champ et aimantation

Aimantation \vec{M} = moment magnétique / unité de volume
(approx. continuum)

Dans le vide:



Dans un solide:

$$(1) \vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 (\vec{H} + \chi \vec{H}) = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H}$$

\uparrow
 μ_r perméabilité relative

Vide

$$\vec{B}_a = \mu_0 \vec{H}_a$$

Solide

$$\vec{H}_i = \vec{H}_a - N \vec{M}$$

Facteur de démagnétisation
Valable seulement pour ellipsoïde avec \vec{H} le long d'un axe principal (sinon dépend de position)

$$\begin{aligned} \vec{B}_i &= \mu_0 (\vec{H}_i + \vec{M}) \\ &= \mu_0 \vec{H}_a - N \mu_0 \vec{M} + \mu_0 \vec{M} \\ &= \vec{B}_a + \mu_0 (1 - N) \vec{M} \end{aligned}$$

$N = 1/3$ pour sphère

Dans (1) $\chi_{\text{intrinsèque}} = \frac{M}{H_i}$

Mesure $\chi_{\text{exp}} = \frac{M}{H_a} = \frac{M}{H_i + NM} = \frac{\chi_{\text{intrinsèque}}}{1 + N\chi_{\text{intrinsèque}}}$

\Rightarrow Négliger N si χ petit. Pas possible pour ferromagnétisme.

9.2 Moment magnétique et mécanique classique

Moment canonique

À partir du Lagrangien

$$\vec{p} = \frac{\partial L}{\partial \vec{v}} = m\vec{v} + q\vec{A}$$

Dérivation "heuristique"

$$\vec{T} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad \vec{E} = -\nabla\phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -q \nabla\phi - q \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + q \vec{v} \times (\nabla \times \vec{A})$$

$$\vec{v} \times (\nabla \times \vec{A}) = \nabla(\vec{v} \cdot \vec{A}) - \vec{v} \cdot \nabla \vec{A}$$

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} + q \left(\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{A} \right) = -q \nabla(\phi - \vec{v} \cdot \vec{A})$$

$$= \frac{dA}{dt}$$

$$\frac{d}{dt} (m\vec{v} + q\vec{A}) = -q \nabla(\phi - \vec{v} \cdot \vec{A})$$

$$\Rightarrow \vec{p} = m\vec{v} + q\vec{A}$$

$$L = \frac{1}{2} m v^2 - q(\phi - \vec{v} \cdot \vec{A})$$

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial \vec{r}_i} \right] = \frac{\partial L}{\partial \vec{r}_i}$$

Énergie cinétique: $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{(\vec{p} - q\vec{A})^2}{2m}$ \rightarrow Facile à obtenir de $H = \vec{p} \cdot \vec{v} - L$

$$m\vec{v} = (\vec{p} - q\vec{A}) \quad \left[\vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla \right]$$

en mécanique quantique
(relations de commutation
posées sur moments conjugués)

Le théorème de Bohr - van Leeuwen

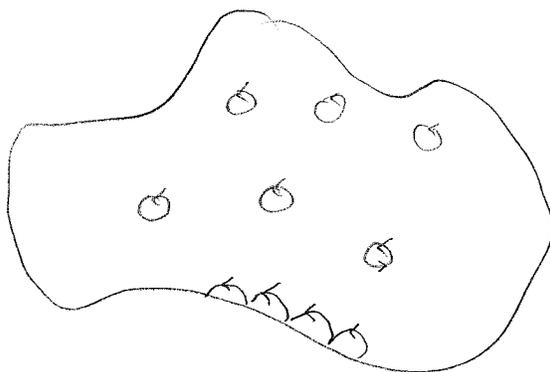
Un champ magnétique affecte l'énergie d'un système,
crée une aimantation $\vec{E} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$
Observé expérimentalement.

En mécanique classique:

① E est indép. de \vec{B} (pas de travail)

② $\frac{1}{N!} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d^3r_1 \dots d^3r_N d^3p_1 \dots d^3p_N e^{-\beta E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)}$

$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q\vec{A} \Rightarrow$ changer de variables et
comme $-\infty < \vec{p} < \infty \Rightarrow$ rien



Annulation du
courant de bord net
avec celui des orbites
"réfléchies"

\Rightarrow Magnétisme a une origine quantique

2.2b Couplage minimal et invariance de jauge

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q\vec{A}$$

$$L \rightarrow L - qV \Rightarrow H = p\dot{q} - L \rightarrow H + qV$$

selon la p. 3

L'équation de Schrödinger devient donc :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \rightarrow i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A} \right)^2 \Psi + qV\Psi + (\text{potentiel})\Psi$$

On peut aussi utiliser la règle covariante suivante pour coupler le champ E.M. (couplage minimal) :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - qV$$

$$\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A}$$

Relation entre deux états propres de valeur propres identiques dans deux jauges différentes

Soit $\Psi = \Psi_n e^{-iE_n t/\hbar}$ un état propre, i.e.

$$(E_n - q\varphi) \Psi_n = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A} \right)^2 \Psi_n + (\text{potentiel}) \Psi_n$$

La valeur propre E_n (observable) ne peut pas changer si on fait un changement de jauge.

$$A \rightarrow A - \nabla \xi$$

$$\varphi \rightarrow \varphi + \frac{\partial \xi}{\partial t}$$

Quel est le Ψ'_n qui correspond à la même valeur propre ?

$$\begin{aligned} & \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - qV - q \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} \right) \left(\Psi'_n e^{-iE_n t / \hbar} \right) \\ &= \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A} + q \vec{\nabla} \mathcal{E} \right)^2 \left(\Psi'_n e^{-iE_n t / \hbar} \right) + (Pot) \left(\Psi'_n e^{-iE_n t / \hbar} \right) \end{aligned}$$

Posons: $\Psi'_n = \Psi_n e^{-iq\mathcal{E}/\hbar}$

Comme $\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - q \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} \right) \left(\Psi_n e^{-iq\mathcal{E}/\hbar} \right) = e^{-iq\mathcal{E}/\hbar} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n$

$$\left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} + q \vec{\nabla} \mathcal{E} \right) \left(\Psi_n e^{-iq\mathcal{E}/\hbar} \right) = e^{-iq\mathcal{E}/\hbar} \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \Psi_n$$

on voit que le facteur de phase peut se simplifier des 2 côtés et que Ψ'_n est la nouvelle solution.

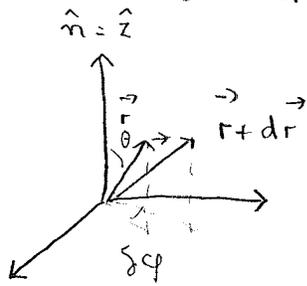
(N.B.) Toutes les observables sont inchangées. C'est évident pour l'énergie potentielle.

Pour l'énergie cinétique, la valeur moyenne de la vitesse s'obtient de:

$$m\vec{v} = \vec{p} - q\vec{A}$$

$$\begin{aligned} & \int d^3r \Psi_n^* \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A} + q \vec{\nabla} \mathcal{E} \right) \Psi_n \\ &= \int d^3r \Psi_n^* \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A} \right) \Psi_n \quad \text{car les facteurs de phase disparaissent} \end{aligned}$$

2.3 Mécanique quantique du spin



$$\vec{r} \rightarrow \vec{r} + d\vec{r} = \vec{r} + \delta\varphi \vec{n} \times \vec{r}$$

Opération de "symétrie"

en M.Q.

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi'\rangle$$

$$|\psi'\rangle = U|\psi\rangle \text{ où } U^\dagger U = U U^\dagger = 1$$

U est une transformation unitaire
De façon équivalente:

$$\langle \psi | \psi \rangle \rightarrow \langle \psi | U^\dagger U | \psi \rangle$$

$$\text{Sous rotation: } U^\dagger \vec{R} U = \vec{R} + \delta\varphi \hat{n} \times \vec{R}$$

↑
Opérateur position

Représentation générale d'un opérateur unitaire

$$U = e^{iK} \text{ où } K^\dagger = K \text{ (hermitien)}$$

A prouver:

A - $[J_a, J_b] = i\hbar \epsilon_{abc} J_c$

$$\epsilon_{abc} = \begin{cases} 1 & \text{cyclique} \\ -1 & \text{anticyclique} \\ 0 & \text{2 indices égaux} \end{cases}$$

B - États propres de J_3, J^2

$$J_3 |j, m\rangle = m\hbar |j, m\rangle$$

$$J^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle$$

où m et j entiers ou demi-entiers

$(2j+1)$ valeurs de m , de $-j$ à j

(conséquence de A)

C - Cas du spin $1/2$

en effet, dans la base diagonale :

$$U^\dagger U = \lambda^* \lambda = 1 \quad \text{où } \lambda = \text{matrice diagonale.}$$

$$\text{Pour chaque } \lambda_i, \quad \lambda_i^* \lambda_i = 1 \Rightarrow \lambda = e^{ia}$$

où a est réel

Donc, dans le cas général

$$e^{iK} \rightarrow e^{ia} \quad \text{dans la base diagonale}$$

$\Rightarrow K$ hermitien.

Rotation infinitésimale :

$$(1 - iK) \vec{R} (1 + iK) = \vec{R} + \delta\varphi \hat{n} \times \vec{R} + \mathcal{O}(\delta\varphi)^2$$

$$[K, \vec{R}] = i \delta\varphi \hat{n} \times \vec{R} \quad [R_a, P_b] = i\hbar \delta_{ab}$$

$$K = - \frac{\delta\varphi}{\hbar} \hat{n} \cdot \vec{L} \quad \vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}$$

\vec{L} est le générateur infinitésimal des rotations.

$$[L_a, R_b] = i\hbar \epsilon_{abc} R_c$$

$$[L_a, P_b] = i\hbar \epsilon_{abc} P_c$$

$$\boxed{[L_a, L_b] = i\hbar \epsilon_{abc} L_c}$$

On généralise à \vec{J}

États propres du moment cinétique

$$J^2 = J_1^2 + J_2^2 + J_3^2$$

$$[J^2, J_a] = 0 \Rightarrow \text{E.C.O.C.}$$

$$J_3 |j, m\rangle = m \hbar |j, m\rangle$$

$$[J_3, J_{\pm}] = \pm \hbar J_{\pm}$$

$$J_{\pm} = J_1 \pm i J_2$$

$$\begin{aligned} & J_b [J_b, J_a] + [J_b, J_a] J_b \\ &= i \hbar \left[J_b \epsilon_{bac} J_c + J_c \epsilon_{bac} J_b \right] \\ &= 0 \end{aligned}$$

Théorème sur les commutateurs d'opérateurs d'échelle

$[A, B] = \beta B \Rightarrow$ Opérateur B agissant sur un état propre $|\alpha\rangle$ de A ($A|\alpha\rangle = \alpha|A\rangle$) génère un autre état propre de A (pas nécessairement normalisé) de valeur propre $\alpha + \beta$

↑ Très important.

Preuves:

$$[A, B] |\alpha\rangle = AB|\alpha\rangle - B\alpha|\alpha\rangle = \beta B|\alpha\rangle$$

$$\Rightarrow A(B|\alpha\rangle) = (\alpha + \beta)(B|\alpha\rangle)$$

CQFD

Donc,

$$J_3 (J_{\pm} |j, m\rangle) = (m_{\pm} + 1) \hbar (J_{\pm} |j, m\rangle)$$

$$J_{\pm} |j, m\rangle = C |j, m_{\pm} 1\rangle$$

$\langle j, \bar{m} | J_+ J_- | j, \bar{m} \rangle = 0$ où \bar{m} correspond à la valeur minimale

Pour évaluer ceci,

$$J^2 = J_3^2 + \frac{1}{2} (J_+ J_- + J_- J_+)$$

comme $[J_+, J_-] = 2\hbar J_3 \Rightarrow$

⊗ $\langle j, \bar{m} | J_+ J_- | j, \bar{m} \rangle = \langle j, \bar{m} | J^2 - J_3^2 + \hbar J_3 | j, \bar{m} \rangle$
 $= 0 \Rightarrow$

$$J^2 |j, \bar{m}\rangle = (\bar{m}\hbar)^2 - (\hbar^2 \bar{m}) |j, \bar{m}\rangle$$

On définit : $\boxed{j = -\bar{m}} \Rightarrow$

$$\boxed{J^2 |j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |j, m\rangle}$$

$\forall m$ car $[J^2, J_{\pm}] = 0$

Normalisation :

$$J_+ |j, m\rangle = C |j, m+1\rangle$$

$$|C|^2 \langle j, m+1 | j, m+1 \rangle = \langle j, m | \underbrace{J_- J_+}_{= J^2 - J_3^2 - \hbar J_3} | j, m \rangle$$

$$\boxed{|C|^2 = j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2 = \hbar^2 (j(j+1) - m^2 - m)}$$

\Rightarrow] valeur maximale $\boxed{m=j}$ | sinon norme < 0

$\Rightarrow m = -j, -j+1, \dots, j-1, j$

$$m_{\max} - m_{\min} = 2j = \text{entier} \Rightarrow \boxed{j = \text{entier ou demi-entier}}$$

$$|C| = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} \quad \text{Phase arbitraire !}$$

$$J_+ |j, m\rangle = |C| |j, m+1\rangle$$

En utilisant (*)

$$J_- |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle$$

Cas particulier $j = \frac{1}{2}$

$$\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | J_3 | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle = \frac{\hbar}{2}$$

$$\langle \frac{1}{2} -\frac{1}{2} | J_3 | \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle = -\frac{\hbar}{2}$$

$$\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} | J_3 | \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \rangle = 0$$

$$\hat{J}_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad J_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad J_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\boxed{\vec{J}_a = \frac{\hbar}{2} \vec{a}}$$

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\sigma_a \sigma_b = I \delta_{ab} + i \epsilon_{abc} \sigma_c$$

Sans trace

$$\boxed{**} \quad (\vec{a} \cdot \vec{\sigma}) (\vec{\sigma} \cdot \vec{b}) = \vec{a} \cdot \vec{b} I + i (\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{\sigma}$$

Matrices de rotation

$$R(\hat{n}, \theta) = e^{-i\theta \hat{n} \cdot \vec{\sigma} / \hbar} = e^{-\frac{i}{2} (\hat{n} \cdot \vec{\sigma}) \theta}$$

Développer en série de Taylor.

Identité $(*) (*) \Rightarrow (\hat{n} \cdot \vec{\sigma})^2 = I$

$$R(\hat{n}, \theta) = I \cos \frac{\theta}{2} - i (\hat{n} \cdot \vec{\sigma}) \sin \frac{\theta}{2} \quad \Rightarrow \text{Période } 4\pi$$

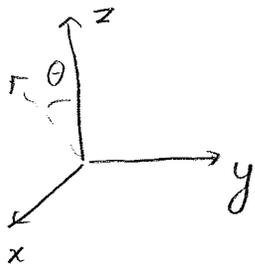
Vecteur de Bloch

$$e^{-i\sigma_z \frac{\theta}{2}} e^{-i\sigma_y \frac{\theta}{2}} = e^{-i\sigma_z \frac{\theta}{2}} \left[\begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & 0 \\ 0 & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & -\sin \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} & 0 \end{pmatrix} \right]$$

$$e^{-i\sigma_z \frac{\theta}{2}} e^{-i\sigma_y \frac{\theta}{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = e^{-i\sigma_z \frac{\theta}{2}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\theta/2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\theta/2} \end{pmatrix}$$

car $\sigma_y^2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$

$$= I \cos \frac{\theta}{2} - i \sigma_z \sin \frac{\theta}{2}$$



2.4 Origine du magnétisme dans les atomes

26 janvier 2008
17:52

Soit $q \rightarrow -e$ et le couplage minimal dans l'équation de Schrödinger

$$H = \sum_{i=1}^Z \left[\frac{(\vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i))^2}{2m} + V(\vec{r}_i) \right]$$

Représentons le champ magnétique externe dans la jauge

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\vec{B} \times \vec{r}}{2}$$

Dans cette jauge, $[\vec{p}, \vec{A}] = 0$ car $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$

Les termes représentant l'influence du champ magnétique sont donc

$$\begin{aligned} \frac{1}{m} \left(e \frac{\vec{B} \times \vec{r}}{2} \right) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_i &= \frac{e}{2m} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_i) \\ &= \frac{e\hbar}{2m} \vec{B} \cdot \vec{L}_i \\ &= \mu_B \vec{B} \cdot \vec{L}_i \end{aligned}$$

sans dimension

$$\frac{e^2 \vec{A}(\vec{r}_i)^2}{2m} = \frac{e^2}{8m} (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2$$

26 janvier 2008
17:52

es

À ce stade on a donc :

$$H = H_0 + \mu_B \vec{L} \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8m} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2$$

Ce terme donnera le paramagnétisme
($\vec{L} \neq 0$) et le paramagnétisme
de Van Vleck

Ce terme est
responsable du
diamagnétisme.

Où est le spin ?

I) faut partir de la M.Q. relativiste
(équation de Dirac)

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi = (c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m c^2) \Psi$$

car $\partial/\partial t$ et $\partial/\partial x$ doivent entrer de façon
symétrique (et $E^2 = p^2 c^2 - m^2 c^4$).

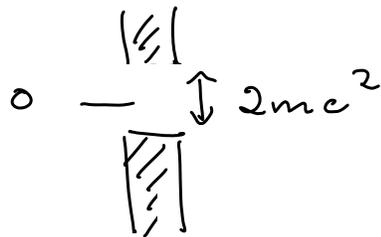
Pour retrouver l'invariance de Lorentz on trouve que $\vec{\alpha}$ et β doivent nécessairement être des matrices.

Il y a plusieurs représentations équivalentes. Dans celle de Dirac :

$$\beta = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & 0 \\ 0 & -\mathbb{I} \end{pmatrix} \quad \vec{\alpha} = \begin{bmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{bmatrix}$$

Ψ est un vecteur colonne à quatre composantes.

Les solutions d'énergie négative sont remplies d'électrons. Leur absence correspond à des positions (analogue du trou en physique du solide)



Limite non-relativiste,

Si on choisit le zéro d'énergie pour l'électron au repos comme égale à zéro, alors

$$\begin{pmatrix} i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} \\ 2mc^2 \chi \end{pmatrix} = c \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \vec{p} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi \\ \chi \end{pmatrix}$$

La dernière équation nous donne

$$\chi = c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \varphi$$

Substituant dans la première,

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = c \vec{\sigma} \cdot \vec{p} \chi = \frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{p})^2}{2m} \varphi$$

Utilisant

$$(\vec{a} \cdot \vec{\sigma})(\vec{b} \cdot \vec{\sigma}) = \vec{a} \cdot \vec{b} \mathbb{I} + i(\vec{a} \times \vec{b}) \cdot \vec{\sigma}$$

cette équation devient

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{p^2}{2m} \varphi \quad \text{qui est bien l'équation de Schrödinger avec } \vec{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$$

C'est notre premier exemple d'hamiltonien effectif. Nous en venons d'autres.

2.4 Origine du magnétisme dans les atomes

20 janvier 2007
17:40

Couplage minimal

$$\text{Soit } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - qV$$

$$\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - q\vec{A} \equiv \vec{\pi}$$

Alors l'équation de Schrödinger devient

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \left[\frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2}{2m} + qV \right] \varphi$$

Il faut faire attention à $\vec{\pi}$ qui contient différentes parties qui ne commutent pas

$$\begin{aligned} (\vec{\nabla} \cdot \vec{\pi})^2 &= \sigma_i \sigma_j \pi_i \pi_j = (\delta_{ij} + i \epsilon_{ijk} \sigma_k) \pi_i \pi_j \\ &= \vec{\pi}^2 + i \epsilon_{ijk} \sigma_k \left(\frac{\hbar}{i} (\nabla_i - qA_i) \frac{\hbar}{i} (\nabla_j - qA_j) \right) \\ &= \vec{\pi}^2 - i \epsilon_{ijk} \sigma_k \left(q \frac{\hbar}{i} A_i \nabla_j + q \frac{\hbar}{i} \nabla_i A_j \right) \\ &= \vec{\pi}^2 + q \hbar \epsilon_{ijk} \sigma_k (A_j \nabla_i - \nabla_i A_j) \end{aligned}$$

Ne pas oublier que ∇_i agit aussi sur φ . Donc,

$$\nabla_i A_j \varphi = (\nabla_i A_j) \varphi + A_j (\nabla_i \varphi)$$

Les termes ① se simplifient

$$\begin{aligned} (\vec{\nabla} \cdot \vec{\pi})^2 &= \vec{\pi}^2 - q \hbar \epsilon_{ijk} \sigma_k (\nabla_i A_j) \quad \vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \\ &= \vec{\pi}^2 - q \vec{B} \cdot \vec{\sigma} \hbar \end{aligned}$$

Équation de Pauli

L'équation de Schrödinger devient

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\vec{\nabla} - i\frac{q}{\hbar} \vec{A} \right)^2 \psi - \underbrace{\frac{q\hbar}{2m} g \vec{B} \cdot \vec{S}}_{= -\vec{\mu} \cdot \vec{B}} - qV$$

où $g = 2$

En incluant toutes les corrections de l'électrodynamique quantique:

$$g = 2(1 + a) \quad a = 0,001\,596\,521\,884\,(43)$$

Kinoshita (1988)

$$a = c_1 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right) + c_2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^2 + c_3 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^3 + c_4 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^4 + \dots$$

Avec α obtenu de l'effet Hall quantique,

$$a = 0,001\,596\,521\,92\,(108)$$

↑ L'incertitude vient de α (celles venant de la théorie des pert. sont plus petites)
(Constante de structure fine)

L'accord entre théorie et expérience est sans égal dans toute la physique théorique. En fait on peut utiliser l'accord entre théorie et expérience pour redéfinir la constante de structure fine.

(N.B.) $g \frac{q\hbar}{2m} \vec{B} \cdot \vec{S} = \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad |\vec{\mu}| = g \mu_B S \quad (S = \frac{1}{2})$

$$\mu_B = \frac{\hbar e}{2m} \quad \vec{\mu} = g \left(\frac{-e\hbar}{2m}\right) \vec{S} = -g \mu_B \vec{S} \quad \vec{S} = \frac{\hbar}{2}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} = \frac{1}{137,035999071(9)} \quad (2006)$$

$$g = 2.002 \quad 319 \quad 304 \quad 3622 \quad (15)$$

Effets relativistes

On peut utiliser la théorie des perturbations dégénérées pour inclure la première correction relativiste à l'équation de Schrödinger (on peut utiliser la méthode de transformation canonique Foldy-Wouthuysen)

$$H = \left[mc^2 + \frac{1}{2m} (\vec{p} - q\vec{A})^2 - \frac{p^4}{8m^3c^2} \right] + qV - \frac{q\hbar}{2m} \vec{\sigma} \cdot \vec{B} \\ - i \frac{q\hbar^2}{8m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{E} - \frac{q\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) - \frac{q\hbar^2}{8m^2c^2} \vec{\nabla} \cdot \vec{E}$$

- $\vec{\nabla} \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$ dans le cas d'un électron dans le champ d'un atome

- $\frac{\hbar^2 e}{8m^2c^2} \vec{\nabla} \cdot \vec{E} \propto \lambda_c^2 \delta(r)$ terme de Darwin. $\lambda_c = \frac{\hbar}{mc}$ est la longueur d'onde de Compton

- $\vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) = - \vec{\sigma} \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{r} \times \vec{p} \right) \\ = - \frac{\hbar}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{L} \cdot \vec{\sigma}$

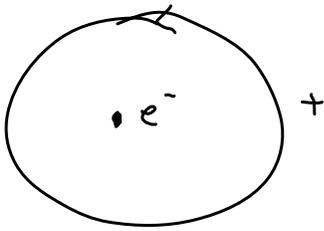
$$\hbar \vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

On peut négliger $\frac{p^4}{8m^3c^2}$ et Darwin. La contribution

intéressante est le dernier terme, l'interaction spin-orbite: $+ \frac{q\hbar^2}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \vec{L} \cdot \vec{\sigma} \equiv \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$

$$q < 0, \frac{\partial V}{\partial r} < 0 \Rightarrow \lambda > 0$$

Qualitativement, spin-orbite: (Blundell App. C8)



$$\vec{B} = \frac{\vec{E} \times \vec{v}}{c^2}$$

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} V = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{\partial V}{\partial r}$$

$$H_{s.o.} = -\frac{e\hbar^2}{2m^2c^2 r} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

$$H_{s.o.} = -\frac{1}{2} \vec{m} \cdot \vec{B} = -\frac{1}{2} \left[-g \frac{e\hbar}{2m} \vec{S} \right] \cdot \left(-\frac{\vec{r}}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \times \frac{m}{\hbar} \frac{\vec{r}}{c} \right)$$

où $\frac{1}{2}$ dans $H_{s.o.}$ vient de la précession de Thomas (1903-1992)

Vient du fait que transfo. de Lorentz ne commute pas avec la direction de \vec{v} .

Rappel: On prend \vec{S} et \vec{L} sans dimension. S'est-à-dire

$$\vec{S} = \frac{\vec{\sigma}}{2} \quad \vec{r} \times \vec{p} = \hbar \vec{L}$$

Forme finale : (sans moment nucléaire ni QED)

$$H = H_0 + \mu_B (\vec{L} + g \vec{S}) \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8m} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2$$

La forme du couplage spin-orbite est ici approximative, nous y reviendrons.

$$+ \lambda \sum_{i=1}^Z \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$$

- $\mu_B (\vec{L} + g \vec{S}) \cdot \vec{B}$ mène au paramagnétisme i.e. les moments magnétiques s'alignent avec B . $\frac{M}{H} = \chi > 0$

- Ce terme ne contribue que si $\vec{J} \neq 0$.
Il contribue au deuxième ordre en théorie des perturbations même si $\vec{J} = 0$. Dans ce cas la contribution est petite. Le diamagnétisme domine.

- Le diamagnétisme, $\chi < 0$, (ressemble à la loi de Lenz) vient de

$$- \frac{e^2}{8m} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 \text{ au premier ordre en perturbation.}$$

- Le terme spin-orbite modifie les niveaux d'énergie par rapport à la structure classique des sous de mécanique quantique élémentaires

2.5 Paramagnétisme, diamagnétisme

20 janvier 2007
17:40

Susceptibilité magnétique des 60 premiers éléments

Ce qu'il faut expliquer

20 Isolated magnetic moments

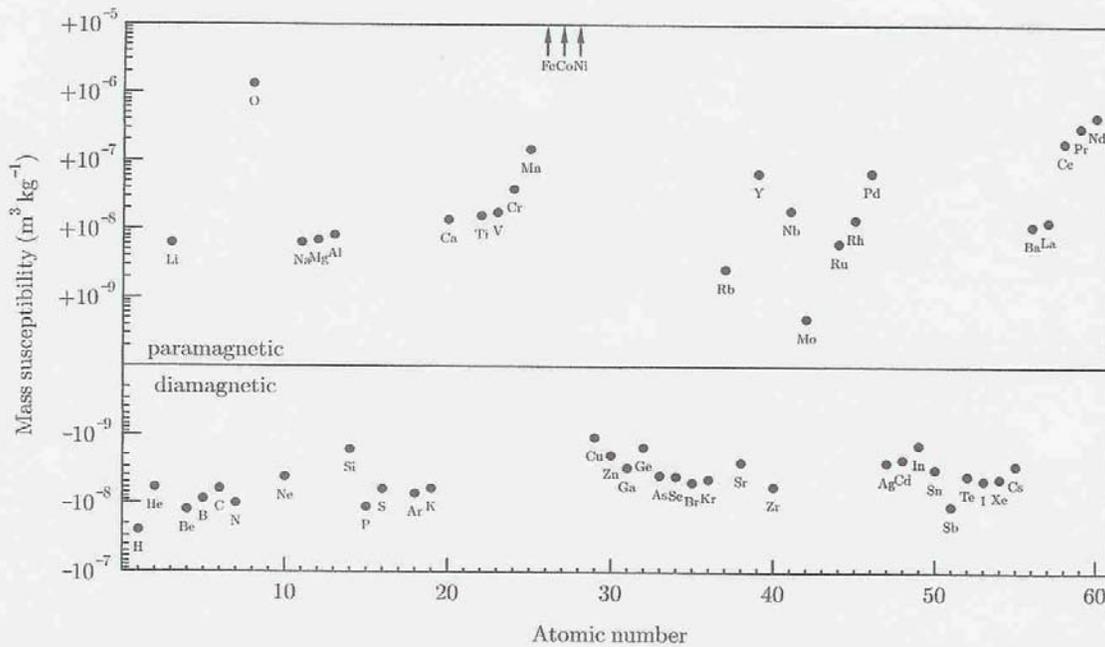


Fig. 2.1 The mass susceptibility of the first 60 elements in the periodic table at room temperature, plotted as a function of the atomic number. Fe, Co and Ni are ferromagnetic so that they have a spontaneous magnetization with no applied magnetic field.

Fig 2-1

Paramagnétisme

Il faut avoir un nombre impair d'électrons pour que cet effet se manifeste, ou plus précisément il faut que \vec{L} ou \vec{S} soient différents de zéro.

$$\Delta E = \langle 0 | \mu_B (\vec{L} + g \vec{S}) \cdot \vec{B} | 0 \rangle \neq 0$$

Système à 2 niveaux: $L=0$, $S=1/2$, $g=2$

alors $E = \pm \mu_B B$

$$Z = e^{\mu_B B / k_B T} + e^{-\mu_B B / k_B T}$$

$$F = -N k_B T \ln Z \quad \text{pour } N \text{ spins.}$$

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial B} \right)_{T, V} \quad E = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_B$$

$$S = \frac{1}{V} \left(- \frac{\partial F}{\partial T} \right)_B \quad C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B$$

Les résultats analytiques sont faibles à trouver. Ils sont tracés, avec $n \equiv N/V$ à la page suivante.

Remarque que $\langle g \mu_B m_s \rangle = \mu_B \tanh \left(\frac{\mu_B B}{k_B T} \right)$
donne la loi de Curie

$$\chi \propto \frac{1}{T} \quad \text{pour } B \rightarrow 0$$

$\lambda \propto \frac{1}{T}$ pour $\omega \rightarrow \infty$

Thermodynamique d'un système à 2 niveaux

26 Isolated magnetic moments

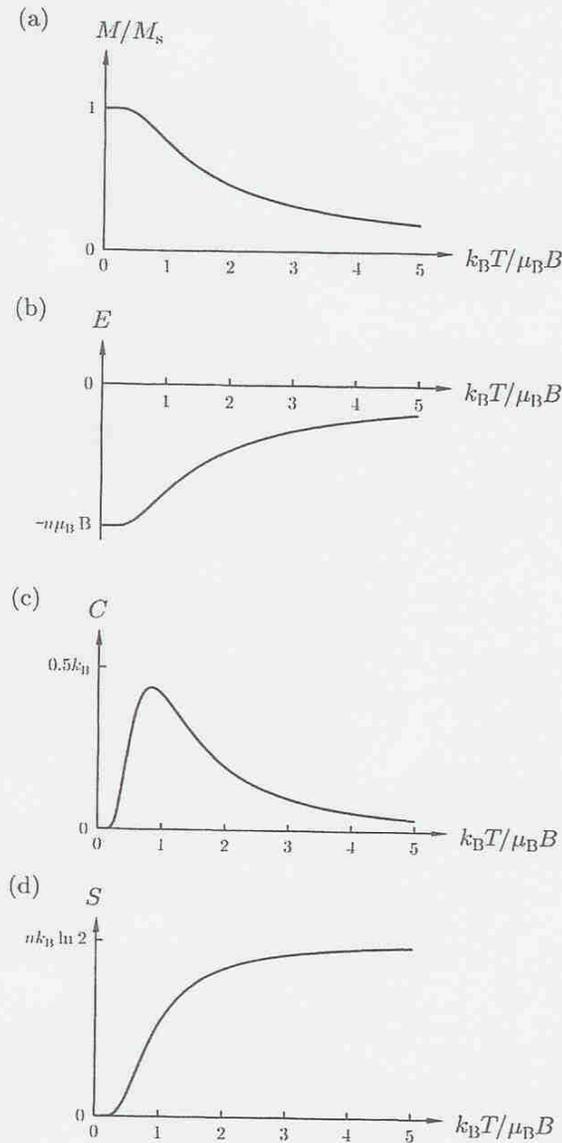


Fig. 2.8 The (a) magnetization M (normalized by the saturation magnetization), (b) energy E , (c) heat capacity C (at constant applied magnetic field) and (d) entropy S of a paramagnetic salt containing n non-interacting spin- $\frac{1}{2}$ ions per unit volume as a function of $k_B T / \mu_B B$. The quantities E , C and S are therefore plotted per unit volume of paramagnetic salt.

and the Helmholtz free energy can be evaluated using the expression $F = -k_B T \ln Z$ yielding the Helmholtz free energy for n spins per unit volume as

ch 2_3 Blundell

Paramagnétisme pour J quelconque (Brillouin)

$$E_{m_J} = + g_J \mu_B m_J B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

$$Z = \sum_{m_J = -J}^J e^{-\beta E_{m_J}} \quad (\vec{\mu} \text{ direction opposée à } \vec{J} \text{ pour électron})$$

La susceptibilité, à faible champ, est donnée par (dans le régime linéaire)

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{n \mu_0 \mu_{\text{eff}}^2}{3 k_B T}$$

où

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$$

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

g_J est le facteur g de Landé

Le facteur g_J vient du fait que le bon nombre quantique est J mais $\vec{\mu}$ n'est pas le long de \vec{J} :

$$\vec{\mu} = \mu_B (g_L \vec{L} + g_S \vec{S})$$

Van Vleck (paramagnétisme)

Si $\vec{J}=0$ alors $\langle 0 | \vec{\mu} | 0 \rangle = 0$. Si $\vec{J} \neq 0$ nous avons déjà calculé la contribution.

Même si $\vec{J}=0$, au deuxième ordre en théorie des perturbations, $\mathcal{H}_1 = \mu_B (\vec{L} + g \vec{S}) \cdot \vec{B}$ contribue.
En effet, soit \mathcal{H}_0 l'hamiltonien non-perturbé et \mathcal{H}_1 la perturbation.

$$(1) \quad (E - \mathcal{H}_0) |\Psi\rangle = \mathcal{H}_1 |\Psi\rangle$$

soit

$$(2) \quad |\Psi\rangle = |0\rangle + \sum_{n \neq 0} |n\rangle \langle n | \Psi \rangle \quad (\text{pas normalisé})$$

où $\mathcal{H}_0 |n\rangle = E_n |n\rangle$ sont les états propres de \mathcal{H}_0 .

$$\langle m | E_0 - \mathcal{H}_0 | \Psi \rangle = \langle m | \mathcal{H}_1 | \Psi \rangle$$

$$(3) \quad \langle m | \Psi \rangle = \frac{1}{E - E_m} \langle m | \mathcal{H}_1 | \Psi \rangle \quad \begin{array}{l} \text{au premier ordre,} \\ E \sim E_0 \text{ dans le dén.} \end{array}$$

donc, en utilisant (2) et (3),

$$\langle \Psi | \mathcal{H}_1 | \Psi \rangle = \langle 0 | \mathcal{H}_1 | 0 \rangle$$

$$+ 2 \langle 0 | \mathcal{H}_1 \sum_{n \neq 0} |n\rangle \langle n | \Psi \rangle$$

$$= 2 \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_1 | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_1 | 0 \rangle}{E_0 - E_n} < 0$$

car $E_n > E_0$

ce $|\Psi\rangle \sim |0\rangle$
à cet
ordre

suite

Ce terme est négatif et proportionnel à B^2

$$M = - \frac{\partial E}{\partial B} > 0 \text{ et linéaire en } B$$

$$\chi = \frac{M}{H} > 0 \text{ c'est donc une contribution paramagnétique (mais faible)}$$

Diamagnétisme

La valeur moyenne de l'énergie dans le fondamental $|0\rangle$ est donnée par $\langle 0 | H | 0 \rangle$. Au premier ordre en B^2 on peut négliger le changement de $|0\rangle$ causé par \vec{B} lorsqu'on traite le terme en $(\vec{B} \times \vec{r})^2$.

Donc,

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | x_i^2 + y_i^2 | 0 \rangle$$

$$\text{car } \vec{B} \times \vec{r}_i = \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & 0 & B \\ x_i & y_i & z_i \end{vmatrix} = B(-y_i \hat{x} + x_i \hat{y})$$

$$\text{Comme } \langle 0 | x_i^2 | 0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle$$

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{12m} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle$$

En mesurant la susceptibilité de différents sels NaF , NaCl , NaBr etc... Na^+ , Cl^- n'ont pas de paramagnétisme car leur structure est comme celle de Ne et Ar .

En estimant $\langle r_i^2 \rangle$ à partir des électrons de la dernière couche et en prenant $Z_{\text{eff}} = \#$ électrons dans la dernière couche, on obtient une comparaison satisfaisante entre théorie et expérience (page suivante)

20 janvier 2007
17:40

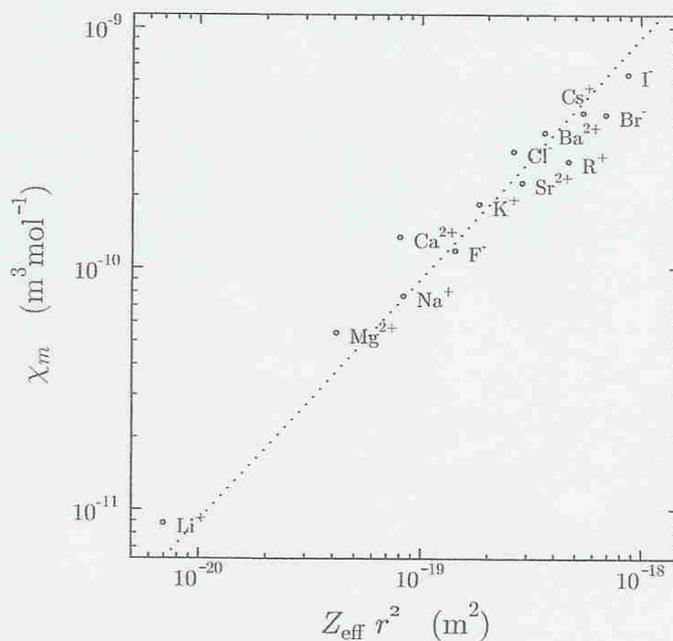


Fig. 2.2 The measured diamagnetic molar susceptibilities χ_m of various ions plotted against $Z_{\text{eff}} r^2$, where Z_{eff} is the number of electrons in the ion and r is a measured ionic radius.

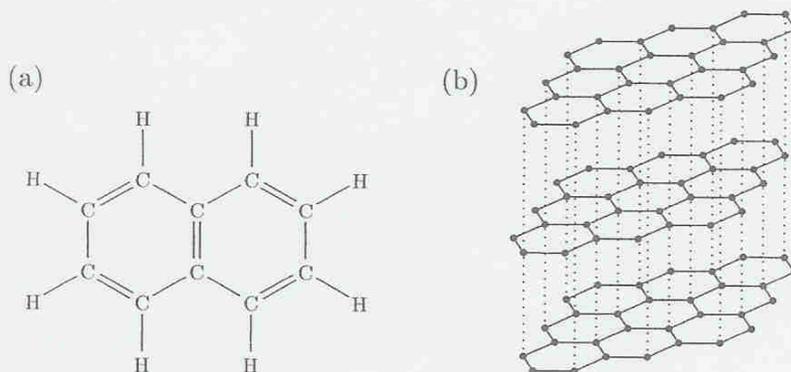


Fig. 2.3 (a) Naphthalene consists of two fused benzene rings. (b) Graphite consists of sheets of hexagonal layers. The carbon atoms are shown as black blobs. The carbon atoms are in registry in alternate, not adjacent planes (as shown by the vertical dotted lines).

The effective ring diameter is several times larger than an atomic diameter and so the effect is large. This is also true for graphite which consists of loosely bound sheets of hexagonal layers (Fig. 2.3(b)). The diamagnetic susceptibility is much larger if the magnetic field is applied perpendicular to the layers than if it is applied in the parallel direction.

Diamagnetism is present in all materials, but it is a weak effect which can either be ignored or is a small correction to a larger effect.

Ch 2.2 Blundell

2.6 Structure fine, hyperfine et effets E.D.Q.

21 janvier 2007
11:33

État fondamental de l'ion en tenant compte de Coulomb et de l'interaction spin-orbite.
Règles de Hund.

- (1) Maximiser \vec{S} car Pauli empêche que deux électrons soient dans le même état, ce qui minimise Coulomb.
- (2) Maximiser \vec{L} (étant donné \vec{S} maximum). Si les électrons tournent dans le même sens, cela minimise les collisions et donc Coulomb.
- (3) $J = |L - S|$ si la couche est moins que demi-remplie, et $J = |L + S|$ si elle est plus que demi-remplie. Ceci minimise $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ (spin-orbite)

La règle 3 n'est pas toujours applicable car l'interaction spin-orbite peut-être plus petite que d'autres effets, e.g. le champ cristallin.
(explications à suivre)

↳ la constante de couplage spin-orbite est proportionnelle

$$\text{à } \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \sim \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{-Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \propto \frac{Z}{r^3}$$
$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \sim Z^3 \text{ donc } \lambda \propto Z^4$$

L'interaction spin-orbite varie beaucoup

$$\lambda_{ph} \sim 10^5 \lambda_c$$

Russel-Sanders et j-j

Pour Pb, on suppose que $\vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$ implique que $\vec{J}_i = \vec{L}_i + \vec{S}_i$ de chaque électrons est une bonne base pour faire la théorie des perturbations. C'est ce qu'on appelle le couplage j-j (on parle de la théorie des perturbations pour l'interaction e-e)

Pour les éléments plus légers et pour les éléments correspondant à la couche 3d ou 4f,

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	*	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	†	104	105	106	107	108	109									
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

*	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
†	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Fig 2-4 Blundell

la troisième règle de Hund s'applique bien.
Encore mieux pour 4f qui sont moins influencés par le champ cristallin à cause des orbitales pleines 5s et 5p qui sont plus grandes que la 4f pas complètement remplie.

Couplage L-S

Dans ce dernier cas, on suppose que L^2 et S^2 sont conservés. On écrit le couplage spin-orbite sous la forme

$$\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

C'est le couplage dit de Russell-Saunders.

Lorsque plusieurs électrons sont présents il ne faut pas oublier que $\vec{B} = \vec{E} \times \vec{v}$ contient le champ électrique de tous les électrons.

Si on a effectivement $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ on vérifie facilement que

$$[L^2, \vec{L} \cdot \vec{S}] = [S^2, \vec{L} \cdot \vec{S}] = 0$$

mais que

$$[L^2, \vec{L} \cdot \vec{S}] \neq 0$$
$$[S^2, \vec{L} \cdot \vec{S}] \neq 0$$

Par contre

$$(\vec{L} + \vec{S})^2 = J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \text{ donc}$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (J^2 - L^2 - S^2) \text{ ce qui implique}$$

que

J^2, J_z, L^2, S^2 sont de bons nombres quantiques (J est conservé)

Addition des moments cinétiques

On part de $(2L+1)(2S+1)$ états

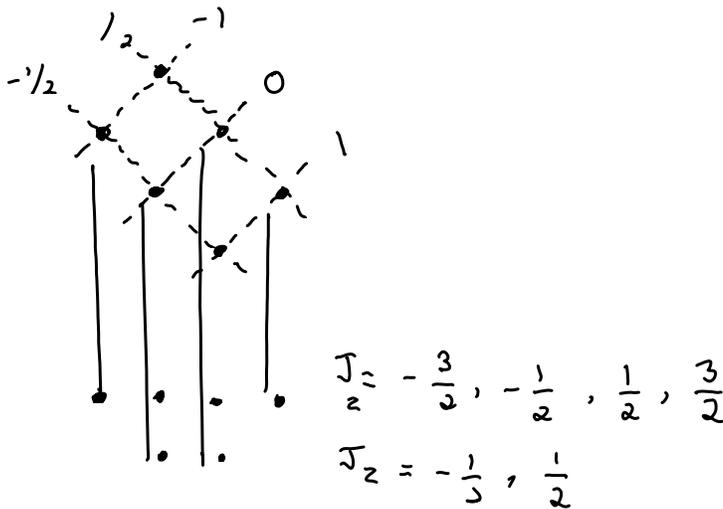
Les valeurs de J permises vont de $|L-S|$ à $L+S$

$$\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) = (2L+1)(2S+1)$$

$$|J, J_z, L, S\rangle = \sum_{L_z=-L}^L \sum_{S_z=-S}^S |L, L_z, S, S_z\rangle \langle L, L_z, S, S_z | J, J_z, L, S\rangle$$

Ce sont les
"coefficients de Clebsch-Gordon"

Exemple $L=1, S=1/2$



Notation:

$$|J, J_z, L, S\rangle \rightarrow {}^{2S+1}L_J$$

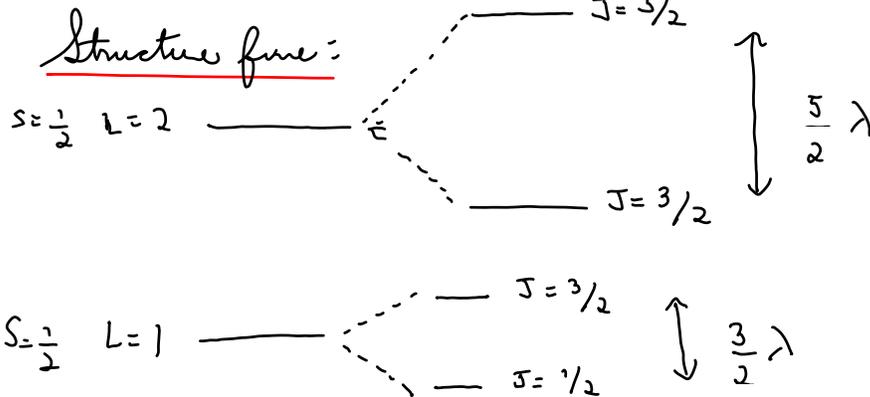
où L est écrit comme une lettre

L	0	1	2	3	4	5	6
	S	P	D	F	G	H	I

Troisième règle de Hund

Elle se vérifie à partir de

$$\lambda \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$



Pour L et S fixes on a que la partie spin-orbite contribue

$$E(J) = \lambda \langle L \cdot S \rangle \text{ donc}$$

$$E(J) - E(J-1) = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - (J-1)J] = \lambda J$$

Expérimentalement, J se trouve facilement en appliquant \vec{B} et en comptant $(2J+1)$ niveaux.

Pour extraire S et L (par exemple ci-dessus on a deux niveaux $J = 3/2$ avec L différents) on peut mesurer la susceptibilité paramagnétique. Le coefficient de la loi de Curie est proportionnel à $\frac{g_J^2}{4} J(J+1)$. Comme g_J dépend de L et S on peut extraire de l'information sur ces quantités. Dans le tableau page suivante on donne la valeur de $P \equiv g_J J(J+1)$

Table 2.2 Magnetic ground states for 4f ions using Hund's rules. For each ion, the shell configuration and the predicted values of S , L and J for the ground state are listed. Also shown is the calculated value of $p = \mu_{\text{eff}}/\mu_B = g_J[J(J+1)]^{1/2}$ using these Hund's rules predictions. The next column lists the experimental value p_{exp} and shows very good agreement, except for Sm and Eu. The experimental values are obtained from measurements of the susceptibility of paramagnetic salts at temperatures $k_B T \gg E_{\text{CEF}}$ where E_{CEF} is a crystal field energy.

ion	shell	S	L	J	term	p	p_{exp}
Ce ³⁺	4f ¹	1/2	3	5/2	² F _{5/2}	2.54	2.51
Pr ³⁺	4f ²	1	5	4	³ H ₄	3.58	3.56
Nd ³⁺	4f ³	3/2	6	9/2	⁴ I _{9/2}	3.62	3.3-3.7
Pm ³⁺	4f ⁴	2	6	4	⁵ I ₄	2.68	-
Sm ³⁺	4f ⁵	5/2	5	5/2	⁶ I _{5/2}	0.85	1.74
Eu ³⁺	4f ⁶	3	3	0	⁷ F ₀	0.0	3.4
Gd ³⁺	4f ⁷	7/2	0	7/2	⁸ S _{7/2}	7.94	7.98
Tb ³⁺	4f ⁸	3	3	6	⁷ F ₆	9.72	9.77
Dy ³⁺	4f ⁹	5/2	5	15/2	⁶ H _{15/2}	10.63	10.63
Ho ³⁺	4f ¹⁰	2	6	8	⁵ I ₈	10.60	10.4
Er ³⁺	4f ¹¹	3/2	6	15/2	⁴ I _{15/2}	9.59	9.5
Tm ³⁺	4f ¹²	1	5	6	³ H ₆	7.57	7.61
Yb ³⁺	4f ¹³	1/2	3	7/2	² F _{7/2}	4.53	4.5
Lu ³⁺	4f ¹⁴	0	0	0	¹ S ₀	0	0

← Déviation à cause de niveaux excités trop près du fondamental

the 3d ions).¹³ S rises and becomes a maximum in the middle of each group. L and J have maxima at roughly the quarter and three-quarter positions, although for J there is an asymmetry between these maxima which reflects the differing rules for being in a shell which is less than or more than half full.

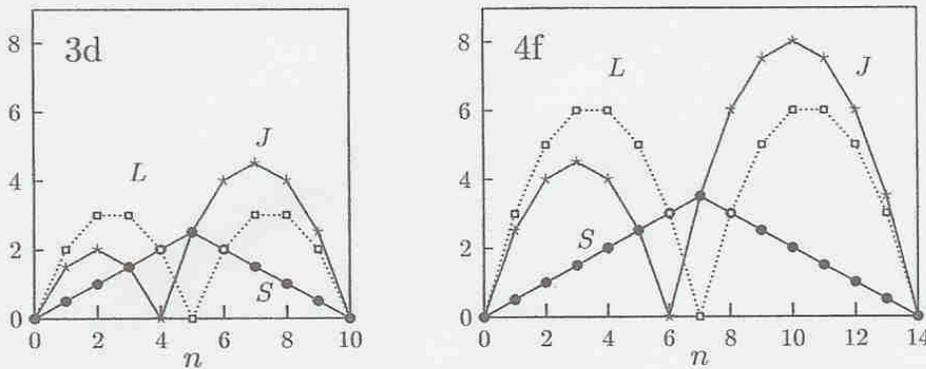


Fig. 2-5 règle de Hund Blundell

Déplacement de Lamb

Lorsqu'on passe de Dirac à Schrödinger, l'électron devient "étendu". (Propriété générale des "projections")

L'électron devient "étendu"

sur une distance $\lambda_c = \frac{h}{mc}$

Une interprétation en terme de Darwin :

$$V \rightarrow V + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V \quad \text{avec } \langle x^2 \rangle = \lambda^2$$

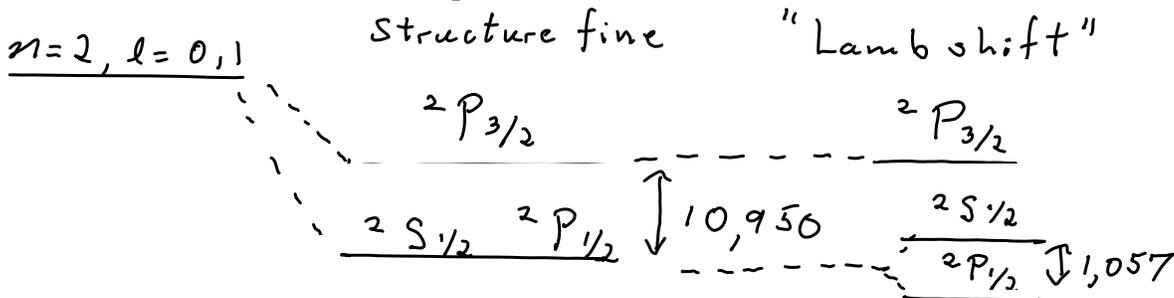
même en terme de Darwin $\frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V$

Il y a une contribution à $\langle x^2 \rangle$ qui vient du photon, i.e. des aspects dynamiques du champ E.M.

$$\Delta E = \sum_n \frac{\langle 0 | H | n \rangle \langle n | H | 0 \rangle}{E_n - E_0 + i\gamma}$$

Il peut y avoir des photons (virtuels) dans les états intermédiaires car H, peut en créer. Le calcul est non-trivial car il contient ∞ (renormalisation),

Exemple (fréquences en MHz) (Schwabl p 188)



Hyperfine

Les noyaux ont un spin et un moment cinétique et un moment magnétique associé

$$\mu = g_I \mu_N I \quad \text{où } I \text{ est le moment cinétique, } (g_I = 5.586 \text{ pour proton})$$

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2M} \quad \text{où } M \sim 2000 m$$

ce moment magnétique est donc beaucoup plus petit que celui des électrons

Comme

$$H_{\text{hyperfis}} = \lambda \vec{I} \cdot \vec{J}$$

on a que $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ est conservé.

Les états avec J donné se sous-divisent !

La structure de niveaux de la page précédente se subdivise encore : (i.e. tenir compte de F_{orb} , puis du couplage hyperfin).

$$\underline{2P_{3/2}} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{c} \updownarrow \\ \updownarrow \\ \updownarrow \end{array} \quad 23.6 \text{ MHz}$$

$$\underline{2S_{1/2}} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{c} \updownarrow \\ \updownarrow \end{array} \quad 177 \text{ MHz}$$

$$\underline{2P_{1/2}} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} \quad \begin{array}{c} \updownarrow \\ \updownarrow \end{array} \quad 59 \text{ MHz}$$

Schwab
p. 188

2.7 Environnements, champ cristallin, effet J-

J-

21 janvier 2007
15:53

Il faut d'abord se rappeler la forme des orbitales atomiques

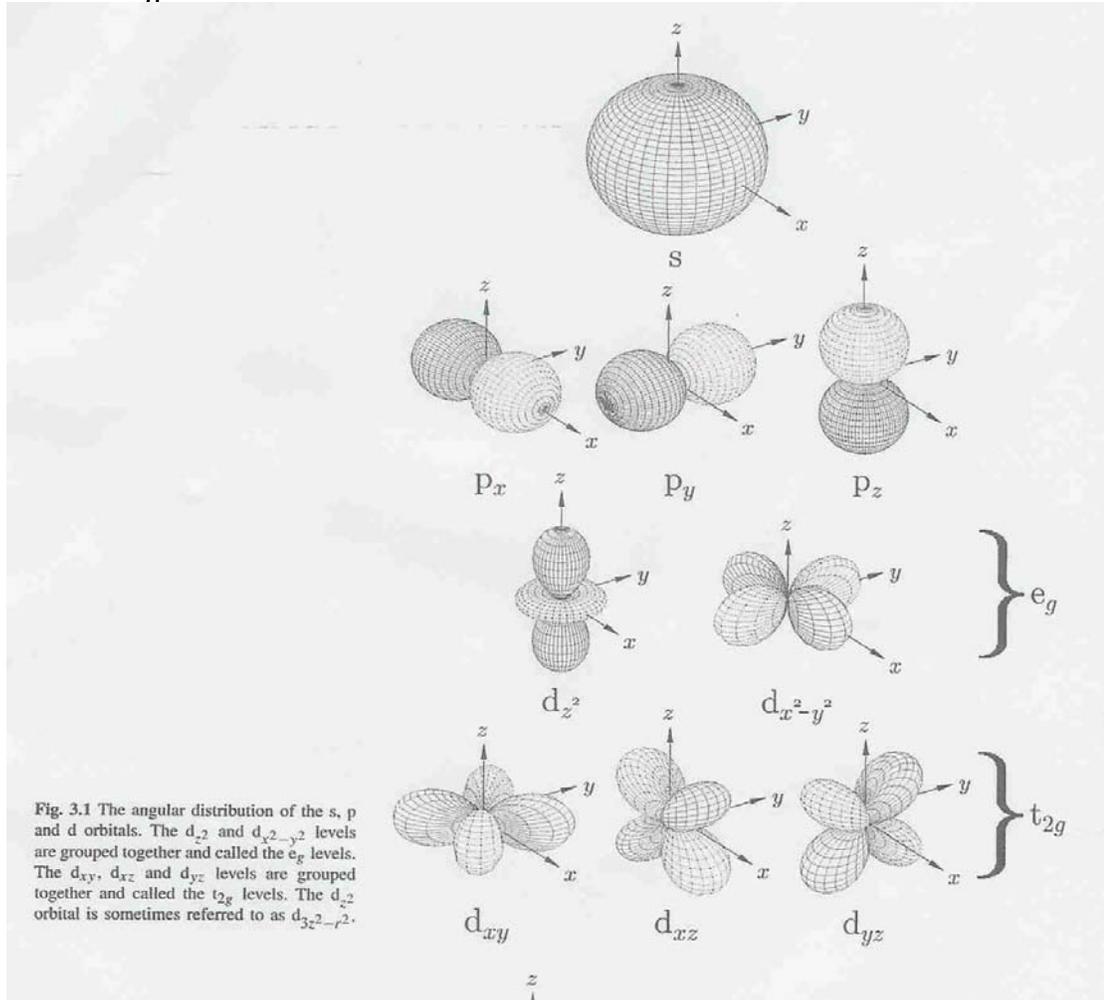


Fig 2-7 Blundell

Les orbitales d sont dégénérées dans un environnement à symétrie sphérique, mais pas en présence des charges des autres atomes (théorie des ligands). Dans un environnement octaédrique ou tétraédrique on regroupe (cf Chap. 3)

$$t_{2g} = d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$$

$$e_g = d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$$

Octaèdre → Des considérations simples d'électrostatique montrent que $E_{t_{2g}} < E_{e_g}$
 Tétraèdre → $E_{e_g} < E_{t_{2g}}$

On retrouve ces environnements beaucoup dans les oxydes métalliques

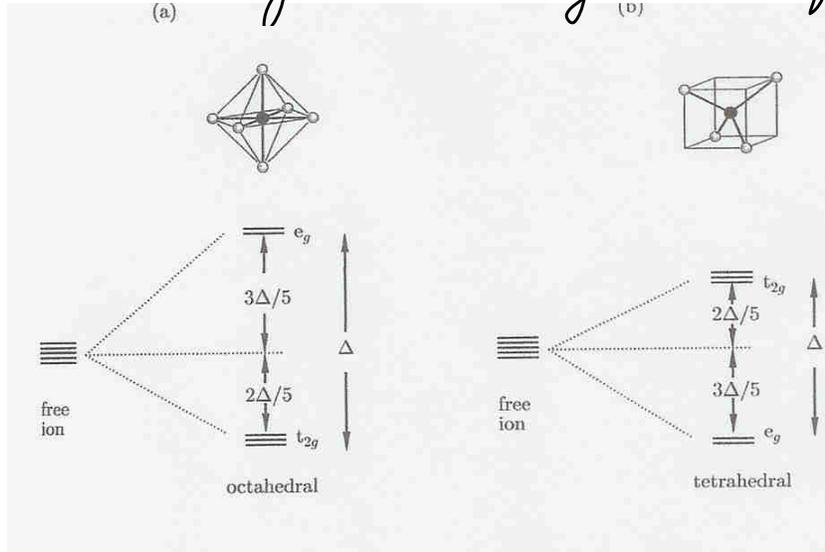
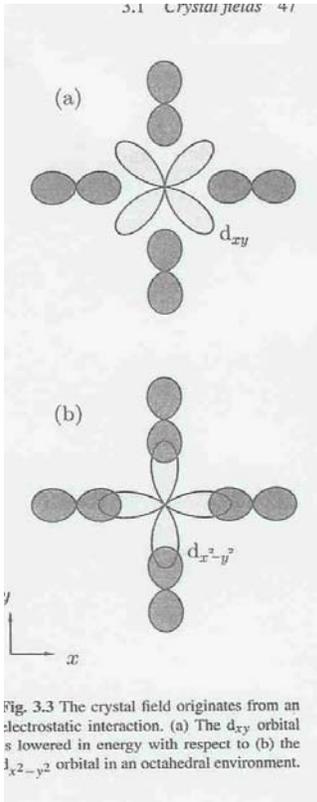
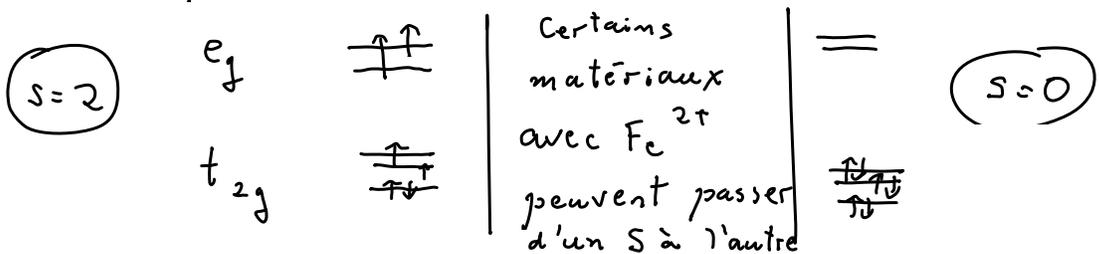


Fig 3-1 Blundell

Il y a compétition avec U , énergie de double occupation. Par exemple, pour Fe^{2+} qui a $3d^6$
Champ cristallin faible. Champ crist. fort



"Quenching" (élimination) du moment orbital

Pour les éléments 3d sous forme d'oxydes métalliques, la règle de Hund ne semble pas bien fonctionner

Table 3.1 Magnetic ground states for 3d ions using Hund's rules. For each ion, the shell configuration and the predicted values of S , L and J for the ground state are listed. Also shown is the calculated value of $p = \mu_{\text{eff}}/\mu_B$ for each ion using Hund's rules predictions. This is given the symbol $p_1 = g_J [J(J+1)]^{1/2}$ and the next column lists the experimental values p_{exp} which are derived from measurements on paramagnetic salts containing the relevant ions. This agrees much better with $p_2 = 2[S(S+1)]^{1/2}$, which assumes orbital quenching, so that $L = 0$, $J = S$ and $g_J = 2$.

ion	shell	S	L	J	term	p_1	p_{exp}	p_2
Ti ³⁺ , V ⁴⁺	3d ¹	1/2	2	3/2	² D _{3/2}	1.55	1.70	1.73
V ³⁺	3d ²	1	3	2	³ F ₂	1.63	2.61	2.83
Cr ³⁺ , V ²⁺	3d ³	3/2	3	3/2	⁴ F _{3/2}	0.77	3.85	3.87
Mn ³⁺ , Cr ²⁺	3d ⁴	2	2	0	⁵ D ₀	0	4.82	4.90
Fe ³⁺ , Mn ²⁺	3d ⁵	5/2	0	5/2	⁶ S _{5/2}	5.92	5.82	5.92
Fe ²⁺	3d ⁶	2	2	4	⁵ D ₄	6.70	5.36	4.90
Co ²⁺	3d ⁷	3/2	3	9/2	⁴ F _{9/2}	6.63	4.90	3.87
Ni ²⁺	3d ⁸	1	3	4	³ F ₄	5.59	3.12	2.83
Cu ²⁺	3d ⁹	1/2	2	5/2	² D _{5/2}	3.55	1.83	1.73
Zn ²⁺	3d ¹⁰	0	0	0	¹ S ₀	0	0	0

$L = 0$ fonctionne bien. Les autres cas sont plus près de $p_2 = g \sqrt{S(S+1)}$ avec $g = 2$.

C'est comme si on avait $L = 0$

Le champ cristallin domine sur $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$.

Dans ce cas les fonctions propres sont réelles et $\langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle = 0$

Fig 3_4 Blundell

car $\vec{L} = -i \vec{r} \times \vec{V}$ est imaginaire pur mais $\langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle$ est réel or $\langle 0 | \vec{L} | 0 \rangle$ doit être réel car \vec{L} est hermitique.

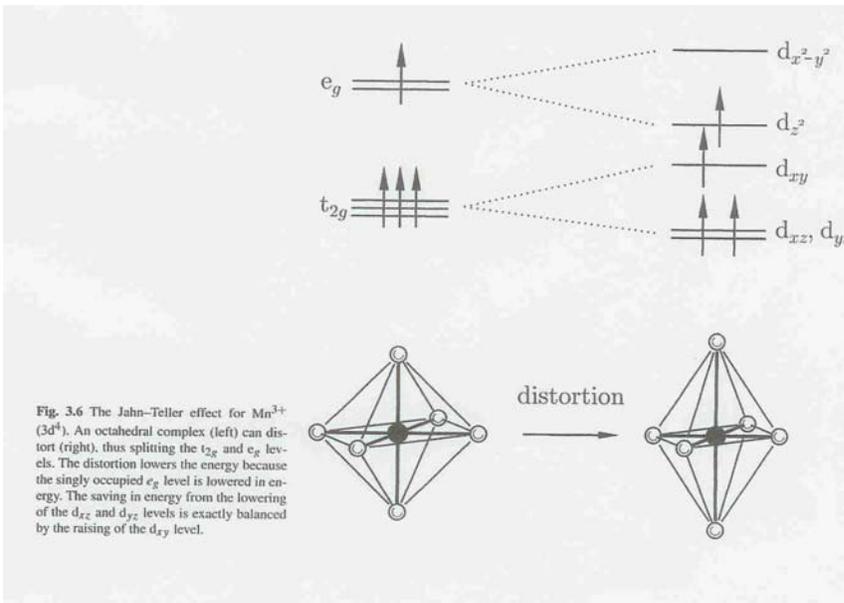
Autre interprétation : \vec{L} précesse dans le champ cristallin.

Effet Jahn-Teller

Jusqu'à maintenant : environnement cristallin influence propriétés magn.

Nous allons voir que les propriétés magnétiques peuvent influencer l'environnement cristallin.

La distortion d'un octaèdre par exemple coûte de l'énergie élastique mais le gain en énergie électronique peut être plus grand. C'est l'effet Jahn-Teller illustré ci-dessous pour Mn^{3+} ($3d^4$). L'effet n'existe pas pour Mn^{4+} ($3d^3$)



Ch. 3_3 Blundell

Autres effets :

- À haute température la distortion peut changer de direction. C'est l'effet Jahn-Teller dynamique, (à $T=0$ il y a un effet tunnel entre les différentes orientations.)
- Dans les matériaux avec un mélange de Mn^{3+} et Mn^{4+} la distortion peut sauter d'un site à l'autre
- Dans certains matériaux (e.g. $DyVO_4$) l'effet peut se produire de façon coopérative. L'effet Jahn-Teller coopératif.

Effet de l'interaction spin-orbite

En l'incluant comme une perturbation, on trouve que

- Le fondamental contient des contributions avec $L \neq 0$
- Ceci implique que a) $g \neq 2$

b) g devient légèrement anisotrope

Par exemple dans les hauts t_c , $g=2.1$ dans le plan et $g=2.3$ selon l'axe c .