

Paramagnétisme atomique

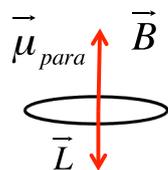
$$H = H_0 + \mu_B \vec{B} \cdot \vec{L} + \frac{e^2}{8m} (\vec{B} \wedge \vec{r})^2$$

$$\mu_B = \frac{\hbar |e|}{2m} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1} = 5.8 \cdot 10^{-5} \text{ eV.T}^{-1}$$

$$\langle H_z \rangle (1T) \approx 0.1 \text{ meV}$$

terme paramagnétique H_z

$$H_z = -\vec{\mu}_{para} \cdot \vec{B}$$

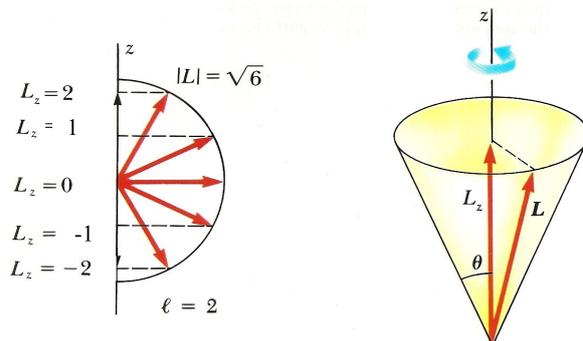


$$\vec{\mu}_{para} = -\mu_B \vec{L}$$

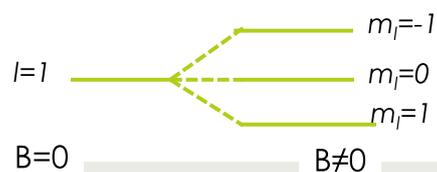
abaissement de l'énergie si $\vec{\mu}_{para} // \vec{B}$

similaire au cas classique mais L est quantifié.

- moment magnétique permanent
- levée de dégénérescence $E(m_l)$: effet Zeeman



$$\begin{aligned} L^2 |l, m_l\rangle &= l(l+1) |l, m_l\rangle \\ L_z |l, m_l\rangle &= m_l |l, m_l\rangle \quad m_l \in [-l, l] \end{aligned}$$



Diamagnétisme atomique

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

terme diamagnétique H_{dia}

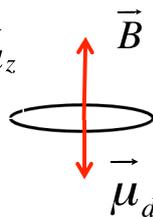
si $\vec{B} = B\vec{u}_z$

$$H_{dia} = \frac{e^2}{8m} B^2 \left[\vec{u}_z \wedge (x\vec{u}_x + y\vec{u}_y) \right]^2 = \frac{e^2}{8m} B^2 (-y\vec{u}_x + x\vec{u}_y)^2 = \frac{e^2}{8m} B^2 (x^2 + y^2) \approx a_0^2$$

→ H_{dia} toujours positif

$$\vec{\mu}_{dia} = -\frac{\partial \langle H_{dia} \rangle}{\partial \vec{B}} = -\frac{e^2}{4m} B_0 \langle (x^2 + y^2) \rangle \vec{u}_z$$

→ $\vec{\mu}_{dia}$ anti // à \vec{B}
nul si $B=0$



diamagnétisme de Larmor

$$\frac{H_{dia}}{H_z} \approx 10^{-6} B(T)$$

en général: $H_{dia} \ll H_z$

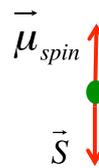
(exceptions!)

spin

Spin = moment magnétique intrinsèque de l'électron

$$\boxed{\vec{\mu}_{spin} = -g\mu_B \vec{S}} \quad g \approx 2 \quad (\text{cf. équation de Dirac})$$

$$\left. \begin{aligned} S^2 |s, m_s\rangle &= s(s+1) |s, m_s\rangle \\ S_z |s, m_s\rangle &= m_s |s, m_s\rangle \end{aligned} \right\} \text{électron: } s = \frac{1}{2} \quad m_s = \pm \frac{1}{2}$$



➔ contribution additionnelle au terme Zeeman H_z

$$\boxed{H_z = \mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B}}$$

2 composantes au moment magnétique atomique:

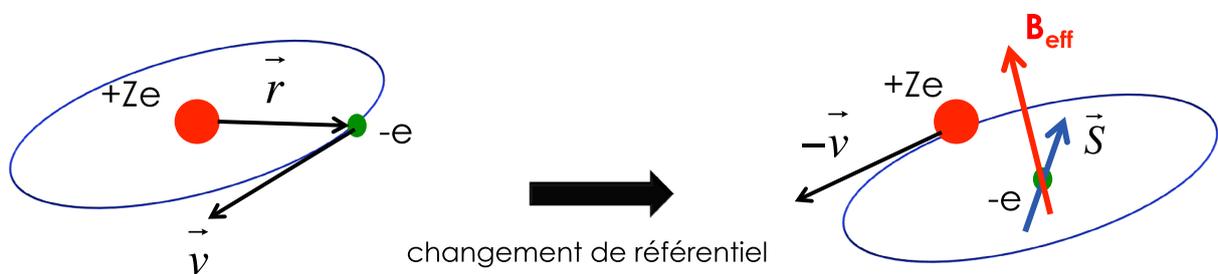
$$\boxed{\vec{\mu}_{para} = -\mu_B \cdot (\vec{L} + g\vec{S})}$$

orbitale

spin

➔ couplage spin-orbite

Couplage spin orbite (I)



l'électron sent un champ magnétique effectif B_{eff} du au mouvement relatif de la charge du noyau

dans le référentiel de l'électron on a: $\vec{B}_{\text{eff}} = -\frac{\vec{v} \wedge \vec{E}}{c^2}$ si $\frac{v^2}{c^2} \ll 1$ avec $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi = \left| \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \right| \vec{r}$
 (cf transformation de Lorentz) sym. sphérique

\rightarrow couplage spin - B_{eff}
 Hamiltonien spin-orbite $H_{SO} = \mu_B \vec{S} \cdot \vec{B}_{\text{eff}} = -\mu_B \frac{1}{c} \left| \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \right| \vec{S} \cdot (\vec{v} \wedge \vec{r}) = \mu_B \frac{\hbar}{mc} \left| \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \right| \vec{S} \cdot \vec{L}$
 $-\frac{\hbar \vec{L}}{m} = \vec{v} \wedge \vec{r}$

\rightarrow $H_{SO} = \lambda \vec{S} \cdot \vec{L}$

- λ positif et croît avec nombre atomique Z
- conséquence importante: L et S ne sont plus de bons nombres quantiques!

Couplage spin orbite (II)

Relations de commutations

$$H = H_0 + \lambda \vec{S} \cdot \vec{L}$$

\swarrow
 sym. sphérique (L^2)

$$\begin{aligned}
 [L_i, L_j] &= i\hbar \epsilon_{ijk} L_k & \longrightarrow & [H_{SO}, L_z] \neq 0 & [H_{SO}, L^2] = 0 & [H_0, H_{SO}] = 0 \\
 [S_i, S_j] &= i\hbar \epsilon_{ijk} S_k & & [H_{SO}, S_z] \neq 0 & [H_{SO}, S^2] = 0 & \\
 [L^2, L_i] &= 0 & & & & \\
 [S^2, S_i] &= 0 & & & &
 \end{aligned}$$

- m_s et m_l ne sont plus des bons nombres quantiques
- Il existe une base d'états propres commune

Moment cinétique total

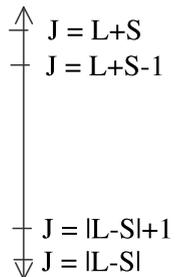
$$\boxed{\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}} \longrightarrow [J_z, \vec{L} \cdot \vec{S}] = [L_z, \vec{L} \cdot \vec{S}] + [S_z, \vec{L} \cdot \vec{S}] = 0 \quad (\text{à vérifier !})$$

$$J^2 = L^2 + S^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \longrightarrow [J^2, \vec{L} \cdot \vec{S}] = 0 \quad \mathbf{j, m_j, l \text{ et } s \text{ bons nombres quantiques}}$$

Spectre de structure fine

$$\Delta E_{jls} = \langle jm_j ls | H_{SO} | jm_j ls \rangle = \lambda \langle jm_j ls | \frac{(J^2 - S^2 - L^2)}{2} | jm_j ls \rangle = \frac{\lambda}{2} (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$$

\longrightarrow levée de dégénérescence $(2l+1)(2s+1)$ à $B=0$



Couplage spin orbite vs effet Zeeman

Hamiltonien total $H = H_0 + H_z + H_{SO} + \cancel{H_{dia}}$

2 perturbations

$$H_{SO} = \lambda \vec{S} \cdot \vec{L} \quad \begin{aligned} [H_z, H_{SO}] &\neq 0 \\ [H_z, J^2] &\neq 0 \end{aligned}$$

$$H_z = \mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad [H_z, J_z] = 0$$

➔ j n'est plus en bon nombre quantique en champ

2 approximations:

champs faibles $H_z \ll H_{SO}$

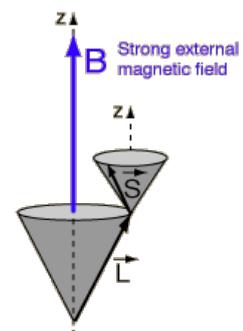
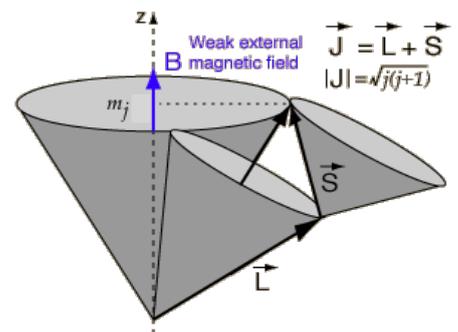
j, m_j, l et s bons nombres quantiques

H_z est traité en perturbation sur les états $|j m_j l s\rangle$

champs forts $H_z \gg H_{SO}$

l, s, m_l et m_s bons nombres quantiques

H_{SO} est traité en perturbation sur les états $|l m_l m_s\rangle$

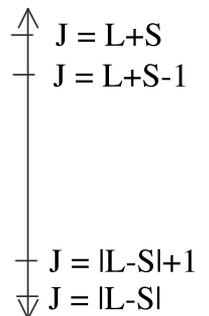


Limite bas champ (I)

Dans la plupart des cas $H_z \ll H_{SO}$

spectre non-perturbé $E_{jls} = E_0 + \frac{\lambda}{2}(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$

$$\Delta E_z = \langle jm_jls | \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} | jm_jls \rangle + \sum_{j'} \frac{|\langle jm_jls | \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} | j' m_jls \rangle|^2}{E_j - E_{j'}} + \dots$$



limite très bas champ: développement en perturbation de H_z au premier ordre

$$\Delta E_z \approx \langle jm_jls | \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) | jm_jls \rangle = \mu_B B \langle jm_jls | (J_z + S_z) | jm_jls \rangle$$

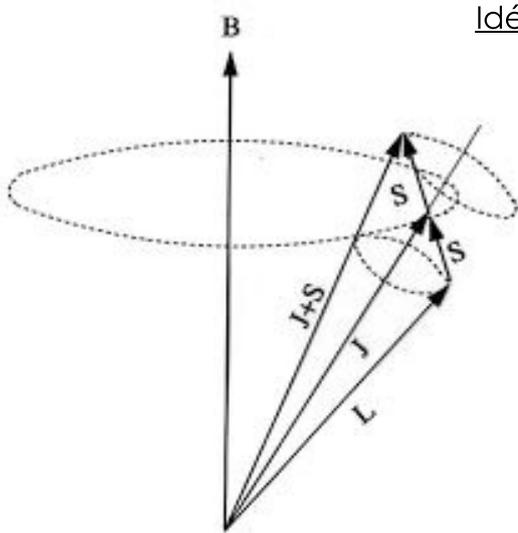
$$\langle jm_jls | J_z | jm_jls \rangle = m_j$$

$$\langle jm_jls | S_z | jm_jls \rangle = ?$$

théorème de Wigner-Eckart (« projection theorem »)
Sakurai, Modern Quantum Mechanics 3.10

$$\langle jm_jls | T_i | jm_jls \rangle = \frac{\langle jm_jls | \vec{T} \cdot \vec{J} | jm_jls \rangle}{j(j+1)} \langle jm_jls | J_i | jm_jls \rangle$$

Limite bas champ (II): argument géométrique



Idée: trouver g_J tel que: $H_z = \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \approx \mu_B g_J \vec{J} \cdot \vec{B}$

$$H_z = \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} = \mu_B (\vec{J} + \vec{S}) \cdot \vec{B} = \mu_B \vec{J} \cdot \vec{B} \left[1 + \frac{\vec{S} \cdot \vec{B}}{\vec{J} \cdot \vec{B}} \right]$$

Approx.: J bon nombre quantique
S précesse autour de J: projection de S sur J

$$\frac{\vec{S} \cdot \vec{B}}{\vec{J} \cdot \vec{B}} \approx \frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{J^2}$$

$$\frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{J^2} = \frac{S^2 + \vec{S} \cdot \vec{L}}{J^2} = \frac{S^2 + \frac{J^2 - S^2 - L^2}{2}}{J^2}$$

au premier ordre, on évalue sur les $|jm_j ls\rangle \rightarrow \frac{\vec{S} \cdot \vec{J}}{J^2} = \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$

effet Zeeman effectif

$$H_z = \mu_B g_J \vec{J} \cdot \vec{B}$$

facteur de Landé:

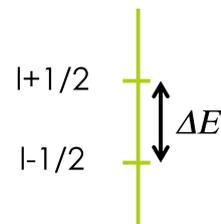
$$g_J = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

Limite bas champ: facteur de Landé (III)

orbitale l et $s=1/2$ $j = l \pm \frac{1}{2}$

B=0 $E_{jls} = E_0 + \frac{\lambda}{2}(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$

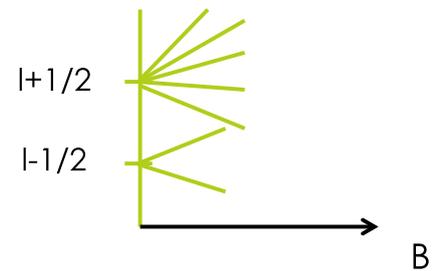
➔ 2 niveaux: $\Delta E = E_{l+1/2} - E_{l-1/2} = \lambda(l + \frac{1}{2})$



B≠0 levée de dégénérescence des m_j

$$E_{jm,ls} = \mu_B m_j g_J B \quad m_j = m_l + m_s$$

➔ $2j+1$ niveaux $m_j \in [-j, j]$



Exemple $l=3$ et $s=1/2$ donc $j=7/2, 5/2$

➔ $\Delta E = 7/2 \lambda$ $g_J = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$

$g_{7/2} = 1.14$ 8 niveaux

$g_{5/2} = 0.86$ 6 niveaux

Magnétisme atomique à N électrons

$$H = H_0 + H_{SO} + H_{ee}$$

- N électrons: interaction coulombienne électron-électron
- le problème devient à N corps: pas de solution générale

(1) H_{ee} : électron soumis à une interaction effective moyenne due aux autres électrons
symétrie sphérique préservée (approx. Hartree)

$$\begin{aligned} \Rightarrow \vec{L} &= \sum_i \vec{L}_i && \text{bons nombres quantiques en absence de spin-orbite} \\ \vec{S} &= \sum_i \vec{S}_i \end{aligned}$$

(2) interaction électrostatique forte: $\approx eV \Rightarrow H_{SO} \ll H_{ee}$

$$\Rightarrow H_{SO} = \sum_i \lambda_i \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i \approx \lambda(l,s) \vec{L} \cdot \vec{S} \Rightarrow \boxed{\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}} \text{ bon nombre quantique}$$

« **super électron** » **L, S et J**: approximation de Russel-Saunders
(valide pour $Z < 50$, déviations au delà)

Règles de Hund

Valeurs de l, s et j : remplissage des orbitales pour état fondamental

Ex : $4f^2$

m_l	-3	-2	-1	0	1	2	3	? ↑
m_s		↑						

Règles semi-empiriques: principe de Pauli, minimiser l'interaction coulombienne puis spin-orbite

1^{ère} règle: s est maximum
2^{ème} règle: l est maximum } minimise interaction coulombienne direct / échange intra-atomique

3^{ème} règle: $j = l + s$ si orbitale plus qu'à moitié remplie
 $j = |l - s|$ si orbitale moins qu'à moitié remplie } spin-orbite: signe de $\lambda(L,S)$

ex: $\text{Pr}^{3+} (4f^2)$ $l=5, s=1$ et $j=4$ $m_j \in [-4, +4]$

$$H_z = \mu_B g_J \vec{J} \cdot \vec{B}$$

9 valeurs du moment magnétique

Approximation de Russel-Saunders (retour)

$$H_{SO} = \sum_i \lambda_i \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i = \lambda_0 \sum_i \vec{L}_i \cdot \vec{S}_i$$

N électrons dans niveaux n,l (3d, 4f...)

Les S_i sont soit parallèles soit antiparallèle à S

perturbation au premier ordre:
$$E_{SO} = \langle LS | H_{SO} | LS \rangle = \lambda_0 \left[\sum_{i,up} \frac{\langle \vec{L}_i \cdot \vec{S} \rangle}{N} - \sum_{i,down} \frac{\langle \vec{L}_i \cdot \vec{S} \rangle}{N} \right]$$

(I) Cas inférieur au demi-remplissage: une seule direction de spin (Règle de Hund 1)

$$E_{SO} = \frac{\lambda_0}{N} \left\langle \vec{S} \cdot \sum_{i,up} \vec{L}_i \right\rangle = \frac{\lambda_0}{N} \langle \vec{S} \cdot \vec{L} \rangle$$

m_l	-3	-2	-1	0	1	2	3
m_s	↑	↑					

(II) Cas supérieur au demi-remplissage: une des sommes implique tous les m_l donc 0

$$E_{SO} = -\frac{\lambda_0}{N} \left\langle \vec{S} \cdot \sum_{i,down} \vec{L}_i \right\rangle = -\frac{\lambda_0}{N} \langle \vec{S} \cdot \vec{L} \rangle$$

m_l	-3	-2	-1	0	1	2	3
m_s	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑

Résumé du magnétisme atomique

Atome à 1 électron $H = H_0 + H_{SO} + H_z + \cancel{H_{dia}}$ $[H_z, H_{SO}] \neq 0$

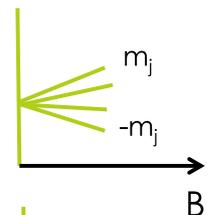
2 régimes

- **champs faibles** $H_z \ll H_{SO}$

j, m_j, l et s bons nombres quantiques $|jm_jls\rangle$

$$H_z = \mu_B g_J \vec{J} \cdot \vec{B}$$

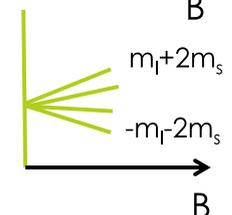
g_J facteur de Landé



- **champs forts** $H_z \gg H_{SO}$

l, s, m_l et m_s bons nombres quantiques $|lsm_l m_s\rangle$

$$H_z = \mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B}$$



Atome à N électrons $H = H_0 + H_{ee} + H_{SO} + H_z$

$H_z, H_{SO} \ll H_{ee}$

- approximation de Russel-Saunders: super-électron
- L, S et J donnés par les règles de Hund: H_{ee}
- on se restreint à un sous-espace L,S donné par H_{ee}

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Résumé du magnétisme atomique

structure fine de $\text{Co}^{2+} 3d^7$:
 $S=3/2, L=3, J=9/2, g_J=5/3$

-2	-1	0	1	2
↑	↑	↑	↑↓	↑↓

état fondamental

