

Propriétés magnétiques des Solides

habituellement: requiert descripⁿ au delà de théorie des bandes (cf modèle de Hubbard)

• dû aux électrons $\rightarrow$ magnéton de Bohr $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$

$\rightarrow$ masse $M_{\text{noyau}} \gg m_e \Rightarrow$ moment magnétique négligeable

$$\left(\vec{M} = \gamma \vec{L}, \gamma: \text{rapport gyromagnétique} = -\frac{q}{2m} \right. \\ \left. \text{et } L_y = m\hbar \Rightarrow M_y = m\hbar\gamma_e = \frac{m\hbar e}{2m} \right)$$

1. Différents types de magnétisme

Quand on applique 1 champ magnétique H sur 1 solide

$\rightarrow$ champ $\vec{B}$ senti par e^- $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \chi \vec{H}) = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$

$\vec{M}$: aimantation du matériau (moment magnétique / volume)

χ = susceptibilité magnétique

• dans la pratique: χ est faible $\Rightarrow \vec{B} \approx \mu_0 \vec{H} \Rightarrow \vec{M} = \chi \frac{\vec{B}}{\mu_0}$

$\Rightarrow$ * phase paramagnétique: $\chi > 0 \Leftrightarrow$ l'aimantation s'aligne avec le champ
ex: spins $\uparrow$ libres, métaux (e^- libres)

* phase diamagnétique: $\chi < 0 \Leftrightarrow$ aimantation opposée à $\vec{B}$

* phase magnétique: possède 1 aimantation $\vec{M}$ en l'absence de $\vec{B}$
dite spontanée

peut être ferromagnétique: tous les moments $\parallel$

• anti- " : moments alternés

• autre type d'ordre spatial: hélice, etc.

• désordonné: verre de spins, analogue des verres, mais avec spins "gelés" mais désordonnés
moments magnétiques

$\rightarrow$ terrain de jeux fantastique pour étudier les trans^{itions} de phase

• origine du magnétisme: e^- dans 1 atome

$\rightarrow$ discussion du magnétisme atomique d'abord

2. Magnétisme atomique

- 2 spins $\frac{1}{2}$ en interactions:

$$H = J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

$$= \frac{J}{2} \left[(\underbrace{\vec{S}_1 + \vec{S}_2}_{\vec{S}_{\text{tot}}})^2 - S_1^2 - S_2^2 \right]$$

$$S_1^2 = (\hbar^2) \frac{3}{4}$$

$$S_2^2 = \frac{3}{4}$$

$$S_{\text{tot}}^2 = \hbar^2 S(S+1)$$

$$\text{avec } S = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \begin{cases} -\frac{3}{4} & S=0 \\ +\frac{1}{4} & S=1 \end{cases}$$

levée de dégénérescence

$$\Rightarrow \begin{cases} S=0: & \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \end{cases}$$

singulier.

$$\begin{cases} S=1: & |\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \end{cases}$$

triplet

- couplage orbitale $\Leftrightarrow$ spin: $\Psi(r_1, \sigma_1; r_2, \sigma_2) = \psi_{\text{orb}}(r_1, r_2) \chi_{\text{spin}}(\sigma_1, \sigma_2)$

Ψ antisymétrique par échange des 2 ensembles de coordonnées

si χ_{spin} antisym $\Leftrightarrow \psi_{\text{orb}}$ symétrique

χ_{spin} symétrique $\Leftrightarrow \psi_{\text{orb}}$ antisymétrique $\Rightarrow \psi(r_1=r_2)=0$

$\Rightarrow$ minimise interaction Coulombienne!

minimiser énergie de Coulomb $\Rightarrow$ favoriser spins //

$\Rightarrow$ Règles de Hund: on ne s'intéresse qu'aux couches partiellement remplies.

1 couche remplie: $L=0$, $S=0$, $L \rightarrow$ spin, $S \rightarrow$ spin

moment angulaire orbital

$L_y: -L, \dots, +L$
 $S_y: -S, \dots, +S$

- Coulomb
- ① les électrons alignent d'abord leur spin
 - ② les électrons maximisent leur moment angulaire
- structure fine
- ③ moment angulaire orbital et de spin: s'alignent ou s'anti-alignent suivant remplissage. $\rightarrow$ moment angulaire total $J = |L+S|$ si remplissage $< \frac{1}{2}$
 $= |L-S|$ si " $> \frac{1}{2}$
- so $\lambda P \cdot \vec{S}$

couplage SO : $\lambda_{SO} \vec{L} \cdot \vec{S} \Rightarrow \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ conservé, mais
 dégénérescence $(2L+1) \times (2S+1)$ levée.

IX (262)

Exemple:

Dy^{3+} (Dysprosium) $\rightarrow$ couche externe $4f^3$

électrons f : $l=3 \Rightarrow l_y = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$

règle 1: 7 e^- de spin $\uparrow$: $l_y = -3, \dots, +3 \Rightarrow l_{tot} = 0$
 2 e^- de spin $\downarrow$

règle 2: maximise $L \Rightarrow l_y = +3$ et $+2$ pour spin $\downarrow \Rightarrow L_{tot} = +5$

$$\text{Spin } S = 7 \times \frac{1}{2} - 2 \times \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$$

$$\Rightarrow \vec{J} = |\vec{L} + \vec{S}| = 5 + \frac{5}{2} = \frac{15}{2} : \text{"gros spin"}$$

2. Magnétisme atomique.

Considérons 1 couche de valence = couche atomique partiellement remplie

- règle de Hund:
- les électrons alignent leurs spins d'abord
 - " " maximisent leur moment angulaire total
 - moment ^{angulaire} orbital et de spin: s'alignent ou s'anti-alignent suivant remplissage de la couche
 - moment angulaire total $J = |L + S|$ si couche $< \frac{1}{2}$ remplie
 - $|L - S|$ " " $> \frac{1}{2}$ remplie

• dernière règle: physique du spin-orbite $\lambda. \vec{P} \cdot \vec{S}$

en dessous du demi remplissage: tous spins $\parallel$, $\sum_i \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = \vec{S} \cdot \vec{L}$

demi remplissage: $L=0$ $\sum_i l_i = 0$ $\uparrow\uparrow\uparrow \dots \uparrow$
 $-L_S$ $+L$

dessus du demi remplissage: $\uparrow\uparrow\uparrow \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow \rightarrow \vec{L}, \vec{S}$ $\uparrow L$
 $\downarrow \rightarrow$ veut avoir P opposé.

exemple: ~~Praseodymium~~ Praseodymium (Pr): $Z=59$ (métal, terre rare)

Braséodyme

$$\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^3$$

→ 3 e^- dans couche f , $l=3$, $l_y: -3, -2, \dots, +2, +3$

$$3e^- \uparrow\uparrow\uparrow : S = \frac{3}{2} \Rightarrow L_y = +6 \quad (\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow) \quad (L=6)$$

$$J = L - S = 6 - \frac{3}{2} = \frac{9}{2} : \text{"spin de l'atome"}$$

• Alignement des spins: $\psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) = \psi_{orb}(r_1, r_2) \chi_{spin}(\sigma_1, \sigma_2)$
 $\downarrow$
 antisym.

si $\sigma_1, \sigma_2 = \uparrow$, χ_{spin} est sym $\Rightarrow \psi_{orb}(r_1, r_2)$ antisym
 $\Rightarrow 0$ quand $r_1 = r_2$

$\Rightarrow$ minimise l'énergie de Coulomb entre 2 particules.

+ précisément: χ_{spin} symétrique $\Rightarrow$ triplet

$$\begin{aligned} & \uparrow\uparrow\uparrow \\ & \uparrow\downarrow\downarrow \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \end{aligned}$$

χ_{spin} anti-sym: singulet $\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$

→ partie orbitale de triplet: $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle + |\psi_2\rangle \otimes |\psi_1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} |\Psi_t\rangle$ ③
singulet: $|\Psi_s\rangle$

⇒ énergie d'échange = $\langle \Psi_s | V_c | \Psi_s \rangle - \langle \Psi_t | V | \Psi_t \rangle$
 $= \frac{1}{2} (\langle \psi_1 \otimes \psi_2 | + \langle \psi_2 \otimes \psi_1 |) V (|\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle + |\psi_2\rangle \otimes |\psi_1\rangle)$
 $= \frac{1}{2} (\langle 1,2 | V | 2,1 \rangle + \langle 2,1 | V | 1,2 \rangle) \times 2$
 $= -2 \operatorname{Re} (\langle \psi_1 \otimes \psi_2 | V | \psi_2 \otimes \psi_1 \rangle)$

3- Réponse Magnétique

3.1 Hamiltonien d'électrons + champ magnétique

• 2 couplages au champ: orbital: $H_c = \frac{(\vec{p} + e \vec{A})^2}{2m} + V(\vec{r})$ $e > 0$

Zeeman $H_z = g \mu_B \vec{B} \cdot \vec{\sigma}$ $g \approx 2$
 $\mu_B = \frac{e \hbar}{2m}$

• choix de jauge symétrique $\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}$ qui préserve rotation autour de $\vec{B}$
 $\Leftrightarrow \vec{\nabla} \times \vec{A} = \vec{B}$

⇒ $H = \frac{p^2}{2m} + V(r) + \frac{1}{2m} \vec{p} \cdot (\vec{B} \times \vec{r}) + \frac{e^2}{2m} \frac{1}{4} |\vec{B} \times \vec{r}|^2 + g \mu_B \vec{B} \cdot \vec{\sigma}$
 commutateur $[p_i, r_j] = 0$

on peut réécrire $\frac{e}{2m} \vec{p} \cdot (\vec{B} \times \vec{r}) = \frac{e}{2m} \vec{B} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) = \frac{e \hbar}{2m} \vec{B} \cdot \vec{L} = \mu_B \vec{B} \cdot \vec{L}$

⇒ $H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) + \underbrace{\mu_B \vec{B} \cdot (\vec{L} + g \vec{\sigma})}_{\text{couplage de } \vec{B} \text{ au moment magnétique total}} + \frac{e^2}{2m} A^2$

* couplage de $\vec{B}$ au moment magnétique total $-\mu_B \vec{L}$ orbital
 $-g \mu_B \vec{\sigma}$ spin

⇒ moment total s'aligne direction opposée à $\vec{B}$
 → terme paramagnétique

* $\frac{e^2}{2m} \frac{1}{4} (\vec{B} \times \vec{r})^2$: terme diamagnétique, croît avec B
 (~~car~~ $\propto B^2$: plus faible) → effet opposé au terme para

3.2 Réponse paramagnétique

terme en B^2 souvent négligeable ($B \propto$ énergie de perturbation)

→ on se focalise sur Hamiltonien de spins libres + terme para

partie orbitales traitée séparément.

- atome de moment total J (couche de valence) IX (4bis)
- $\mu_B \rightarrow \mu = \tilde{g} \mu_B$ $\tilde{g}$: facteur de Landé

$$\tilde{g} = \frac{1}{2J(J+1)} \left(J(J+1)(g+1) + (g-1)(S(S+1) - L(L+1)) \right)$$

$$= \frac{1}{2}(g+1) + \frac{1}{2}(g-1) \left(\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right)$$

e-: $g=2 \rightarrow \frac{3}{2} + \frac{1}{2} (\quad)$

- réponse paramagnétique: $Z = \sum_{J=-J}^{+J} e^{-XJ} = \frac{e^{-X(J+1)} - e^{XJ}}{e^{-X} - 1}$
- avec $X = \beta (\tilde{g} \mu_B) B$

$$\Rightarrow F = -\beta^{-1} \left\{ \ln \left(\frac{e^{-X(J+1)} - e^{XJ}}{e^{-X} - 1} \right) - \ln(e^{-X} - 1) \right\}$$

- $m = -\beta \tilde{g} \mu_B \frac{\partial F}{\partial X} = -\frac{\partial F}{\partial B}$ (par spin!)

$$= \tilde{g} \mu_B \left\{ \frac{-(J+1)e^{-X(J+1)} - Je^{XJ}}{e^{-X(J+1)} - e^{XJ}} - \frac{-e^{-X}}{e^{-X} - 1} \right\}$$

$$= \tilde{g} \mu_B \left\{ (J+\frac{1}{2}) \frac{e^{-X(J+1)} + e^{XJ}}{e^{XJ} - e^{-X(J+1)}} + \frac{1}{2} \frac{e^{-X(J+1/2)} - e^{XJ}}{e^{XJ} - e^{-X(J+1)}} + \frac{1}{1 - e^{-X}} \right\}$$

$$= \tilde{g} \mu_B \left\{ (J+\frac{1}{2}) \coth[X(J+\frac{1}{2})] + \frac{1}{2} \frac{-1+e^X+2}{1-e^X} \right\}$$

$$= \tilde{g} \mu_B \left\{ (J+\frac{1}{2}) \coth[X(J+\frac{1}{2})] - \frac{1}{2} \coth \frac{X}{2} \right\}$$

$$= \tilde{g} \mu_B \left\{ (J+\frac{1}{2}) \coth X(J+\frac{1}{2}) - \frac{1}{2} \coth \frac{X}{2} \right\}$$

$$= \tilde{g} \mu_B J \left\{ \frac{2J+1}{2J} \coth \left(\alpha \frac{2J+1}{2J} \right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{\alpha}{2J} \right\}$$

$B_J(\alpha)$: fonction de Brillouin

$$\alpha = \frac{JX}{\frac{1}{2}} = \frac{J \tilde{g} \mu_B B}{kT} = \frac{J \tilde{g} \mu_B \mu_0 H}{kT}$$

• pour $J = \frac{1}{2}$: $B_{1/2}(\alpha) = 2 \coth(2\alpha) - \coth(\alpha) = h(\alpha)$

• à haute température, $\alpha \ll 1$, et $\coth(u) = \frac{1}{u} + \frac{u}{3}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow B_J(\alpha) &= \frac{2J+1}{2J} \left(\frac{2J}{2J+1} \frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{3} \frac{2J+1}{2J} \right) - \frac{1}{2J} \left(\frac{2J}{\alpha} + \frac{\alpha}{3} \frac{1}{2J} \right) \\ &= \frac{\alpha}{3} \frac{1}{4J^2} \left(\frac{(2J+1)^2 - 1}{2J(2J+2)} \right) \\ &= \frac{\alpha}{3} J(J+1) \end{aligned} \quad +O(\alpha^2)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \chi &= \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} = n \mu_0 \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial m}{\partial x} \quad \beta \tilde{g} \mu_B \\ &= n \mu_0 \left(\tilde{g} \mu_B \right) \frac{J(J+1)}{3 k T} \end{aligned}$$

→ cf courbes exp.!

Calcul un peu pénible :

IX (4)

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

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \text{ fixe (Hund)}$$

$$= \mu_B \vec{B} \cdot \hat{J} \cdot \left(\frac{\hat{L} \cdot \hat{J}}{J^2} + g \frac{\hat{S} \cdot \hat{J}}{J^2} \right)$$

$$= \mu_B \vec{B} \cdot \hat{J} \cdot \left\{ \underbrace{\frac{1}{2J^2} (L^2 + J^2 - (\vec{J} - \vec{L})^2)}_S + \underbrace{\frac{g}{2J^2} (S^2 + J^2 - (\vec{J} - \vec{S})^2)}_L \right\}$$

$$\tilde{g} = \frac{1}{2J(J+1)} \left(J(J+1)(g+1) + (g-1)(S(S+1) - L(L+1)) \right)$$

$$\vec{\mu} = -g \mu_B \vec{J}$$

$$= \tilde{g} \mu_B \vec{B} \cdot \hat{J}$$

$\tilde{g}$: facteur de Landé (1924)

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

$$Z = \sum_{J_y = -J}^{+J} e^{-\beta \tilde{g} \mu_B B J_y} = \frac{e^{+XJ} - e^{-X(J+1)}}{e^{-X} - 1} \quad \text{avec } X = \beta \tilde{g} \mu_B B$$

$$\Rightarrow F = -\beta^{-1} \left\{ \ln(e^{+XJ} - e^{-X(J+1)}) - \ln(e^{-X} - 1) \right\}$$

moment / spin : $m = -\frac{\partial F}{\partial B} = -\beta \tilde{g} \mu_B \frac{\partial F}{\partial X}$, moment total $M = n \cdot m$ densité

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} = \mu_0 \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial B} = n \mu_0 \lim_{X \rightarrow 0} \frac{\partial m}{\partial X} \times \beta \tilde{g} \mu_B$$

$$= \beta n \mu_0 (\tilde{g} \mu_B)^2 \lim_{X \rightarrow 0} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial X^2}$$

$$Z = (2J+1) + (2J+1) \frac{J(J+1)}{6} X^2 + O(X^3)$$

$$\Rightarrow \ln Z = \ln(2J+1) + \frac{1}{6} J(J+1) X^2 + O(X^3)$$

$$\Rightarrow \chi = n \mu_0 (\tilde{g} \mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3 kT} \quad \text{loi de Curie}$$

$\Rightarrow$ paramagnétisme, si non nul ($J \neq 0$), l'explique sur autre magnétisme à base T.

3.3 Diamagnétisme de Larmor.

$\rightarrow$ concerne atomes avec $J=0$ (par exemple couche de valence remplie : $L=S=J=0$)

$$\bullet \text{ on considère } \vec{B} = B \cdot \hat{z} \Rightarrow (\vec{B} \times \vec{r})^2 = B^2 (x^2 + y^2)$$

pour chaque état, l'invariance par rotation

$$\text{impose } \langle \hat{x}^2 + \hat{y}^2 \rangle = \frac{2}{3} \langle \hat{r}^2 \rangle$$

$$\Rightarrow \delta E = \frac{e^2 B^2}{8m} \cdot \frac{2}{3} r^2$$

$$\Rightarrow m = - \frac{dE}{dB} = - \frac{e^2 B}{6m} r^2 \rightarrow M \sim m Z m$$

$$\Rightarrow \chi = - \frac{1}{6} \frac{Z n e^2}{m} \mu_0 r^2 < 0$$

densité de spins $\sim n \cdot Z$

$\rightarrow$ susceptibilité faible, $r^2 \sim a_{\text{Bohr}}^2$

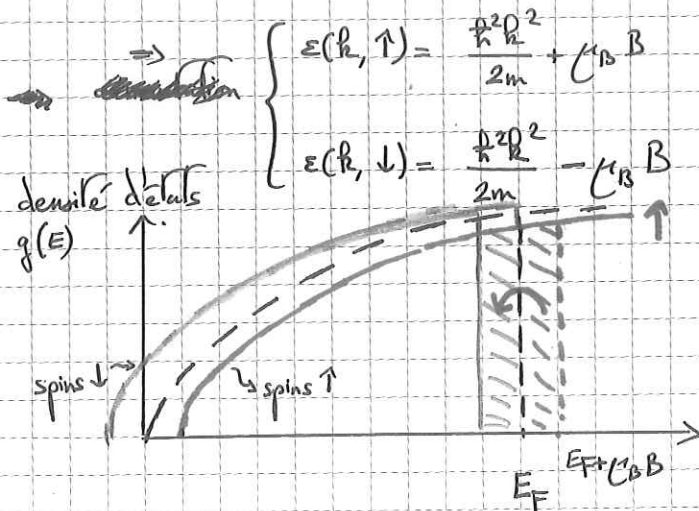
3.4. Paramagnétisme de Pauli.

on considère maintenant 1 métal (un gaz d'électrons) $\rightarrow$ principe de Pauli pour remplissage de bande jusqu'à E_F

$$\rightarrow H \approx \frac{p^2}{2m} + g \mu_B \vec{B} \cdot \vec{\sigma}$$

$$g \approx 2$$

$$\mu_B = \frac{e \hbar}{2m} \approx 0,67 k_B \frac{K}{T}$$



$$\Rightarrow M = - \frac{1}{V} \frac{\partial E}{\partial B} = - (\# \text{ spins } \uparrow - \# \text{ spin } \downarrow) \mu_B \cdot \frac{1}{V}$$

• Qd B est appliquée, énergie des spins $\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ } majorité de spins $\downarrow$
 $\Rightarrow$ para aimant $\propto B$

• si B faible: $\left(\frac{1}{2} g(E_F) \right) \times \mu_B B$ e^- basculer leur spin $\Rightarrow$ paramagnétisme de Pauli

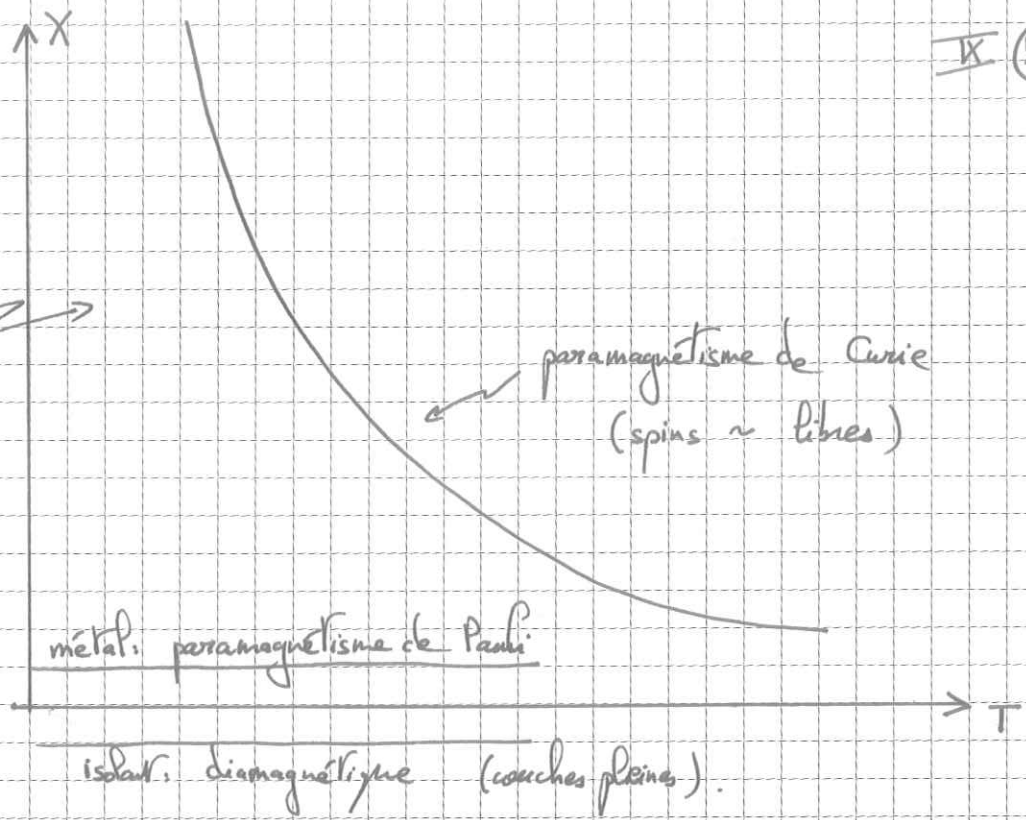
$$\Rightarrow M = g(E_F) \mu_B^2 B$$

$$\Rightarrow \chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} = \mu_0 \mu_B^2 g(E_F)$$

Résumé:

X 5 bis

phases magnétiques
ordonnées



4. Etats magnétiques ordonnés

Dans de nombreux composés : à basse T , 1 aimantation spontanée apparaît

→ requiert nécessairement 1 interaction entre les spins

- 1^{er} type d'interacⁿ naturelle en 2 moments magnétique : interaction dipolaire

$$V(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\vec{m}_1 \cdot \vec{m}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{m}_1 \cdot \vec{r})(\vec{m}_2 \cdot \vec{r}) \right) \quad \vec{r}: \text{distance de } 1 \text{ à } 2$$

ordre de grandeur : pour deux $\mu_B \rightarrow V(r) \sim \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu_B^2}{r^3}$

$$r \approx 2 \text{ \AA} \rightarrow V(r) = \frac{1}{8} \cdot 10^{-23} \text{ Joule} \sim 0,1 \text{ K (} h_B \text{)}$$

⇒ beaucoup trop faible pour expliquer les phases ordonnées qui surviennent à des températures de Curie $T \approx 1000 \text{ K}$

→ il faut chercher ailleurs

4.1. Interaction d'échange

→ interaction purement quantique, l'interaction d'échange → origine : interacⁿ de Coulomb entre e^- + principe de Pauli.

exemple le plus simple : molécule d'Hydrogène = 2 protons + 2 e^-

$$\Rightarrow H = \frac{\hbar^2}{2m_0} (\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{R}_2 - \vec{r}_1|} + \frac{1}{|\vec{R}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{1}{|\vec{R}_2 - \vec{r}_2|} \right)$$

• on suppose les protons fixes

H invariant par $r_1 \leftrightarrow r_2 \Rightarrow$ parties orbitales des fonctions d'onde paires ou impaires

$$\Rightarrow \text{par Pauli on a soit } \underbrace{\psi_{\text{or}+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)}_{\text{singulet } S=0} \underbrace{\psi_+(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}_{\substack{\text{symétrique en } \vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2 \\ = +\psi_+(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}$$

$$\text{soit } \psi_{\text{or}-} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\downarrow\rangle \psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\uparrow\rangle \psi_-(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

molécule d'Hydrogène: fondamental de type $S=0$, $\uparrow\downarrow$
 1^{er} état excité de type $S=1$, $\uparrow\uparrow$
 → levée de dégénérescence à cause des interactions

IX ⑦

+ précisément: - soit on prend 2 orbitales identiques A pour les $2e^-$:

$$|AA, S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (|A\rangle \otimes |A\rangle)$$

- soit 2 orbitales différentes A et B et les états

$$|A,B, S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (|A,B\rangle + |B,A\rangle)$$

$$|A,B, S=1\rangle = \begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle) \quad \rightarrow M_y = +1 \\ & \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad \rightarrow M_y = 0 \\ & |\downarrow\downarrow\rangle \quad \rightarrow M_y = -1 \end{aligned}$$

→ états propres du Hamiltonien à $2e^-$ $H_1 = \frac{p_1^2}{2m} + V_1(r_1) + \frac{p_2^2}{2m} + V_2(r_2)$

on traite en perturbation le reste de l'interaction.

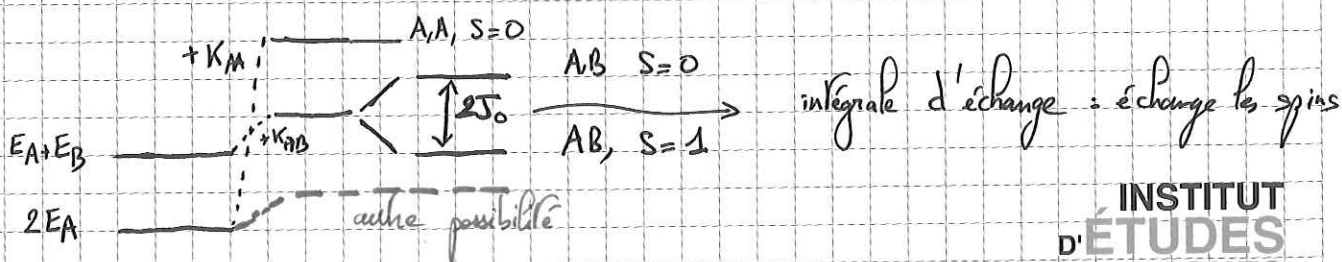
$$E_{AA, S=0} = 2E_A + \langle A,A | SV | A,A \rangle = 2E_A + K_{AA}$$

$$\begin{aligned} E_{AB, S=0} &= E_A + E_B + \frac{1}{2} (\langle A,B | + \langle B,A |) SV (|A,B\rangle + |B,A\rangle) \\ &= E_A + E_B + \langle A,B | SV | A,B \rangle + \langle B,A | SV | A,B \rangle \\ &= E_A + E_B + K_{A,B} + J_0 \end{aligned}$$

$$E_{A,B, S=1} = 2E_{2p} + K_{A,B} - J_0$$

K_{AA} , $K_{A,B}$ et J_0 tous positifs

K_{AA} : $2e^-$ ds m^{ême} orbite → interagissent
 K_{AB} : $2e^-$ ds orbites ≠ → interagissent moins } $K_{AA} > K_{AB}$



état fondamental: $S=0$

K ⑧

1^{er} état excité: $S=1$

⇒ hamiltonien effectif dans ce sous-espace (produit de ces sous-espace)

on cherche 1 hamiltonien diagonal, $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2} (\vec{S}_{tot}^2 - S_1^2 - S_2^2) = \frac{1}{2} S_{tot}^2 - \frac{3}{4} \text{ pour 2 spins } \frac{1}{2}$$

→ prend bien en compte les 2 niveaux d'énergie.

$$(NB: (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \frac{1}{4}) |\alpha\beta\rangle = \frac{1}{2} |\beta\alpha\rangle$$

$$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |S=0\rangle = -\frac{3}{4} |S=0\rangle \\ \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |S=1\rangle = \frac{1}{4} |S=1\rangle \end{array} \right\} \begin{array}{l} \hat{H} = -\frac{J}{E_1 - E_0} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \\ \text{"} \end{array}$$

⇒ signe dépend si $|S=0\rangle$ a 1 énergie $>$ ou $<$ à $|S=1\rangle$

J: constante d'échange.

$J < 0$: fondamental singulet $\leftrightarrow$ spin "antiparallèles"

$J > 0$: " triplet $\leftrightarrow$ spin //

Δ hamiltonien "effectif": aucune interact réelle ne dépend du spin!

J ici: interact coulombienne $\rightarrow$ bien plus forte que interact dipolaire
en général: J est déterminé expérimentalement!

4.2. Modèle de Heisenberg.

isolant magnétique: grand nombre de spins, 1 par atome

interact d'échange: dépend du recouvrement entre orbitales d'atomes $\neq$
⇒ on peut se restreindre à des couplages entre premiers voisins

$$\Rightarrow \text{modèle de Heisenberg } H = - \sum_{\langle R, R' \rangle} J_{RR'} \hat{S}_R \cdot \hat{S}_{R'} + 2 \mu_B \vec{B} \cdot \sum_R \hat{S}_R$$

$\hookrightarrow$ souvent indépendant de R, R'
 $\hookrightarrow$ premiers voisins

Prenons l'exemple - de spins $\frac{1}{2}$

- d'1 couplage ferromagnétique $J > 0$

• on prend l'axe z selon $\vec{B}$ (ou vice-versa)

IX ③

dans ce cas, le fondamental est $|0\rangle = \prod_R |\downarrow\rangle_R$

on vérifie que $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = S_1^x S_2^x + \frac{1}{2} (S_1^+ S_2^- + S_1^- S_2^+)$

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |\uparrow\uparrow\rangle = 1 |\uparrow\uparrow\rangle \quad \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |\downarrow\downarrow\rangle = \frac{1}{4} |\downarrow\downarrow\rangle$$

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |\uparrow\downarrow\rangle = -\frac{1}{4} |\uparrow\downarrow\rangle + \frac{1}{2} |\downarrow\uparrow\rangle$$

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 |\downarrow\uparrow\rangle = -\frac{1}{4} |\downarrow\uparrow\rangle + \frac{1}{2} |\uparrow\downarrow\rangle$$

$$\Rightarrow (\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \frac{1}{4}) |\alpha\beta\rangle = |\beta\alpha\rangle$$

"interact d'échange"

$$\Rightarrow H|0\rangle = \left(-\underbrace{\frac{Nz}{2}}_{\substack{\text{nbre de} \\ \text{paire de} \\ \text{1er voisins}}} \frac{J}{4} - N\mu_B B \right) |0\rangle$$

z : nbre de voisins d'1 site R

nbre de paires de 1er voisins

• $|0\rangle$ minimise chaque terme du Hamiltonien, donc la somme $\rightarrow$ état fondamental, valable m si $B=0$ (mais alors invariants par rotation)

• pour $B=0$: $S^+ = \sum_R S_R^+ = \sum_R (S_R^x + i S_R^y)$ commute avec H !

$\Rightarrow (S^+)^p |0\rangle$ a m énergie que $|0\rangle$!

$\Rightarrow$ fondamental dégénéré, p avec $p = 1, \dots, N$

$$(S^+)^N |0\rangle = \prod_R |\uparrow_R\rangle \Rightarrow N+1 \text{ états dégénérés}$$

$\Rightarrow$ le fondamental a donc 1 symétrie de "rotation" de l'ensemble des spins, + faible que la symétrie (du Hamiltonien) pour lequel chaque spin a 1 symétrie $SU(2)$

$\Rightarrow$ brisure spontanée de symétrie, associée à l'apparition d'1 ordre, qui est ici magnétique.

4.3 Approximation du champ moléculaire (champ moyen)

Curie et Weiss

$\rightarrow$ au site R , on a le hamiltonien $\vec{S}_R \cdot \left(\sum_{\substack{R' \text{ voisins} \\ \text{de } R}} \vec{S}_{R'} + 2\mu_B B_0 \text{Hert} \right)$

$\rightarrow$ on remplace $S_{R'}$ par sa valeur moyenne $\langle S_{R'} \rangle$

$$\langle S_R \rangle = - \frac{M}{2\mu_B N} = \langle S_R \rangle$$

↳ tous les sites "équivalents" = invariants par translation du fondamental.

$$\Rightarrow H_R = 2\mu_B \vec{B}_{eff} \cdot \vec{S}_R \quad \text{avec} \quad \vec{B}_{eff} = \mu (\vec{H}_{ext} + \lambda \vec{M})$$

$$\lambda = \frac{J}{4\mu_B^2 \mu_0 N}$$

peut être $\lambda \neq 1$ si $M \neq 0$, avec $J = S = 1/2$, $M = N\mu_B \ln \left(e^{\beta B_{eff}} - \frac{B_{eff}}{RT} \right)$



$$\Rightarrow M = N\mu_B \ln \lambda \frac{e^{\beta B_{eff}} M}{kT}$$

⇒ équation auto-cohérente pour M, qui admet 1 solution $\neq 0$

si $k_B T < k_B T_c = \lambda N \mu_0 \mu_B^2$ ($M=0$ toujours solution)

$$T_c = \frac{J}{4\mu_B}$$

la solution $M \neq 0$, quand elle existe, a 1 énergie < 0 à celle $M=0$

⇒ transition de phase.

T_c : température de Curie.

→ accord qualitatif, mais écart quantitatif

Raisons: fluctuations négligeables si J élevée, mais effet visible en dimension finie → approche des transitions de phase par techniques + sophistiquées (groupe de renorm.)

Rem: s'applique aussi au magnétisme de certains métaux → chaque e^- est entouré d'un nuage répulsif aux e^- de même spins → interaction d'échange.