

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Série No. 14

27 Mai 2025

But de cette série : acquérir les notions de base du magnétisme dans le solides

1. Règles de Hund

Considérer un atome à plusieurs électrons. Pour des électrons équivalents (mêmes n et l) on peut définir les grandeurs suivantes (couplage LS) :

$$\begin{aligned}\mathbf{L} &= \sum \mathbf{l}_i && \text{moment cinétique orbital total} \\ \mathbf{S} &= \sum \mathbf{s}_i && \text{moment cinétique intrinsèque (spin) total} \\ \mathbf{J} &= \mathbf{L} + \mathbf{S} && \text{moment cinétique total}\end{aligned}$$

Les règles de Hund établissent que des électrons appartenant à la même couche occupent les orbitales d'une façon telle que l'état fondamental est caractérisé par les points suivants :

- i $|\mathbf{S}| = S = |\sum m_s|$ doit être le plus grand possible (tout en respectant le principe d'exclusion de Pauli) ;
- ii $|\mathbf{L}| = L = |\sum m_l|$ doit être le plus grand possible (tout en respectant le principe d'exclusion de Pauli et i) ;
- iii $|\mathbf{J}| = J = L + S$ pour une couche plus qu'à moitié remplie,
 $|\mathbf{J}| = J = |L - S|$ pour une couche moins qu'à moitié remplie.

Notation : $(2S+1)L_J$. Convention :

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

Appliquer les règles de Hund pour déterminer l'état fondamental de :

- (a) O (oxygène) dans la configuration $1s^2 2s^2 2p^4$;
- (b) V (vanadium) dans la configuration $[Ar] 3d^3 4s^2$;
- (c) Eu²⁺ (europium) dans la configuration $[Xe] 4f^7$.

2. Interaction dipôle-dipôle vs interaction d'échange

Un dipôle de moment magnétique μ_1 placé à l'origine d'un système de coordonnées génère dans son environnement un champ magnétique

$$\mathbf{B}_1(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\mu_1 \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2 \mu_1}{r^5}$$

Considérer un deuxième dipôle de moment magnétique μ_2 à une distance r_0 du premier. L'énergie d'interaction E_{dd} entre les deux dipôles est donnée par

$$E_{dd} = -\mu_2 \cdot \mathbf{B}_1$$

La configuration énergétiquement plus favorable est celle avec les deux dipôles coaxiaux et orientés dans le même sens à une distance r_0 . L'énergie d'interaction est :

$$E_{dd} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2\mu_1\mu_2}{r_0^3}$$

- (a) Considérer le Fe (bcc, $a = 2.866 \text{ \AA}$). Calculer la distance r_0 entre premiers voisins.
- (b) En utilisant la valeur de r_0 trouvée au point précédent et avec $\mu_1 = \mu_2 = 2.2\mu_B$, calculer l'énergie maximale d'interaction entre les dipôles, en eV. A quelle température correspond cette énergie ? ($\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ T m A}^{-1}$, $\mu_B = 9.27 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$; $1 \text{ J} = 6.24 10^{18} \text{ eV}$; $k_B = 8.617 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$).
- (c) La température de Curie (température critique à laquelle le matériau perd son aimantation spontanée) pour le Fe est 1043 K. Est-ce que l'interaction dipôle-dipôle peut être à l'origine du ferromagnétisme du Fe ?
- (d) Dans l'approximation de champ moyen on peut lier la température de Curie à la constante d'échange J_{ex} (S est le moment angulaire associé à chaque atome, ν est le nombre de premiers voisins) :

$$T_c = \frac{S(S+1)\nu J_{\text{ex}}}{3k_B}.$$

Evaluer la constante d'échange J_{ex} pour le Fe à partir de la valeur expérimentale de T_c . Le moment magnétique associé à un atome de Fe dans le bulk est égal à $2.2\mu_B$, ce qui correspond à $S \approx 1$.

3. Ferromagnétisme - modèle de bande

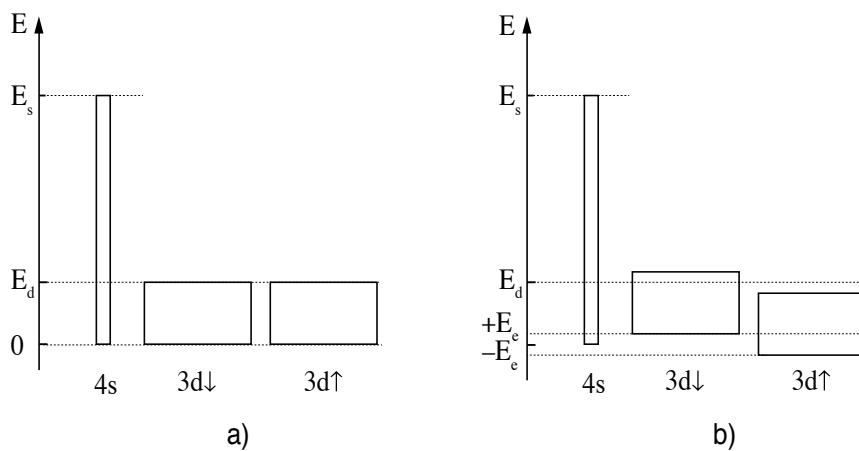
La figure a) schématise la densité d'états électroniques des métaux tels que le cuivre (Cu) et le nickel (Ni), au dessus du point de Curie : la bande issue des niveaux $3d$ - décomposée en deux sous-bandes relatives aux spins \uparrow et \downarrow - est juxtaposée à la bande des niveaux $4s$. On admettra pour simplifier que les densités d'états sont constantes dans les différentes bandes :

$g(E) = C_1$ (intervalle $0 < E < E_s$) pour la bande issue des niveaux $4s$;

$g(E) = C_2$ (intervalle $0 < E < E_d$) pour chaque sous-bande issue des niveaux $3d\uparrow$ et $3d\downarrow$.

On rappelle que la bande d peut contenir au plus 10 électrons par atome ($5\uparrow$ et $5\downarrow$). On négligera les effets de la température sur la densité d'états en considérant que la fonction de Fermi $f(E) = 1$ pour $E < E_F$ et $f(E) = 0$ pour $E > E_F$.

- (a) Préciser la position du niveau de Fermi du Cu et du Ni, en sachant que l'on doit placer 11 électrons par atome pour le Cu et 10 pour le Ni, à l'aide des valeurs numériques suivantes : $E_s = 14 \text{ eV}$, $E_d = 5 \text{ eV}$. Pour les deux matériaux, la bande s n'est pas entièrement remplie.
- (b) Combien reste-t-il de places disponibles dans la bande d du Ni, respectivement du Cu ?
- (c) Au dessous du point de Curie, l'interaction d'échange entre les spins a pour effet de décaler les sous-bandes d de $\pm E_e$ par rapport à leur position initiale (fig. b). Evaluer dans le cas du Ni la différence de population entre états \uparrow et états \downarrow avec $E_e = 0.27 \text{ eV}$.



4. Questions de compréhension - Chapitres 8 et 9

- (a) Citer trois paramètres physiques qui détruisent l'état supraconducteur.
- (b) Décrire l'effet Meissner. Expliquer pourquoi cet effet est à l'origine de la lévitation magnétique.
- (c) Est-ce que le champ magnétique ne pénètre pas du tout dans un supraconducteur de type I?
- (d) Où circule le courant dans un supraconducteur ?
- (e) Expliquer les bases de la théorie BCS.
- (f) Quelle expérience prouve que la supraconductivité est médiée par les phonons ?
- (g) Quels sont le moment de spin et le moment orbital du Co ($[Ar]3d^74s^2$) ? Comment les deux sont-ils alignés ? Dans la limite de haute température et faible champ, quelle est la susceptibilité d'un ensemble d'atomes de Co non-interagissant en fonction de la température ?
- (h) Quelles sont les contributions à la susceptibilité magnétique totale d'un métal ? Quelle est leur origine et quel est le signe de la susceptibilité ?
- (i) Quelle est l'interaction à l'origine du ferromagnétisme ? Illustrer-la dans le cas de la molécule d'hydrogène.
- (j) Expliquer le modèle de bande du ferromagnétisme.

1. Règles de Hund

- (a) O. La structure électronique de l'oxygène neutre est $1s^2 2s^2 2p^4$. Donc on a 4 électrons à placer dans la couche p ($l = 1$) qui peut en contenir $2(2l + 1) = 6$.

m_l	-1	0	1
m_s	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow

$$L = 1, S = 1, J = L + S = 2 \quad \rightarrow \quad {}^3P_2$$

- (b) V. La structure électronique du vanadium neutre est $[Ar]3d^3 4s^2$. La couche $4s$ est saturée, mais il y a 3 électrons à placer dans la couche d ($l = 2$) qui peut en contenir $2(2l + 1) = 10$.

m_l	-2	-1	0	1	2
m_s	\uparrow	\uparrow	\uparrow		

$$L = 3, S = \frac{3}{2}, J = L - S = \frac{3}{2} \quad \rightarrow \quad {}^4F_{\frac{3}{2}}$$

- (c) Eu²⁺. La structure électronique de l'euroium neutre est $[Xe]4f^7 5d^0 6s^2$. Deux fois ionisé on aura : $[Xe]4f^7$. Donc on a 7 électrons à placer dans la couche f ($l = 3$) qui peut en contenir $2(2l + 1) = 14$.

m_l	-3	-2	-1	0	1	2	3
m_s	\uparrow						

$$L = 0, S = \frac{7}{2}, J = L + S = \frac{7}{2} \quad \rightarrow \quad {}^8S_{\frac{7}{2}}$$

2. Interaction dipôle-dipôle vs interaction d'échange

- (a) Fe (bcc, $a = 2.866 \text{ \AA}$), distance des premiers voisins : $r_0 = \frac{a}{2}\sqrt{3} = 2.482 \text{ \AA}$

- (b) Avec $\mu_1 = \mu_2 = 2.2\mu_B$ et $r_0 \approx 2.5 \text{ \AA}$ on trouve

$$|E_{dd}| = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2(2.2\mu_B)^2}{r_0^3} \approx 5 \times 10^{-24} \text{ J} \approx 0.033 \text{ meV}$$

Cette énergie correspond à $T \approx 0.4 \text{ K}$.

- (c) Un alignement des dipôles dû à cette interaction peut se vérifier seulement pour des température extrêmement basses. Cette valeur n'est pas compatible avec la température de Curie du Fe (1043 K). **L'interaction dipôle-dipôle ne peut pas être à l'origine des propriétés ferromagnétiques des matériaux. L'interaction qui donne lieu à l'ordre magnétique est l'interaction d'échange.**

- (d) Avec $\nu = 8$ (structure bcc), $T_C = 1043 \text{ K}$ et $S = 1$ pour le Fe bulk :

$$J_{\text{ex}} = \frac{3k_B T_C}{\nu S(S+1)} \approx 17 \text{ meV.}$$

3. Ferromagnétisme - modèle de bande

- (a) Pour les N atomes ayant z électrons de valence nous avons : $\int_0^\infty f(E)g(E)dE = Nz$. Avec les notations de l'énoncé et ramenée à un atome cette relation devient :

$$\int_0^{E_F} C_1 dE + \int_0^{\min(E_F, E_d)} C_2 dE + \int_0^{\min(E_F, E_d)} C_2 dE = z \quad (1)$$

où on a déjà considéré que pour le cuivre et le nickel la bande s n'est jamais entièrement remplie : $E_F < E_s$. Par contre à priori on ne sait pas si la bande d est entièrement remplie ou pas, c'est-à-dire si la borne d'intégration pour la bande d est E_F ou E_d .

D'autre part : $C_1 E_s = 2$ et $2C_2 E_d = 10$.

Pour le cuivre :

Si $E_F < E_d$ on a

$$C_1 E_F + 2C_2 E_F = 11$$

$E_F = 11/(C_1 + 2C_2)$, donc, avec $C_1 = 2/14$ eV et $C_2 = 1$ eV, $E_F = 5.13$ eV, ce qui contredit l'hypothèse.

Si $E_F > E_d$ on a

$$C_1 E_F + 2C_2 E_d = 11$$

donc $E_F = 7.0$ eV, cohérent avec l'hypothèse.

On fait le même type de raisonnement pour le nickel :

Si $E_F < E_d$ on a

$$C_1 E_F + 2C_2 E_F = 10$$

$E_F = 10/(C_1 + 2C_2)$, donc $E_F = 4.67$ eV.

- (b) Dans le cuivre les sous-bandes d sont pleines ($E_F > E_d$), alors qu'elles ne le sont pas dans le nickel ($E_F < E_d$). Le nombre de places disponibles dans la bande d obéit à $p = 2 \int_{E_F}^{E_d} C_2 dE$. Pour le nickel on trouve $p = 0.66$ el/atome. Pour le cuivre $p = 0$.

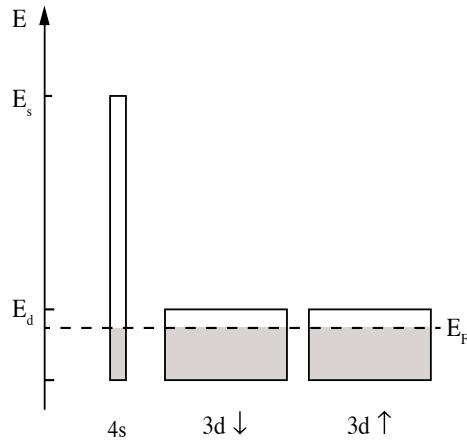
- (c) L'énergie d'échange fait descendre la bande $3d \uparrow$ et fait monter la bande $3d \downarrow$. On peut calculer la différence de population avec

$$n_b = \int_{-E_e}^{\min(E_F, E_d - E_e)} C_2 dE - \int_{E_e}^{\min(E_F, E_d + E_e)} C_2 dE \quad (2)$$

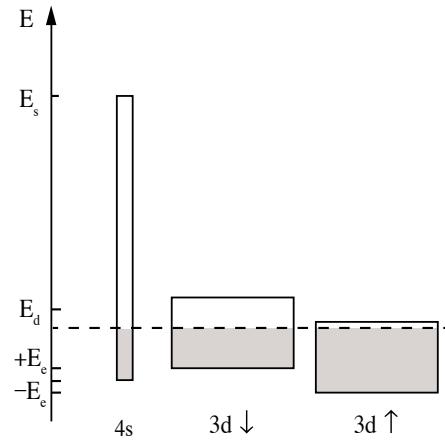
Pour le nickel, puisque $E_F < E_d - E_e$:

$$n_b = \int_{-E_e}^{E_F} C_2 dE - \int_{E_e}^{E_F} C_2 dE = C_2(E_F + E_e) - C_2(E_F - E_e) = 2C_2 E_e = 0.54 \quad (3)$$

Les figures c) et d) représentent les diagrammes énergétiques correspondant au nickel au dessus (état paramagnétique) et au dessous (état ferromagnétique) du point de Curie.
(Les valeurs numériques utilisées dans cet exercice sont légèrement différentes de celles données dans les notes de cours.)



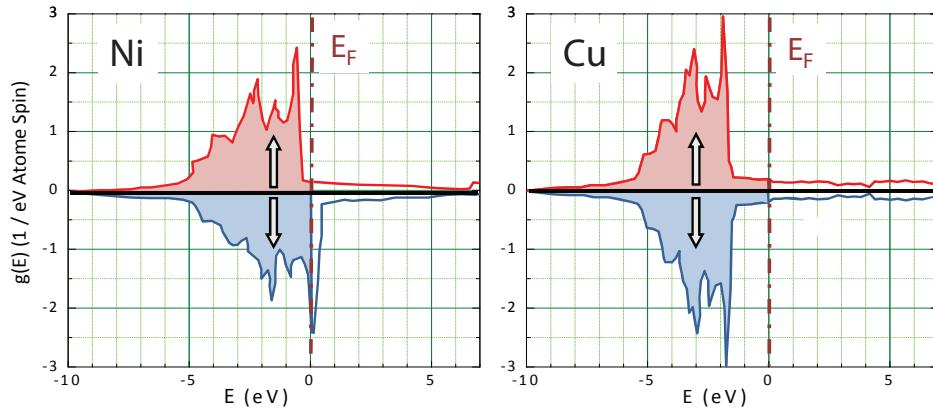
c) Ni sans interaction d'échange



d) Ni avec interaction d'échange

L'explication qui vient d'être fournie sur le ferromagnétisme du nickel et le non-ferromagnétisme du cuivre est qualitativement correcte mais certaines valeurs numériques ne le sont pas, puisque le modèle utilisé est très simple (par exemple, en réalité E_d n'est pas exactement le même dans les deux métaux).

La figure suivante montre les résultats obtenus en utilisant un modèle plus réaliste pour la densité d'états des deux métaux (adapté de J. Callaway et C.S. Wang, Phys. Rev. B **7**, 1096 (1983)). Le zéro d'énergie correspond au niveau de Fermi. On voit que la sous-bande spin \uparrow est entièrement remplie.



4. Questions de compréhension - Chapitres 8 et 9

(a) Deux paramètres sont la température et le champ magnétique. Le champ critique est une fonction de la température. Un troisième paramètre est le courant dans le supra (qui induit un champ magnétique). A son tour, le courant critique est une fonction du champ appliqué et de la température.

(b) L'effet Meissner est l'expulsion d'un champ magnétique d'un supraconducteur pendant sa transition vers l'état supraconducteur lorsqu'il est refroidi en dessous de la température critique.

Si on pose un aimant sur un supra dans l'état normal, et on refroidit le système, lorsque l'on passe en dessous de T_c le supra va expulser le champ magnétique en créant des courants. Ces courants génèrent un champ qui repousse l'aimant, qui va s'éloigner du supra (lévitation).

(c) Dans un supraconducteur de type I, le champ magnétique décroît exponentiellement de la surface vers l'intérieur du supraconducteur (longueur ou profondeur de pénétration λ_L dans la description classique des frères London).

(d) Dans un supraconducteur de type I, le courant circule uniquement à la surface, sur une épaisseur décrite aussi par λ_L . En effet, pour la densité de courant \mathbf{j} on peut trouver une équation équivalente à celle pour \mathbf{B} .

(e) La théorie BCS est basée sur l'existence d'une interaction attractive, médiée par le déformations du réseau, entre électrons. Ceci donne lieu à la formation de paires d'électrons. Les électrons dans une paire ont un vecteur d'onde de même module et signe opposé, et spin opposé : $\mathbf{k} \uparrow$ et $-\mathbf{k} \downarrow$. Ce sont les électrons qui ont une énergie proche de l'énergie de Fermi qui vont former les paires. Plus de détails sur le mécanisme dans les explications ci-dessous :

i) Interaction attractive et formation de paires de Cooper : La théorie BCS tient compte d'une interaction attractive entre électrons dans un solide. Cette interaction produit la formation de paires d'électrons, appelées paires de Cooper. Les paires ont un \mathbf{k} total nul et un spin entier, ce qui permet de les imaginer comme des quasi-particules de nature bosonique (mais attention ! c'est une description du solide qui fonctionne uniquement pour l'état supra et les électrons ne sont pas des bosons).

ii) Origine de l'interaction : l'interaction attractive entre les électrons ne peut pas être de nature électrostatique. L'interaction est "médiée par des phonons". Les électrons interagissent avec le réseau et le déforment ; ces déformations influencent à leur tour d'autres électrons. Ainsi les électrons peuvent ressentir une interaction attractive entre eux, mais seulement les électrons qui ont une énergie proche du niveau de Fermi peuvent participer à cette interaction. Il est possible de décrire cette interaction de façon simplifiée comme un potentiel effectif attractif entre électrons, c'est ce que fait la théorie BCS.

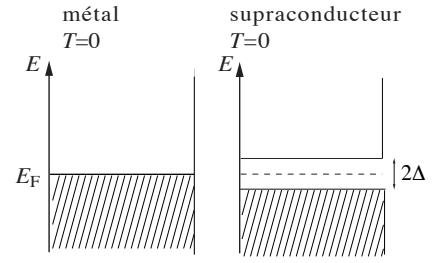
iii) Présence du gap supraconducteur : les niveaux d'énergie des électrons formant des paires ne sont pas décrits comme dans le cas d'un métal ou d'un semiconducteur. Les électrons formant des paires de Cooper sont dans un même niveau d'énergie, l'état fondamental. On peut comparer cet état à un condensat de Bose-Einstein (les détails de la description vont bien au delà de ce cours).

La figure ci-contre montre des états électroniques à un électron. Les paires de Cooper n'y sont pas représentées. Les électrons qui ne forment pas de paires occupent des niveaux d'énergie à un électron (ceux qu'on a traité jusqu'à présent, pour les métaux et les semiconducteurs). Les électrons proches de l'énergie de Fermi sont tous liés en paires de Cooper et ils ont gagné une énergie moyenne par électron Δ . Donc les états à un électron dans la fenêtre entre E_F et $-\Delta$ sont vides et ne sont plus accessibles pour des électrons "normaux" (c'est-à-dire non appariés), puisque les électrons qui ont une énergie dans cette gamme forment des paires.

Le premier état disponible au-dessus de E_F est à l'énergie Δ . On voit donc que l'énergie d'excitation minimale pour un électron non apparié n'est pas arbitrairement infinitésimale (comme pour un métal normal), mais est égale à 2Δ .

Pour briser une paire de Cooper, il faut fournir une énergie 2Δ à la paire et on obtient deux électrons "normaux" à l'énergie la plus basse disponible, c'est-à-dire à Δ en dessus du niveau de Fermi.

Le gap supraconducteur vaut zéro dans l'état normal ($T > T_c$, pas de condensat possible), augmente quand la température diminue en dessous de T_c et tend vers une valeur constante à $T = 0$. D'après la théorie BCS, la dépendance du gap avec la température et avec T_c est universelle.



- (f) Expérimentalement on trouve une trace du fait que l'interaction est médiée par des phonons grâce à l'effet isotopique : pour un même élément et une même structure cristalline, la présence d'isotopes avec des masses différentes modifie la température critique. Les différentes masses impliquent des déformations (ou des phonons) différentes, ce qui modifie l'interaction entre les électrons et donc la température de transition supra-normal. On trouve que $T_c \propto M^{-1/2}$. On rappelle que les fréquences de modes propres de vibration du réseau (phonons) sont $\omega \propto (C/M)^{1/2}$, avec C la constante de rappel et M la masse.

- (g) $S = 3/2$, $L = 3$, parallèles, $J = 9/2$.

$$\chi_{Curie} = \mu_0 \frac{N}{V} \frac{(g\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T}$$

- (h) La susceptibilité des métaux est la somme de 3 contributions

$$\chi = \chi_{Pauli} + \chi_{Landau} + \chi_{dia}$$

La réponse des moments magnétiques des électrons à un champ B est caractérisée par une susceptibilité, la susceptibilité paramagnétique de Pauli ($\chi > 0$), indépendante de la température et donnée par

$$\chi_{Pauli} = \mu_0 \mu_B^2 g(\varepsilon_F)$$

La réponse du mouvement orbital des électrons donne une susceptibilité diamagnétique ($\chi < 0$) dite diamagnétisme de Landau. Pour des électrons libres, on montre que

$$\chi_{Landau} = -\frac{1}{3} \chi_{Pauli}$$

En plus il y a la susceptibilité diamagnétique de Larmor $\chi_{dia} < 0$, liée aux ions du métal.

- (i) L'interaction à l'origine du ferromagnétisme est l'interaction d'échange de Heisenberg.
 Considérons l'équation de Schrödinger stationnaire d'une molécule H₂

$$\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

dont l'état stationnaire Ψ est le produit d'une fonction $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ et d'une combinaison linéaire des 4 états de spin

$$|\uparrow\uparrow\rangle, \quad |\uparrow\downarrow\rangle, \quad |\downarrow\uparrow\rangle, \quad |\downarrow\downarrow\rangle$$

Nous pouvons choisir la combinaison linéaire de telle sorte qu'elle ait une valeur définie du spin total S et de S_z . On montre que l'on peut construire 4 états $|S, M_s\rangle$ tels que

$$\begin{aligned} |0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle] \\ |1, 1\rangle &= |\uparrow\uparrow\rangle \\ |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle] \\ |1, -1\rangle &= |\downarrow\downarrow\rangle \end{aligned}$$

L'état de spin $S = 0$ (noté état singulet) change de signe lorsqu'on permute le spin des 2 électrons. Par contre les 3 états de spin $S = 1$ (noté état triplet) restent inchangés. Le principe de Pauli implique que la fonction d'onde Ψ

$$\Psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |S, M_s\rangle$$

change de signe lorsqu'on permute les électrons (changement des variables de spin et d'espace). Cela signifie que la fonction d'onde spatiale $\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ associée à l'état singulet doit être symétrique et que la fonction d'onde $\psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ associée à l'état triplet est antisymétrique. Les valeurs propres E_s et E_t de ψ_s et ψ_t seront donc différentes, et l'état fondamental sera de spin $S = 0$ ou $S = 1$ suivant les valeurs relatives de E_s et E_t . Il faut souligner que l'état de spin correspondant au niveau fondamental ne dépend que des valeurs propres associées à l'équation de Schrödinger, qui ne dépend pas du spin.

- (j) La probabilité que deux électrons de même spin se trouvent au même endroit est nulle. Ceci donne lieu à ce qu'on appelle un trou d'échange (exchange hole), c'est-à-dire une région dans laquelle la densité électronique est plus basse. Ainsi pour un électron de spin up, les autres électrons de spin up ne peuvent pas écranter localement le potentiel du coeur ionique efficacement, ce qui conduit à une réduction de l'énergie des électrons de spin up. Cette réduction en énergie est renforcée lorsque le nombre d'électrons de spin up par rapport aux électrons de spin down augmente. L'effet résultant est ainsi un gain en énergie électronique pour les électrons de spin parallèle, ce qui correspond à une énergie d'échange collective de spin négative et donc à une constante d'échange positive (couplage ferromagnétique).