

Champ cristallin

13 février 2024

Lorsqu'un ion ou un atome est dans un solide, il faut tenir compte de l'interaction électrostatique de sa distribution électronique de charges avec les charges environnantes dans le cristal. C'est l'interaction du champ cristallin. Le blocage du moment angulaire orbital observé pour les ions 3d de la série de transition et le développement de l'anisotropie de l'aimantation d'un seul ion sont tous deux dus au champ électrique du cristal.

1 Potentiel électrostatique créé par une charge ponctuelle q

On place une charge en $P(x = 0, y = 0, z = +a)$ où $a \in \mathbb{R}^+$. Le potentiel électrostatique en un point $M(x, y, z)$ s'écrit :

$$4\pi\epsilon_0\Phi(x, y, z) = \frac{q}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z - a)^2}} \quad (1)$$

En coordonnées sphériques, le potentiel peut s'écrire sous la forme d'un développement en polynômes de Legendre. On a, pour $r < a$:

$$4\pi\epsilon_0\Phi(r, \theta) = \frac{q}{R} = \frac{q}{a} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{r}{a}\right)^l P_l(\cos \theta) \quad (2)$$

et pour $r > a$:

$$4\pi\epsilon_0\Phi(r, \theta) = \frac{q}{R} = \frac{q}{r} \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{a}{r}\right)^l P_l(\cos \theta) \quad (3)$$

On rappelle que les polynômes de Legendre sont définis par la relation de récurrence suivante :

$$P_k(u) = \frac{2k-1}{k} u P_{k-1}(u) - \frac{k-1}{k} P_{k-2}(u) \quad \text{avec} \quad |u| \leq 1 \quad (4)$$

avec $P_0(u) = 1$ et $P_1(u) = u$.

1.1 exercice

Montrer que 2 charges q placées en $z = \pm a$ génèrent un potentiel au voisinage de O :

$$4\pi\epsilon_0\Phi(x, y, z) = \frac{2q}{a} + \frac{2q}{a} \left(\frac{r}{a}\right)^2 P_2(\cos\theta) + \vartheta \left(\frac{r}{a}\right)^4 \quad (5)$$

et qu'un électron sur l'ion localisé en O, au voisinage de O, a une énergie potentielle :

$$V = -e\Phi(x, y, z) = A(x^2 + y^2 - 2z^2) + C^{te} \quad \text{avec} \quad A = \frac{eq}{4\pi a^3 \epsilon_0} \quad (6)$$

Indication : $P_l(-u) = (-1)^l P_l(u)$. Calculer le potentiel créé par la charge placée en $z = a$ en $M(x, y, -z)$ symétrique de $M(x, y, z)$ par rapport au plan $0xy$.

2 Ordres de grandeurs des énergies d'interaction pour les ions 3d et 4f dans un solide

Le Hamiltonien d'un ion dans un solide a 4 termes : $H = H_0 + H_{SO} + H_{cf} + H_Z$. H_0 prend en compte les interactions coulombiennes entre les électrons et le noyau qui donnent naissance aux moments de spin total et orbital total \mathbf{L} et \mathbf{S} . Les termes H_{SO} , H_{cf} et H_Z sont le spin-orbite, le champ cristallin et le Zeeman.

TABLE 1 – Amplitude des énergies en K pour les ions 3d et 4f dans un solide

	\hat{H}_0	\hat{H}_{SO}	\hat{H}_{cf}	\hat{H}_Z pour 1T
3d	$[1, 5] \times 10^4$	$[1, 10] \times 10^2$	$[1, 10] \times 10^4$	1
4f	$[1, 6] \times 10^5$	$[1, 5] \times 10^3$	$\approx 3 \times 10^2$	1

H_{cf} est relativement faible dans les terres rares parce que la couche 4f est écrantée par les électrons extérieurs. H_{SO} doit être considéré avant H_{cf} dans tout calcul en perturbation pour évaluer les énergies des ions 4f. J reste donc un nombre quantique pertinent et les états $|J M_J\rangle$ forment une base. Le champ cristallin H_{cf} est traité comme une perturbation.

On se trouve par contre, dans une situation opposée avec les ions 3d car la couche 3d se trouve la plus à l'extérieur. Il faut d'abord considérer l'action du champ cristallin sur les états $|L M_L S M_S\rangle$ de H_0 avant de traiter le spin-orbite.

3 Modèle simplifié pour expliquer le blocage du moment orbital

On considère l'effet du champ cristallin sur un électron unique dans un état p, pour lequel $l=1$ et $m_l \in \llbracket -1, 1 \rrbracket$.

Les états orbitaux sont :

$n, 1, 1$	$\phi_{n,1,1}(r, \theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n,1}(r) \sin \theta \exp(i\varphi)$
$n, 1, 0$	$\phi_{n,1,0}(r, \theta, \phi) = +\sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n,0}(r) \sin \theta$
$n, 1, -1$	$\phi_{n,1,-1}(r, \theta, \phi) = +\sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{n,1}(r) \sin \theta \exp(-i\varphi)$

On suppose que l'ion p^1 est entouré de cations dans un cristal de symétrie orthorhombique. L'hamiltonien de champ cristallin est l'énergie potentielle coulombienne ressentie par l'électron p^1 . Il est de la forme :

$$\hat{H}_{cf} = Ax^2 + By^2 - (A + B)z^2 \quad \text{avec} \quad A \neq B \quad \text{tous deux positifs} \quad (7)$$

Notez que le potentiel n'est plus de symétrie cylindrique.

3.1 Exercices préliminaires

1. Montrer qu'au voisinage de O, le potentiel électrostatique vérifie $\Delta V = 0$.
2. Montrer que $[\hat{H}_{cf}, \hat{L}_z] \neq 0$ quand $A \neq B$. Que peut-on en conclure sur la pertinence du nombre quantique m_l et sur les états $|\phi_{n,1,m_l}\rangle$?
3. Placez 6 charges q le long des axes principaux de part et d'autre de l'origine, en $x = \pm a$, $y = \pm b$ et $z = \pm c$. Retrouvez l'expression (7) au voisinage de O sachant que le potentiel électrostatique associé vérifie $\Delta V = 0$.

3.2 Diagonalisation de l'hamiltonien \hat{H}_{cf}

Comme $[\hat{H}_{cf}, \hat{L}_z] \neq 0$, les états propres de $\hat{H}_0 + \hat{H}_{cf}$ ne sont plus les orbitales atomiques mais des orbitales hybrides.

4. Pour ce faire, écrire sous la forme matricielle \hat{H}_{cf} dans la base des états $|\phi_{n,1,m_l}\rangle$ et diagonalisez-la.
5. Montrer que les états propres sont de la forme : $U_x = x f(r)$, $U_y = y f(r)$ et $U_z = z f(r)$ avec $f(r) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{R_{n,l=1}(r)}{r}$ où $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$.
6. Montrer que chaque orbitale hybride vérifie $\hat{L}^2 U_\alpha = l(l+1)\hbar^2 U_\alpha$ avec $\alpha \in \{x, y, z\}$.

Indication : notez $R^2 = \int_0^\infty R_{n,l=1}^2(r) r^4 dr$ et utilisez la table des intégrales ci-dessous :

$\int_0^\pi \sin^3 \theta d\theta = \frac{4}{3}$	$\int_0^\pi \sin^5 \theta d\theta = \frac{16}{15}$	$\int_0^\pi \sin^3 \theta \cos^2 \theta d\theta = \frac{4}{15}$
$\int_0^\pi \cos^2 \varphi d\varphi = \int_0^\pi \sin^2 \varphi d\varphi = \frac{\pi}{2}$	$\int_0^{2\pi} \cos 2\varphi \cos^2 \varphi d\varphi = \frac{\pi}{2}$	$\int_0^{2\pi} \sin 2\varphi \cos^2 \varphi d\varphi = 0$

3.3 Niveaux énergie

7. Montrer qu'avec le champ cristallin, l'état U_z est de plus bas énergie.
8. Représenter les 3 niveaux d'énergies et indiquer leur état propre associé.

3.4 Moyenne du moment orbital selon Oz

Bien que \hat{L}_z ne commute pas avec \hat{H}_{cf} , il est toujours possible de calculer sa moyenne pour chaque état propre.

9. Montrer que $\langle U_\alpha | \hat{L}_z | U_\alpha \rangle = 0$ avec $\alpha \in \{x, y, z\}$.

On observe donc une extinction (quenching) du moment orbital dû au champ cristallin.

Chaque niveau a encore un moment angulaire par que \hat{L}^2 est diagonal et donne $l = 1$ mais ses composantes spatiales ne sont plus des constantes du mouvement. Par conséquent, les composantes orbitales du moment magnétique disparaissent elles aussi.

3.5 Conclusion

Le rôle du cristal est de séparer les niveaux qui étaient au départ dégénérés en des niveaux non magnétiques séparés d'une différence d'énergie très supérieure à $\mu_B B$ (Zeeman). L'énergie Zeeman reste petite par rapport à celle du champ cristallin.

Dans un réseau à symétrie cubique, il est nécessaire de pousser le D.L. plus loin car les termes quadratiques disparaissent. En première approximation, les états p restent dénénergisés. Dans certains cas, l'ion central peut minimiser son énergie en se déplaçant par rapport à ses premiers voisins. C'est l'effet Jahn-Teller. Il est très important dans des cristaux avec des ions Mn^{3+} et Cu^{2+} .