UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

SYNTHÈSE

Physique atomique
PHYS-H-405

Auteur :
Nicolas ENGLEBERT

Professeur :
Michel GODEFROID

Année 2016 - 2017

Appel à contribution

Synthèse Open Source

Ce document est grandement inspiré de l'excellent cours donné par Michel Godefroid à l'EPB (École Polytechnique de Bruxelles), faculté de l'ULB (Université Libre de Bruxelles). Il est écrit par les auteurs susnommés avec l'aide de tous les autres étudiants et votre aide est la bienvenue ! En effet, il y a toujours moyen de l'améliorer surtout que si le cours change, la synthèse doit être changée en conséquence. On peut retrouver le code source à l'adresse suivante

`https://github.com/nenglebert/Syntheses`

Pour contribuer à cette synthèse, il vous suffira de créer un compte sur *Github.com*. De légères modifications (petites coquilles, orthographe, ...) peuvent directement être faites sur le site ! Vous avez vu une petite faute ? Si oui, la corriger de cette façon ne prendra que quelques secondes, une bonne raison de le faire !

Pour de plus longues modifications, il est intéressant de disposer des fichiers : il vous faudra pour cela installer LaTeX, mais aussi *git*. Si cela pose problème, nous sommes évidemment ouverts à des contributeurs envoyant leur changement par mail ou n'importe quel autre moyen.

Le lien donné ci-dessus contient aussi un `README` contenant de plus amples informations, vous êtes invités à le lire si vous voulez faire avancer ce projet !

Licence Creative Commons

Merci !

Table des matières

Chapitre 1

Systèmes hydrogénoïdes : structures fines et hyperfines

1.1 Équation de Schrödinger (rappel)

Avant toute chose, commençons par rappeler le système de coordonnées sphérique

$$\begin{cases} x &= r\sin\theta\cos\phi \\ y &= r\sin\theta\sin\phi \\ z &= r\cos\theta \end{cases} \tag{1.1}$$

Il convient de ne pas oublier le jacobien lors du changement de variable

$$d\vec{r} = dxdydz : (r\sin\theta d\phi)(rd\theta)dr = r^2\sin\theta drd\theta d\phi \tag{1.2}$$

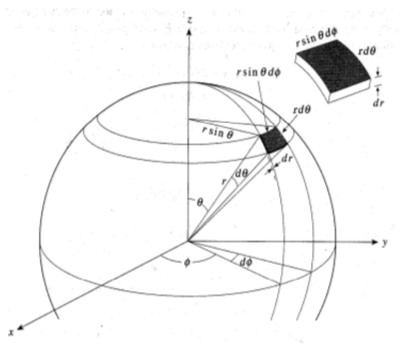

FIGURE 1.1

1.1.1 Les harmoniques sphériques

Le moment cinétique orbital $\vec{L}$ au carré s'écrit

$$\vec{L}^2 = \vec{L}.\vec{L} = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \tag{1.3}$$

En coordonnée sphériques

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \tag{1.4}$$

Les **harmoniques sphériques** sont par définition fonction propres de $\vec{L}^2$, mais aussi L_z

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 Y_{lm}(\theta,\phi) &= \hbar^2 l(l+1)Y_{lm}(\theta,\phi) \\ L_z Y_{lm}(\theta,\phi) &= \hbar m Y_{lm}(\theta,\phi) \end{aligned} \tag{1.5}$$

où $l = 0, 1, 2, 3, \ldots$ et $m = l, l-1, l-2, \ldots, -l$.

Le choix de m (pour *magnétique*) prendra tout son sens lorsque l'on plongera le système dans un champ magnétique et que l'on perdra la symétrie sphérique par le fait qu'il existe une direction privilégiée. Comme ces deux observables ont des fonctions propres communes, elles doivent forcément commuter

$$[\vec{L}^2, L_z] = 0 \tag{1.6}$$

Pour nommer les orbitales, on donne un doux nom à chaque valeur de l

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \ldots$$

$$s, p, d, f, h, i, k, \ldots$$

où la lettre j a volontairement été laissée sur le côté pour ne pas la confondre avec de i, ce qui pouvait facilement être le cas en utilisant des machines à écrire !

Pour les retenir, un petit moyen mnémotechnique : *"**S**olar **P**hysicists **D**on't **F**ind **G**iraffes **H**idding **I**n **K**itchens.*

Les harmoniques sphériques sont définies pour $m \geq 0$ par

INCLURE EQ SLIDE 4

Dans le cas où m est négatif, on trouve l'harmonique sphérique associée via :

INCLURE EQ SLIDE 4

Les harmoniques sphériques répondent aux relations d'orthonormalité, où il convient de ne pas oublier le facteur en θ. Le prix à payer est bien évidemment celui de la normalisation :

INCLURE EQ SLIDE 4

On peut définir des opérateurs de montée et de descente

$$L_+ \equiv L_x + iL_y, \qquad\qquad L_- \equiv L_x - iL_y \tag{1.7}$$

Avec ceux-ci, il est possible de modifier la valeur de la projection du nombre quantique l, c'est-à-dire m_l (ou encore, m)

$$L_\pm Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar\sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)}Y_{lm\pm 1}(\theta, \phi) \tag{1.8}$$

Suivant cette définition, quelques harmoniques sphériques sont données au *slide 5*.

1.1.2 Les forces centrales

Un potentiel central est un potentiel présentant une symétrie sphérique

$$V(\vec{r}) = V(r) \tag{1.9}$$

où $r = |\vec{r}|$. Pour traiter ce potentiel de façon efficace, il convient d'écrire l'Hamiltonien

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \tag{1.10}$$

en coordonnées sphériques

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] + V(r) \tag{1.11}$$

En utilisant l'écriture sphérique de $\vec{L}^2$

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] \tag{1.12}$$

On peut écrire l'Hamiltonien sous une forme sphérique

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2}\right] + V(r) \tag{1.13}$$

Cet Hamiltonien vérifie les relations de commutation suivante

$$[H, \vec{L}^2] = [H, L_z] = [\vec{L}^2, L_z] = 0 \tag{1.14}$$

Il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger par la méthode de séparation des variables, à l'aide de nos harmoniques sphériques

$$\psi_{E,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{E,l}(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{1.15}$$

On peut alors obtenir l'équation radiale

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] + V(r)\right\} R_{E,l}(r) = ER_{E,l}(r) \tag{1.16}$$

En effectuant le changement de variable $P_{E,l}(r) \equiv rR_{E,l}(r)$, on retrouve une équation de Schrödinger sous un format "classique"

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r)\right] P_{E,l}(r) = EP_{E,l}(r) \tag{1.17}$$

On retiendra le comportement asymptotique suivant, pour $r \to 0$: $P_{E,l}(r) \sim r^{l+1}$.

La fonction factorisée $\psi_{E,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{E,l}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$ respecte les règles d'inversion et de parité. On défini l'opération d'inversion (ou parité)

$$I\psi_{E,l,m}(\vec{r}) = I\psi_{E,l,m}(-\vec{r}) \tag{1.18}$$

Comme $I = I^\dagger$, ses valeurs propres sont réelles. Grâce à sa commutation avec l'Hamiltonien, on peut écrire

$$[H, I] = 0 \Rightarrow I\psi_{E,l,m}(r) = \alpha\psi_{E,l,m}(r) \tag{1.19}$$

Comme $I^2 = E$, il en vient que α^2 est forcément l'unité. Dès lors, $\alpha = \pm 1$. Ceci revient à effectuer le changement de variable suivant (en cartésien et sphérique)

$$\begin{cases} x & \to -x \\ y & \to -y \\ z & \to -z \end{cases} \qquad \begin{cases} r & \to -r \\ \theta & \to (\pi - \theta) \\ \phi & \to (\phi + \pi) \end{cases} \tag{1.20}$$

Appliquons cet opérateur sur notre fonction factorisée :$I\psi_{E,l,m}(r,\theta,\phi) = I[R_{E,l}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)]$. Ceci donne

$$I\psi_{E,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{E,l}(r)[IY_{lm}(\theta,\phi)] = (-1)^l R_{E,l}(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{1.21}$$

où l'on voit apparaître la fonction factorisée. Nous avons ainsi défini l'effet de l'application de l'opérateur parité sur la fonction d'onde

$$\boxed{I\psi_{E,l,m}(r,\theta,\phi) = (-1)^l \psi_{E,l,m}(r,\theta,\phi)} \tag{1.22}$$

Ainsi, l pair implique $\alpha = +1$ et l'on parlera d'états **pairs**. A l'inverse, on parlera d'états **impairs**.

1.1.3 Problème à 2 corps : effet de masse

Considérons deux particules en interaction

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \tag{1.23}$$

A l'aide du principe de correspondance $p \to -i\hbar\vec{\nabla}$ et $\vec{L} \to \vec{L} = -i\hbar(\vec{r} \times \vec{\nabla})$, on peut retrouver l'équation de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2}\nabla_2^2 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\right]\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \tag{1.24}$$

où V ne dépend que de la coordonnée relative $\vec{r} = \vec{r_1} - \vec{r_2}$. Il est également pratique d'exprimer la coordonnée relative du centre de masse $\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1+m_2}$. Effectuons alors le changement de coordonnées $(\vec{r_1}, \vec{r_2}) \to (\vec{r}, \vec{R})$. Ceci peut se faire en définissant la masse totale et la masse réduite

$$M = m_1 + m_2, \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{1.25}$$

En définissant le moment relatif $\vec{p} = \frac{m_2\vec{p}_1 - m_1\vec{p}_2}{m_1+m_2}$ et le moment total $\vec{P} = \vec{p_1} + \vec{p_2}$, nous avons que

$$\frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} \tag{1.26}$$

L'équation de Schrödinger devient

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) \tag{1.27}$$

où l'on voit cette fois-ci clairement apparaître la masse réduite μ. Lorsque le potentiel V est indépendant du temps t, il est possible d'effectuer le découplage du centre de masse et du mouvement relatif

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \Phi(\vec{R})\psi(\vec{r})e^{-i(E_{CM}+E)t/\hbar} \tag{1.28}$$

Ce découplage implique que l'on considère une particule libre de masse M pour le centre de masse

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R^2\Phi(\vec{R}) = E_{CM}\Phi(\vec{R}) \tag{1.29}$$

Nous avons également à considérer une particule de masse μ, cette fois-ci dans un potentiel $V(r)$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r)\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{1.30}$$

où nous retrouvons bien la masse réduite. Dans le contexte de l'atome d'hydrogène, celle-ci sera proche de la masse de l'électron.

L'énergie totale à considérée est bien donnée par

$$E_{tot} = E_{CM} + E \tag{1.31}$$

1.1.4 Systèmes hydrogénoïdes – Potentiel de Coulomb

Pour un système hydrogénoïde, nous devons utiliser l'équation décrivant le mouvement relatif

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + V(r)\right]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{1.32}$$

En utilisant comme potentiel le potentiel de COULOMB (potentiel central)

$$V(\vec{r}) = V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \tag{1.33}$$

Celui-ci est le reflet d'un potentiel liant (négatif, ceci reflétant de COULOMB liant deux charges opposées).
Cherchons les solutions en coordonnées sphérique $\psi_{E,l,m}(r,\theta,\phi) = R_{E,l}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$. L'équation radiale s'écrit

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] + V(r)\right\} R_{E,l}(r) = ER_{E,l}(r) \tag{1.34}$$

où r est la coordonnées relative et où ce n'est pas la masse de l'électron m qui apparaît mais la masse réduite μ. C'est l'effet de masse qui apparaît lorsque les choses sont traitées correctement.
Avec le changement de variable $P_{E,l}(r) \equiv rE_{E,l}(r)$ et en substituant , on trouve

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right] P_{E,l}(r) = EP_{E,l}(r) \tag{1.35}$$

⚠ C'est bien la masse réduite μ qui apparaît ici.

Cette équation permet de décrire les systèmes hydrogénoïdes, c'est-à-dire les systèmes atomiques à un seul électron ($Z = 1 : H, Z = 2 : He^+, Z = 91 :\ ^{91}U^{90+}, \dots$).

Pour retrouver une équation de Schrödinger "classique", on définit le *potentiel effectif* $V_{eff}^{(l)}$

$$V_{eff}^{(l)} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \tag{1.36}$$

Le second terme du membre de droite est le *potentiel centrifuge* qui, contrairement au potentiel de COULOMB, est antiliant (signe positif). Le potentiel effectif est déterminé par la valeur de l : une valeur nulle de l donne le potentiel coulombien.

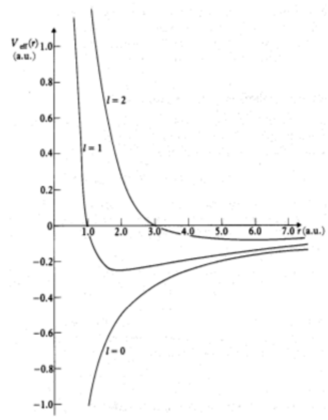

FIGURE 1.2

Cependant, dès que $l \neq 0$, une nouvelle contribution à petite distance apparaît. Elle relève l'existence d'un potentiel centrifuge qui fait que l'on a une barrière coulombienne que l'on ne retrouve pas pour $l = 0$.
Ceci explique le comportement différent pour un électron s ou p, le potentiel étant totalement différent.

1.1.5 Solution pour les états liés

La solution de l'équation ci-dessus pour des états liés est donnée par

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2} = -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)a_0}\left(\frac{\mu}{m}\right)\frac{Z^2}{2n^2} \tag{1.37}$$

où $a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{me_2}$ est le rayon de Bohr.

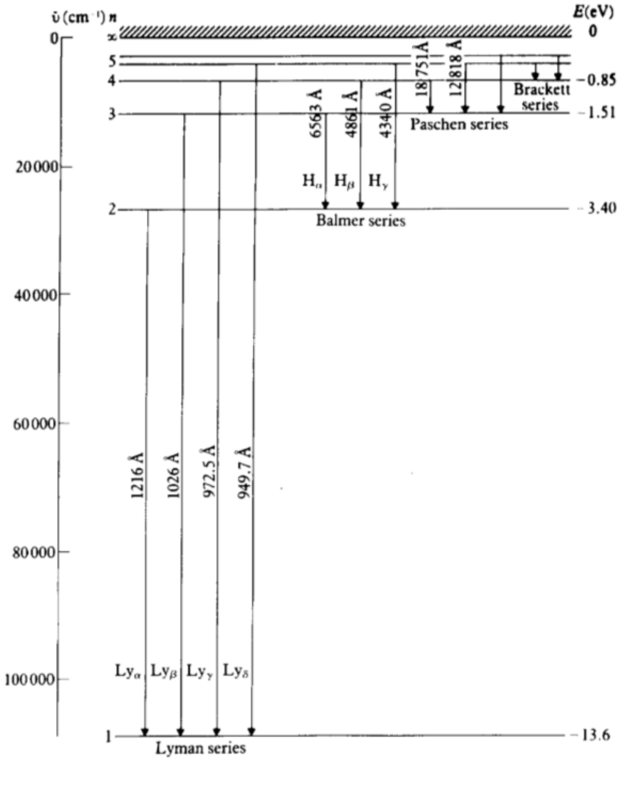

Figure 1.3

Ci-contre, la représentation de la solution pour les états liés dans le cadre de l'atome d'hydrogène ($Z = 1, \mu = m$). La première chose que l'on peut constater est la présence de transition dans quasi toutes les classes, tout dépend de la transition regardées. On retrouve les raies de Lyman (transitions vers $n = 1$), les raies de Balmer (transitions vers $n = 2$), les raies de Paschen (transitions vers $n = 3$) mais également les raies de Brackett (transitions vers $n = 4$).

Pour l'état $n = 2$, on retrouve les états $2s_0, 2p_{+1}$ et $2p_{-1}$ qui sont tous caractérisés par une énergie E_2 donnée par la solution ci-dessus. Le niveau fondamental (énergie de 13.6 eV) n'est autre que l'état $1s$. On note souvent les énergie en cm^{-1}, d'où l'échelle verticale. Si on regarde la différence entre $n = 2$ et $n = 1$, elle vaut à peu près $100'000$ cm^{-1}. Il s'agit du **nombre d'onde** défini comme l'inverse de la longueur d'onde. Plusieurs écritures sont possibles

$$\frac{1}{\lambda} \equiv \bar{\lambda} = \sigma = \bar{\nu} \tag{1.38}$$

La longueur d'onde est l'inverse de cette "distance" et on retrouve bien la valeur de 1216 Angström. Il existe une relation donnant la fréquence en fonction de la différence de l'inverse de deux nombres entiers multipliée par une certaine constante afin que ce soit correction dimensionnement

$$\nu = R_\infty\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad \text{où} \qquad R_\infty = \frac{m}{4\pi\hbar^3}\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \tag{1.39}$$

1.1.6 Système d'unités atomiques

Le système d'unité atomique est un système horrible ou tout vaut 1. Avant de l'énoncer, rappelons la définition du rayon de Bohr

$$a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{me_2} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} \tag{1.40}$$

On dira que $a_0 = 1$ u.a. de longueur. Si on veut savoir, ce que ça vaut, il faudra faire les bonnes substitution dans la formule de a_0 sachant que $m = m_e = 1$ u.a. de masse, $e = 1$ u.a. de charge, $\hbar = 1$ u.a. de moment angulaire et $4\pi\epsilon_0 = 1$ u.a. de permittivité du vide. Ce choix d'unité est fait pour déterminer avec intelligence l'énergie. Si on évalue l'énergie E_n ci-dessus avec ces unités, presque tout va se simplifier.

Sachant que une unité atomique d'énergie est donnée par $E_h = e^2/(4\pi\epsilon_0 a_0)$, il est vient que $E_n \approx -\frac{Z^2}{2n^2}E_h$. Pour $Z = 1$, on trouve $E_{n=1} \approx -1/2E_h$. Il est possible de retrouver la valeur sachant que $1E_h$ (un hartree) vaut 27.2 eV.

Ce système simplifie également les vitesses

$$v_0 = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar} \equiv \alpha c = 1 \text{ u.a. de vitesse} \tag{1.41}$$

Comme $\alpha \approx 1/137$, on en déduit que $c \approx 137$ u.a. de vitesse.

1.1.7 Solutions pour les états liés

Compte tenu de ce système d'unité, on peut alors ré-écrire la solution pour les états liés d'énergie E_n

$$E_n = -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)a_\mu}\frac{Z^2}{2n^2} = -\frac{Z^2}{2n^2}\left(\frac{\mu}{m}\right) \text{ u.a.} \tag{1.42}$$

INCLURE QUELQUES EX SLIDE 18

où l'on possède une loi d'échelle reliant ρ à r.

Densités radiales

Le *slide 19* donne des exemples de densité radiale, justifiant la structure en couche des électrons et orbitales dans les systèmes polyélectroniques. On remarque que lorsqu'il y a deux nœuds radiaux, on les retrouve dans la structure en densité (qui s'annule la où la fonction radiale s'annule). Elles sont forcément positives car elle détermineront les densités de probabilités.

On remarque que $2s$ s'éteint de façon exponentielle, sans nœud. La grande différence entre l'orbitale s et les autres est qu'elle est non-nulle en $r = 0$ (car pas de potentiel centrifuge).

INCLURE QUELQUES EX SLIDE 19

1.2 Spectre de l'atome d'hydrogène

1.3 Spectre des systèmes hydrogénoïdes

1.4 Le spin électronique

1.5 Effets relativistes et structure fine