



ECOLE
POLYTECHNIQUE
DE BRUXELLES

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

Le contenu de ce document est sous la licence Creative Commons : *Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International (CC BY-NC-SA 4.0)*. Celle-ci vous autorise à l'exploiter pleinement, compte- tenu de trois choses :



1. *Attribution* ; si vous utilisez/modifiez ce document vous devez signaler le(s) nom(s) de(s) auteur(s).
2. *Non Commercial* ; interdiction de tirer un profit commercial de l'œuvre sans autorisation de l'auteur
3. *Share alike* ; partage de l'œuvre, avec obligation de rediffuser selon la même licence ou une licence similaire

Si vous voulez en savoir plus sur cette licence :

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Merci !

Table des matières

1	Systèmes hydrogénoïdes : structures fines et hyperfines	1
1.1	Équation de Schrödinger (rappel)	1
1.1.1	Les harmoniques sphériques	1
1.1.2	Les forces centrales	2
1.1.3	Problème à 2 corps : effet de masse	4
1.1.4	Systèmes hydrogénoïdes – Potentiel de Coulomb	5
1.1.5	Solution pour les états liés	6
1.1.6	Système d’unités atomiques	6
1.1.7	Solutions pour les états liés	7
1.2	Spectre de l’atome d’hydrogène	8
1.2.1	Série de Balmer	8
1.2.2	Règle de Laporte et nomenclature	8
1.2.3	Effet de masse : Hydrogène et Deutérium	8
1.3	Spectre des systèmes hydrogénoïdes	9
1.3.1	Loi d’échelle	9
1.4	Le spin électronique	10
1.4.1	Les matrices de Pauli	10
1.4.2	Les spin-orbitales	11
1.5	Effets relativistes et structure fine	13
1.5.1	L’équation de Dirac	13

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

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases} \quad (1.1)$$

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

$$d\vec{r} = dx dy dz : (r \sin \theta d\phi)(r d\theta) dr = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (1.2)$$

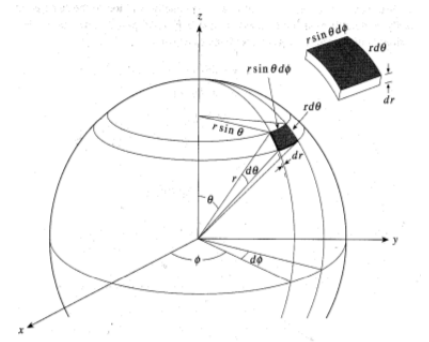


FIGURE 1.1

1.1.1 Les harmoniques sphériques

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

$$\vec{L}^2 = \vec{L} \cdot \vec{L} = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (1.3)$$

En coordonnée sphériques

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

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

$\begin{aligned} \vec{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) &= \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ L_z Y_{lm}(\theta, \phi) &= \hbar m Y_{lm}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (1.5)$ <p>où $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ et $m = l, l-1, l-2, \dots, -l$.</p>
--

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

$$[\vec{L}^2, L_z] = 0 \quad (1.6)$$

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

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

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

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 : *"Solar Physicists Don't Find Giraffes Hidding In Kitchens."*

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

INCLUDE EQ SLIDE 4

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

INCLUDE 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 :

INCLUDE EQ SLIDE 4

On peut définir des opérateurs de montée et de descente

$$L_+ \equiv L_x + iL_y, \quad L_- \equiv L_x - iL_y \quad (1.7)$$

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)

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

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

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

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

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

en coordonnées sphériques

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

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

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

On peut écrire l'Hamiltonien sous une forme sphérique

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

Cet Hamiltonien vérifie les relations de commutation suivante

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

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

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

On peut alors obtenir l'équation radiale

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

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

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

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

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 définit l'opération d'inversion (ou parité)

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

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

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

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)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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 $(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rightarrow (\vec{r}, \vec{R})$. Ceci peut se faire en définissant la masse totale et la masse réduite

$$M = m_1 + m_2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.25)$$

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

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

L'équation de Schrödinger devient

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

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

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

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

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

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

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

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

$$E_{tot} = E_{CM} + E \quad (1.31)$$

1.1.4 Systèmes hydrogénéoïdes – Potentiel de Coulomb

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

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

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

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

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

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

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 $P_{E,l}(r) \equiv rR_{E,l}(r)$ et en substituant, on trouve

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

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

Cette équation permet de décrire les systèmes hydrogénéoïdes, 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* $V_{eff}^{(l)}$

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

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.

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.

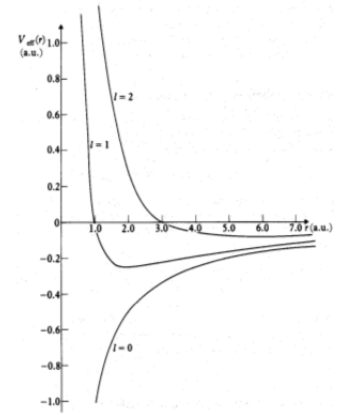


FIGURE 1.2

1.1.5 Solution pour les états liés

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

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

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

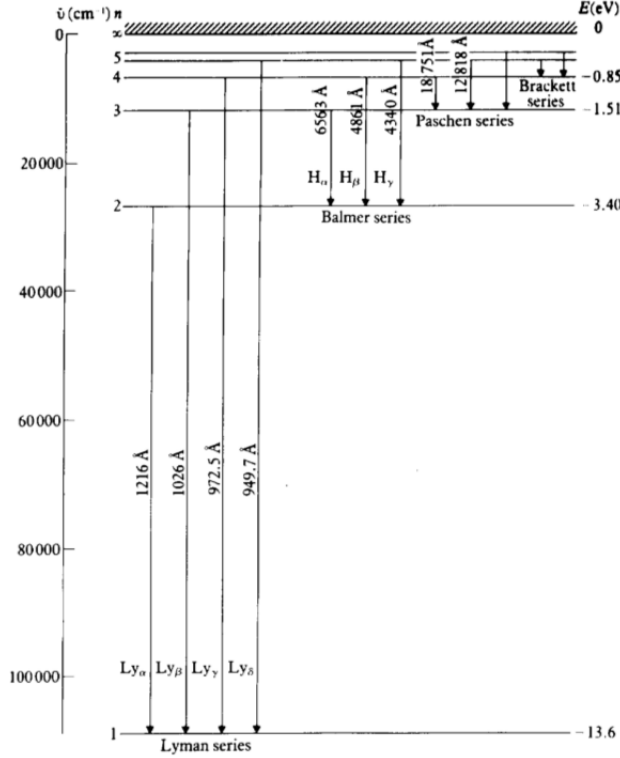


FIGURE 1.3

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

$$\frac{1}{\lambda} \equiv \bar{\lambda} = \sigma = \bar{\nu} \quad (1.38)$$

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

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

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

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

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 PASCHE (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

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 $E_{n=1} \approx -1/2 E_h$. Il est possible de retrouver la valeur sachant que $1E_h$ (un hartree) vaut 27.2 eV.

Ce système simplifie également les vitesses

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

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

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

INCLUDE 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 là 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).

INCLUDE QUELQUES EX SLIDE 19

1.2 Spectre de l'atome d'hydrogène

1.2.1 Série de Balmer

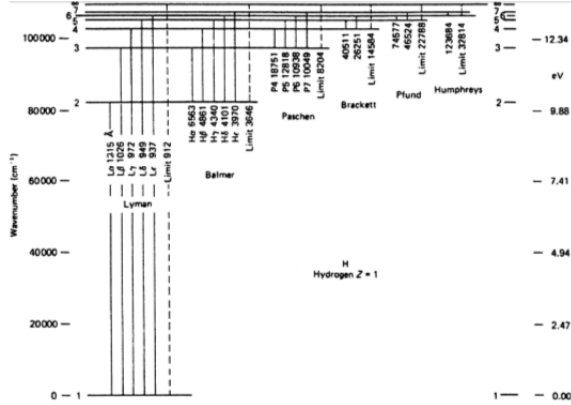


FIGURE 1.4

BALMER a observé une série de raie qui convergent vers une certaine limite, l'ionisation. Ainsi, la raie qui a la plus proche longueur d'onde se rapproche de l'ionisation (il s'agit donc de la plus grande transition de BALMER en nombre de cm^{-1} sur le spectre vu précédemment). Le spectre (version nombre d'onde $1/\lambda$) peut s'obtenir via

$$\tilde{\nu} = \tilde{R} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.43)$$

où $\tilde{R}_H = 109\,677.58 \text{ cm}^{-1}$.

En fixant n_1 ($< n_2$) et en faisant flotter n_2 on peut retrouver les séries de

Lyman $n_1 = 1$, UV

Balmer $n_1 = 2$, visible

Paschen $n_1 = 3$, IR

Brackett $n_1 = 4$, IR (lointain)

Pfund $n_1 = 5$, IR (très lointain)

Humphreys $n_1 = 6$, IR (presque radio)

1.2.2 Règle de Laporte et nomenclature

Il s'agit d'une représentation proposée par GROTRIAN. Celle-ci se base sur une représentation des ensemble des niveaux avec les transitions permises et les règles de sélection. La règle de LAPORTE (Règle de sélection ($E1$) : $\Delta l = \pm 1$). sera approfondie au chapitre 3.

$\Delta n \ll$	raie	$\Delta n = 1$	notée	α
		$\Delta n = 2$		β
		$\Delta n = 3$		γ
		$\Delta n = 4$		δ
		$\Delta n = 5$		ϵ
$\Delta n \gg$	\Rightarrow la raie est notée par n_2			

Le nombre d'onde s'exprime

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} (E_{n_1} - E_{n_2}) = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.44)$$

On définit également

$$\tilde{R}_H = \frac{\mu}{m_e} \tilde{R}_\infty = \left(\frac{M_H}{M_H + m_e} \right) \tilde{R}_\infty \quad \text{FIGURE 1.5} \quad (1.45)$$

où $\tilde{R}_H = 109677.581 \text{ cm}^{-1}$ et $\tilde{R}_\infty = 109737.31 \text{ cm}^{-1}$.

1.2.3 Effet de masse : Hydrogène et Deutérium

Dans le spectre d'émission de l'hydrogène, on remarque que l'on a une raie très proche aux alentours de la première raie (la plus à gauche)¹. Calculons l'émission de $H\alpha$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 15237 \text{ cm}^{-1} \quad (1.46)$$

1. Juste à côté de $H\alpha$ (voir nomenclature), on devine la présence d'une autre raie : c'est celle du deutérium.

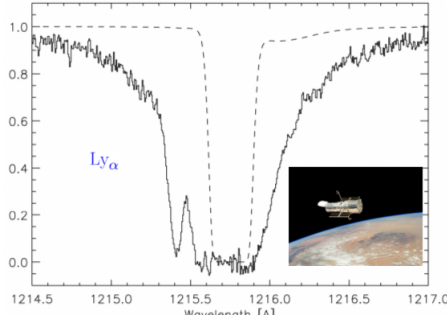


FIGURE 1.6 – On remarque un *pic de deutérium* sur la LYMAN α . Elle se situe dans l’UV (longueur d’onde plus petite que celle de l’hydrogène).

Sachant que² pour le deutérium $R_D = \frac{\mu_D}{\mu_H} R_H$ et connaissant M_H et M_D , on peut évaluer le rapport des deux

$$\frac{\mu_D}{\mu_H} = \left(\frac{M_H + m_e}{M_H m_e} \right) \left(\frac{M_D m_e}{M_D + m_e} \right) = 1.00027 \quad (1.47)$$

Il y a émission $H\alpha$ dans le deutérium à 15233 cm^{-1} . Il faut donc une très bonne résolution pour pouvoir l’observer : il s’agit d’un effet plus fin que la structure fine. On définit le *rapport d’abondances cosmiques*

$$\frac{[D]}{[H]} = 2 \times 10^{-5} \quad (1.48)$$

Ceci signifie que les raies de l’hydrogène seront souvent *optically thick* si celle de D sont observables.

1.3 Spectre des systèmes hydrogénoïdes

1.3.1 Loi d’échelle

L’azote sept (en lettre grecques, $N VII$ ou N^{6+} ($Z = 7$)) est le septième spectre de l’azote. Il est hydrogénoïde car bien qu’il possède sept protons, il n’a qu’un seul électron. On remarque que

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{1}{2n^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{\hbar^2} \propto Z^2 \\ I_P &= \frac{1}{2} \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 13.6 Z^2 \text{ eV} \end{aligned} \quad (1.49)$$

On voit ainsi un effet liant de la charge sur le spectre (la proportionnalité en Z^2). Plus Z augmente, plus \bar{R}_M tend vers $\bar{R}_\infty = 109 737.32$. En effet, plus Z augmente plus les niveaux sont écartés mais plus la longueur d’onde diminue (évolue en Z^{-2}). Cette augmentation de Z causant une diminution de λ et une augmentation de \bar{R}_M implique que le seul électron restant est "de plus en plus léger". La correction de masse est donc d’autant plus grande que le noyau est léger.

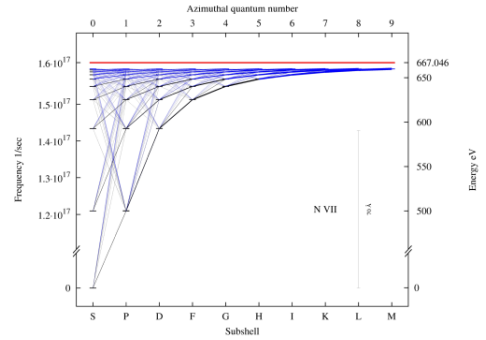


FIGURE 1.7

Il faut également prendre en compte les effets relativiste. Connaissant la vitesse de l’électron dans la première orbite de BOHR, on peut établir le rapport suivant

$$\frac{v}{c} = \alpha Z \approx \frac{Z}{137} \quad (1.50)$$

Si Z est faible, on peut négliger les effets relativiste. Par contre, si Z est de l’ordre de 100, cela signifie que la vitesse de l’électron est plus élevée : il va falloir prendre en compte les effets relativistes. La vitesse de l’électron est ainsi d’autant plus grande que le nombre de proton est élevé. Passé un certain nombre, il faudra passer en relativiste et utiliser DIRAC et non plus SCHRÖDINGER³.

2. Revoir le sens de R . D’où ça sort ?

3. Pour un Z grand, même dans un système hydrogénoïde, il faudra tenir compte des effets relativiste. Notons qu’il n’y a pas de contradiction pour $Z > 137$ (c’est bien possible) . Il faut en effet se rappeler que la vitesse de l’électron est estimée d’un modèle non-relativiste.

1.4 Le spin électronique

1.4.1 Les matrices de Pauli

Pour un fermions, nous avons

$$\left\{ \begin{array}{l} s = 1/2 \\ m_s = +s, \dots, -s \Rightarrow m_s = \pm 1/2 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} [S_x, S_y] = i\hbar S_z \\ [S_y, S_z] = i\hbar S_x \\ [S_z, S_x] = i\hbar S_y \end{array} \right. \quad (1.51)$$

Comme \vec{S}^2 et S_z commutent, il existe un ECOC de ces deux observables

$$[\vec{S}^2, S_z] = 0 \Rightarrow \{\vec{S}^2, S_z\} \text{ forme un ECOC} \quad (1.52)$$

Il existe donc une base de fonctions propres communes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{S}^2 \chi_{s,m_s} = s(s+1)\hbar^2 \chi_{s,m_s} \\ S_z \chi_{s,m_s} = \hbar m_s \chi_{s,m_s} \end{array} \right. \quad (1.53)$$

Nous allons adopter la notation suivante

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \equiv \chi_{1/2,1/2} \\ \beta \equiv \chi_{1/2,-1/2} \end{array} \right. \quad (1.54)$$

Ceci nous permet de faire la différence entre spin *up* et *down* en fonction de la valeur propre de S_z .

$$\begin{array}{ll} \text{spin } \mathbf{up} \uparrow & \text{spin } \mathbf{down} \downarrow \\ \vec{S}^2 \alpha & = (3/4)\hbar^2 \alpha \quad \vec{S}^2 \alpha = (3/4)\hbar^2 \alpha \\ S_z \alpha & = +(1/2)\hbar \alpha \quad S_z \alpha = -(1/2)\hbar \alpha \end{array} \quad (1.55)$$

On peut écrire une fonction d'onde avec *un peu de spin up et un peu de spin down*

$$\chi = \chi_+ \alpha + \chi_- \beta \quad (1.56)$$

où

$$\begin{array}{l} \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0 \end{array} \Rightarrow |\chi_+|^2 + |\chi_-|^2 = 1 \quad (1.57)$$

Nous allons travailler dans un espace bidimensionnelle sous-tendu par les vecteurs *purement up* et *purement down*

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.58)$$

De même dans l'espace dual en considérant l'adjoint

$$\alpha^\dagger = (1 \ 0), \quad \beta^\dagger = (0 \ 1) \quad (1.59)$$

On peut jouer avec les opérateurs de montée et de descente

$$S_\pm \equiv S_x \pm iS_y \quad (1.60)$$

On peut montrer que l'on ne monte pas un spin *up* mais aussi que l'on ne descend pas un spin *down*

$$S_+ \alpha = 0, \quad S_- \alpha = \hbar \beta, \quad S_+ \beta = \hbar \alpha, \quad S_- \beta = 0 \quad (1.61)$$

Le vecteur S_z lève l'ambiguïté rencontrée avec \vec{S}^2 . Dans les représentations de l'espace 2D sous-tendu à ces vecteurs, S_+ et S_- sont bien évidemment orthogonaux. Il est possible de les écrire sous forme matricielle

$$\vec{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.62)$$

Ces expressions nous permettent d'écrire S_x et S_y de façon matricielle

$$S_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (1.63)$$

On peut alors écrire que

$$\vec{S} \equiv \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad (1.64)$$

où $\vec{\sigma}$ correspond aux matrices de PAULI

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.65)$$

Ceci fait donc le lien avec les trois matrices de PAULI auquel on joint souvent l'identité pour avoir une représentation complète du spin. En toute généralité, on va définir un **spinneur**. Il s'agit d'une fonction à deux composantes

$$q \equiv (\vec{r}, \sigma) \quad (1.66)$$

où $\vec{r} = f(x, y, z)$ et σ décrit le spin (α ou β). Une fonction dans l'espace sera composée d'un peu de *up* et d'un peu de *down* avec chaque fois une certaine amplitude

$$\Psi(q, t) = \Psi_+(\vec{r}, t)\alpha + \Psi_-(\vec{r}, t)\beta \quad (1.67)$$

On adopte l'écriture en spinneur de rang 2 avec un peu de *up* et un peu de *down*

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{pmatrix} \quad (1.68)$$

1.4.2 Les spin-orbitales

Nous avons les *orbitales* fonctions des nombres quantiques n, l et m_l . Si l'on veut tenir compte du spin, il faut rajouter le nombre quantique m_s et définir alors une **spin-orbitale**

$$\psi_{nlm_l m_s}(q) = \psi_{nlm_l} \chi_{1/2, m_s} \quad (1.69)$$

Cette fonction caractérise un spin 1/2 en précisant s'il est *up* ou *down*. Il est bien évidemment toujours possible de faire une séparation des variables pour la "partie orbitale"

$$\psi_{nlm_l m_s}(q) = R_{nl}(r) Y_{lm_l} \chi_{1/2, m_s} \quad (1.70)$$

L'ECOC est toujours celui attendu, ou nous avons rajouté \vec{S}^2 et S_z

$$\{\vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2, S_z, I\} \text{ forme un ECOC} \quad (1.71)$$

Toutes les observables de cet ECOC commutent deux à deux.

Généralement, le spin n'est pas écrit (1/2 pour l'électron), mais m_s bien. On va utiliser la notation spectroscopique

Notation spectroscopique : $\overline{nl_{m_l}}$

où la barre signifie $m_s = -1/2$. Une spin-orbitale est caractérisée par ce quartet de nombre quantiques. Par le principe d'exclusion de PAULI, on ne peut mettre au maximum qu'**un seul** électron par spin-orbitale pour les systèmes polyélectroniques (voir chapitre 5) !

1.5 Effets relativistes et structure fine

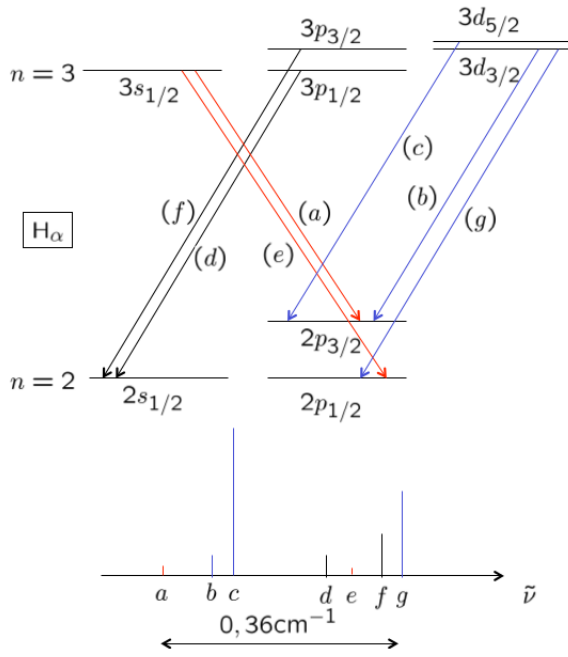


FIGURE 1.8

L'élaboration d'une théorie visant à décrire la structure fine vient d'une surprise expérimentale. L'énergie de l'atome d'hydrogène est donné par

$$E_n = -\frac{Z^2}{2m^2} \text{ u.a.} \quad (1.72)$$

Cette énergie est indépendante de m_l , ce qui implique que $3p_-$, $3p_0$ et $3p_+$ ont la même énergie. Ceci est logique, la différence entre ces niveaux est l'orientation de l'orbitale et nous avons bien une invariance par rotation tant que la symétrie sphérique est conservée. Ceci explique pourquoi l'énergie est indépendante de m_l , on pouvait s'y attendre. L'énergie est également indépendante de l mais on ne peut le deviner : c'est une conséquence du potentiel en $1/r$.

On se demande combien il y a de raies spectrales entre $n=2$ et $n=3$. Si l'équation de SCHRÖDINGER est valable, comme les niveaux $n=3$ sont tous dégénérés en énergie, on ne devrait s'attendre qu'à une seule différence et donc qu'à une seule raie. Or, ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement : le niveau $3d_{3/2}$ n'a pas la même énergie que le niveau $3d_{5/2}$ et ceci résulte de la **structure fine**.

En "observant" la notation spectroscopique, on peut se douter d'une interaction entre \vec{L} et \vec{S} . Mais il ne faut pas être trop naïf et penser que tout se résume en $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ sans quoi "*nous aurions fini l'atome d'hydrogène en une demi-heure*". L'appellation *structure fine* vient que cet effet est très fin (0.36 cm^{-1}), il faut une très bonne résolution pour l'apercevoir.

1.5.1 L'équation de Dirac