



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	12
1.6	Effets relativistes et structure fine	12
1.6.1	L’équation de Dirac	12
1.6.2	Couplage entre petite et grande composantes	15
1.6.3	Spectre de Dirac	16
1.6.4	Fonctions radiales de Dirac	16
1.6.5	Limite non relativiste de Dirac	17
1.7	Lamb shift (1947)	18
1.7.1	Levée de la dégénérescence pour $j = 1/2$	18
1.8	Structure hyperfine de l’hydrogène	19
1.8.1	État fondamental $1s_{1/2}$	19
1.8.2	État $ns_{1/2}$	20
1.8.3	Levée de dégénérescence pour $1s_{1/2}$	20

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

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

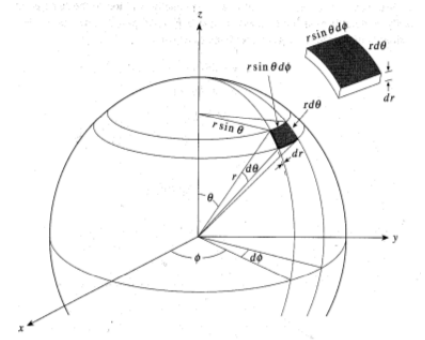


FIGURE 1.1

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

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

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

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

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

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.

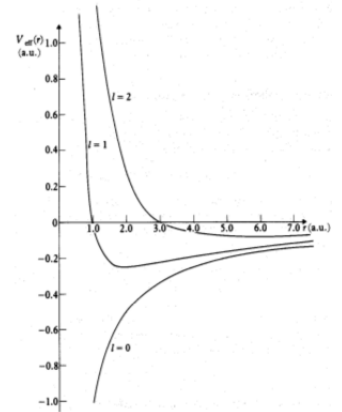


FIGURE 1.2

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.

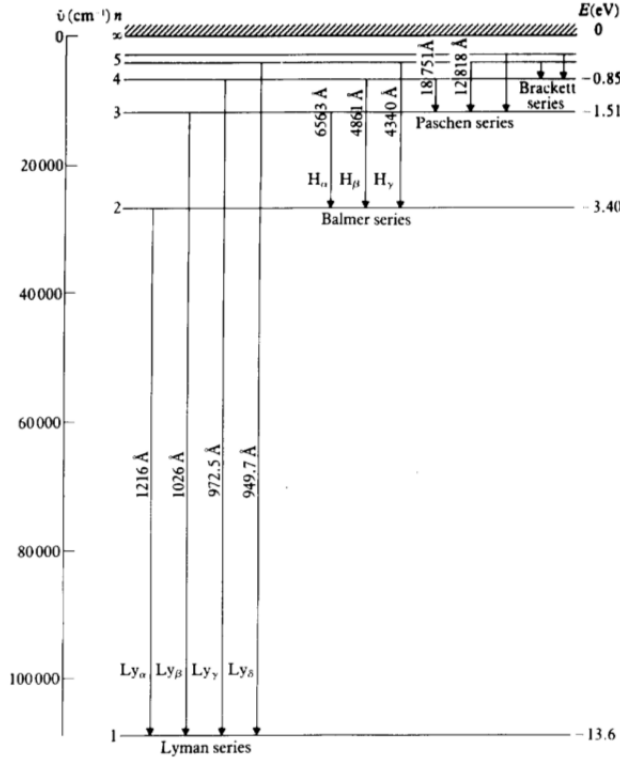


FIGURE 1.3

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

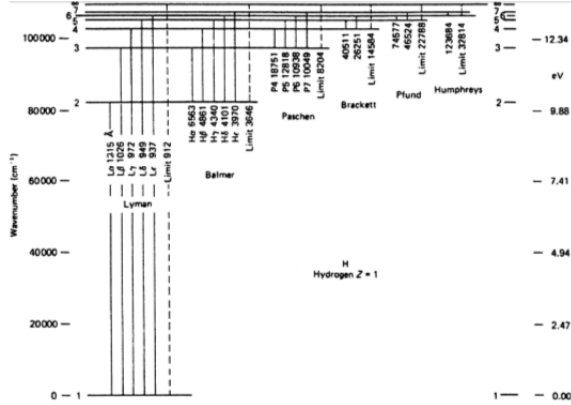


FIGURE 1.4

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.

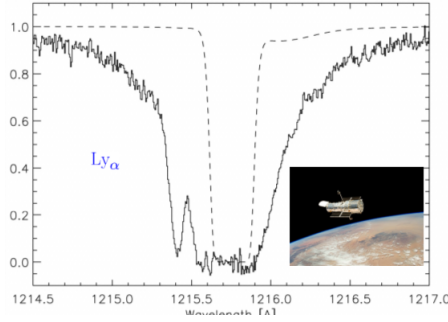


FIGURE 1.6 – On remarque un *pic de deutérium* sur la $LY\alpha$. Elle se situe dans l’UV (longueur d’onde plus petite que celle de l’hydrogène).

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

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

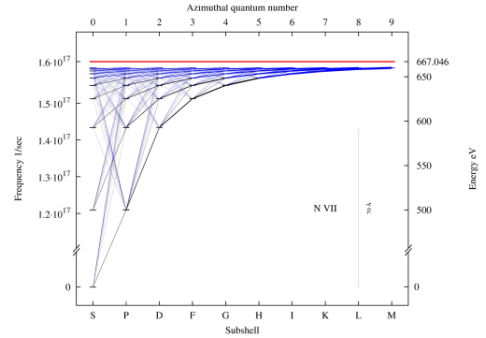


FIGURE 1.7

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.

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

$$\text{Notation spectroscopique : } \overline{nlm_l}$$

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

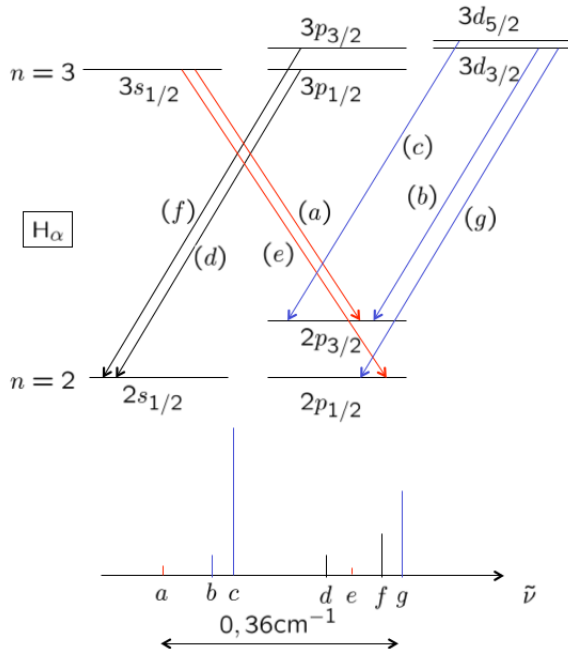


FIGURE 1.8

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 ($0,36 \text{ cm}^{-1}$), il faut une très bonne résolution pour l'apercevoir.

1.6 Effets relativistes et structure fine

1.6.1 L'équation de Dirac

Soit l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H \Psi \quad \text{linéaire en } \partial/\partial t! \quad (1.73)$$

DIRAC aimait la dépendance temporelle linéaire de cette équation mais il n'aimait pas le $p^2/2m$ se cachant dans T , soit un terme non-linéaire. Il y avait donc un déséquilibre entre le temps et les trois composantes d'espace ce qui ne plaisait pas (il y avait de plus pas mal d'arguments montrant que Schrödinger ne suffisait pas). Il était nécessaire de tout mettre sur le même pied

$$(x, y, z, t) = (x_1, x_2, x_3, x_0 \equiv ct) \text{ sur le même pied} \quad (1.74)$$

Pour se faire, il faut que H soit linéaire en les dérivées d'espace $\partial/\partial x_k$. Dirac a su montrer qu'en utilisant une fonction d'onde à quatre composantes, tout se déroulait correctement.

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \vdots \\ \Psi_4 \end{pmatrix} \quad (1.75)$$

Cette fonction d'onde doit être fonction propre d'un Hamiltonien linéaire en les variable p . Il a proposé

$$H = c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 \quad (1.76)$$

Qui est bien linéaire en les variables d'espaces car p apparaît à la place de p^2 . Pour des raisons dimensionnelle, il est nécessaire d'effectuer la multiplication par α . Notons que, pour garder la linéarité, $(\alpha^1, \alpha^2, \alpha^3, \beta)$ sont indépendant de $(\mathbf{r}, t, \mathbf{p})$. Grâce à la présence du β , on peut également décrire l'antimatière. Écrivons $H\psi = E\psi$

$$(E - c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} - \beta mc^2)\Psi = 0 \quad (1.77)$$

Développons

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -i\hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\nabla} \Psi + \beta mc^2 \Psi \quad (1.78)$$

Injectons les quatre composante de la fonction d'onde

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i = -i\hbar c \sum_{j=1}^4 \sum_{k=1}^3 \alpha_{ij}^k \frac{\partial}{\partial x_k} \Psi_j + \sum_{j=1}^4 \beta_{ij} mc^2 \Psi_j, \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (1.79)$$

Ceci exprime la variation d'une des quatre composante comme un couplage avec toutes les autres composantes. Les termes diagonaux vont se coupler (somme sur j) mais il y a une seconde somme (sur k) portant sur les trois composantes de l'impulsion. Le α_{ij}^k est ainsi une matrice. Bien sûr, s'inspirant de Klein-Gordon, Dirac a imposé l'hermiticité de H et fait en sorte que l'on puisse retomber sur son équation.

Au risque de se répéter, nous sommes dans un espace 4D où α est une matrice à quatre composantes "cachée" par $\vec{\sigma}$, les matrices de PAULI. On est alors forcée de constater que le spin est "inclus" dans l'équation de DIRAC

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (1.80)$$

Jusqu'ici, nous ne savons pas comment se comporte une particule chargée munie d'un spin dans un champ électromagnétique. Pour en décrire le comportement, il suffit d'effectuer la substitution $\vec{p} \rightarrow \vec{p} - q\vec{A}$ où \vec{A} est le potentiel vecteur. On obtient alors

$$H = c \boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - q\mathbf{A}) + q\Phi + \beta mc^2 \quad (1.81)$$

En étudiant les solutions stationnaire de la forme $\Psi(\mathbf{r}, t) = \chi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar}$, on en tire l'énergie

$$E\chi(\mathbf{r}) = [-i\hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\nabla} - cq \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A} + q\Phi + \beta mc^2]\chi(\mathbf{r}) \quad (1.82)$$

où $\chi(\mathbf{r}) \equiv \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{r}) \\ \eta(\mathbf{r}) \end{pmatrix}$.

Considérons un **champ central** ($\vec{A} = \vec{0}$). Le potentiel vaut alors $V(r) = q\Phi(r)$ de sorte que l'on puisse écrire

$$H = c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 + V(r) \quad (1.83)$$

L'Hamiltonien non relativiste commutait (impliquant une invariance) avec \vec{L}^2 et L_z et de même pour le spin. La mauvaise nouvelle c'est que ceci n'est plus vérifié ici

$$[H, \vec{L}^2] \neq 0, \quad [H, \vec{S}^2] \neq 0 \quad (1.84)$$

Cette non-commutation vient du fait que le H_{rel} dépend du spin via α (qui contient $\vec{\sigma}$, les matrices de PAULI) tandis que la non commutation avec le moment cinétique orbital vient du fait que H contient \vec{L} et non plu \vec{L}^2 .

Cependant, bonne nouvelle, l'Hamiltonien commute avec le **moment angulaire total**

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \Rightarrow [\mathbf{J}, H] = 0 \Rightarrow [H, \mathbf{J}^2] = 0 \quad (1.85)$$

Ceci permet de retrouver la relation de commutation $[H, J_z] = 0 \Rightarrow \text{EOC} = \{\mathbf{J}^2, J_z\}$. Les vecteur/valeurs propres sont donnés par

$$\begin{cases} \mathbf{J}^2 \chi_{j,m_j}(\mathbf{r}) = j(j+1)\hbar^2 \chi_{j,m_j}(\mathbf{r}) \\ J_z \chi_{j,m_j}(\mathbf{r}) = m_j \hbar \chi_{j,m_j}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (1.86)$$

Les problèmes de Schrödinger viennent d'un couplage mais on se rend ici compte que c'est plus fondamental que ça. De même, avec \vec{J}^2 on sent venir le couplage *spin-orbite* avec un facteur $2\vec{L} \cdot \vec{S}$ qui va apparaître.

Résumons

$$H = c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 + V(r), \quad \chi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{r}) \\ \eta(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (1.87)$$

Avec les relations de commutations

$$[H, \mathbf{L}^2] \neq 0; \quad [H, \mathbf{S}^2] \neq 0; \quad [H, \mathbf{J}^2] = [H, J_z] = 0 \quad (1.88)$$

Décrire un électron avec l'équation de DIRAC est compliqué : on va y arriver à l'aide d'une fonction à quatre composante. Nous allons l'écrire comme quelque chose qui *ressemble* à un spinneur de rang 2 mais qui n'en est pas un car chacune de ses deux composantes contiennent un peu de spin *up* et *down*. Il y a donc bien en réalité quatre composantes

$$\chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{E\kappa m_j}(r) \xi_{\kappa, m_j}(\theta, \phi) \\ i Q_{E\kappa m_j}(r) \xi_{-\kappa, m_j}(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (1.89)$$

Inspectons les valeurs/vecteurs propres

$$\begin{cases} \mathbf{J}^2 \chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) = j(j+1)\hbar^2 \chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) \\ J_z \chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) = m_j \hbar \chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) \\ K \chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) = \kappa \chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (1.90)$$

Où nous avons créer un opérateur K de valeur propre $\kappa = \kappa = -(j+1/2)a$ où $a = \pm 1$. Afin de comprendre l'intérêt de cet opérateur, considérons le tableau suivant

	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$
j	1/2	1/2	3/2	3/2	5/2	5/2
l	0	1	1	2	2	3
a	+1	-1	+1	-1	+1	-1
κ	-1	+1	-2	+2	-3	+3

(1.91)

L'intérêt de la valeur propre κ est qu'elle permet de désigner de façon unique un électron (j ou l seul ne suffit pas à complètement caractériser un électron). Elle permettra également de comprendre l'expression du vecteur propre décrit ci-dessus où l'on voit apparaître κ dans la première composante et $-\kappa$ dans la seconde.

1.6.2 Couplage entre petite et grande composantes

Ré-écrivons notre spinneur de rang 4

$$\chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{E\kappa m_j}(r) \xi_{\kappa, m_j}(\theta, \phi) \\ iQ_{E\kappa m_j}(r) \xi_{-\kappa, m_j}(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (1.92)$$

Ce qu'il faut comprendre, c'est que chacun des six κ qui apparaissent est un mélange des harmonique. Afin de comprendre pourquoi il existe un tel couplage (on parlera de couplage entre la *petite* (Q) et la *grande* (P) composante) existe, il faut regarder ce qui se cache dans l'Hamiltonien. Par l'intermédiaire de α , nous avons le produit suivant

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \left\{ \frac{F(r)}{r} \xi_{\kappa, m_j}(\theta, \phi) \right\} = i\hbar \frac{1}{r} \left\{ \frac{dF}{dr} + \frac{\kappa F}{r} \right\} \xi_{-\kappa, m_j}(\theta, \phi) \quad (1.93)$$

Ceci nous renseigne sur l'application de $\vec{\sigma} \cdot \vec{p}$ à une fonction radiale. On peut ré-écrire l'application de H sur notre fonction propre

$$\begin{pmatrix} mc^2 - E + V & -c\hbar \left(\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r} \right) \\ c\hbar \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) & -mc^2 - E + V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{E\kappa}(r) \\ Q_{E\kappa}(r) \end{pmatrix} = 0 \quad (1.94)$$

Nous allons nous rendre compte que, dans cet algèbre, P est couplé à Q en développant cette expression

$$\begin{aligned} \left[\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right] P_{E\kappa}(r) &= \frac{E + mc^2 - V(r)}{\hbar c} Q_{E\kappa}(r) \\ \left[\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r} \right] Q_{E\kappa}(r) &= -\frac{E - mc^2 - V(r)}{\hbar c} P_{E\kappa}(r) \end{aligned} \quad (1.95)$$

Il s'agit d'une équation différentielle d'ordre 1 en P et Q dont nous avons besoin pour décrire l'orbitale relativiste. Il existe ainsi bien un couplage radial. Nous avons séparé radialement en supposant une forme (fonction radiale * qqch(θ, ϕ)) mais ce "quelque chose" est beaucoup plus compliqué⁴.

Pour s'en rendre compte, considérons un électron $2p$. Si $j = 3/2, m_j = -1/2, -3/2, \dots$. Choisissons $m_j = -1/2$. Déballons nos deux fonctions radiales P et Q (grande et petite composante)

$$\chi_{2p_{3/2}, -1/2}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{2p_{3/2}}(r) \left(+\sqrt{\frac{1}{3}} \right) Y_{1,-1}(\theta, \phi) \alpha \\ P_{2p_{3/2}}(r) \left(+\sqrt{\frac{2}{3}} \right) Y_{1,0}(\theta, \phi) \beta \\ iQ_{2p_{3/2}}(r) \left(-\sqrt{\frac{3}{5}} \right) Y_{2,-1}(\theta, \phi) \alpha \\ iQ_{2p_{3/2}}(r) \left(+\sqrt{\frac{2}{5}} \right) Y_{2,0}(\theta, \phi) \beta \end{pmatrix} \quad (1.96)$$

Examinons la première ligne. On retrouve $Y_{1,-1}$ ce qui est cohérent avec un électron p ($l = 1$) et la projection vaut $m_l = 1$ car l'égalité $j = l + s$ doit être respectée. Il reste comprendre pourquoi le spin est *up* (via α). Rappelons-nous de la règle de sélection induite par les coefficients de CG :

4. Il est nécessaire d'utiliser les coefficients de CG pour écrire le couplage spin-orbite

$m_j = m_l + m_s$. Nous voulons construire un état où $m_j = -3/2$. Comme nous avons un électron p , m_l peut valoir -1, 0 ou 1. Il faut donc que $m_s = m_j - m_l$. Or comme $m_l = -1$ et $m_j = -1/2$ la projection du spin vaut $m_s = 1/2$, soit un spin *up*. Le spin étant *down* pour la seconde ligne, on retrouve bien du β .

La surprise est à la troisième ligne où l'on retrouve l'harmonique sphérique Y_2 . Ceci vient du fait que l n'est plus un bon nombre quantique (mais il ne faut pas jeter les harmoniques sphériques pour autant). La présence de Y_2 vient du fait que, dans la définition de χ , κ est renvoyé en $-\kappa$. Comme l'opérateur change (le signe) de κ , il va créer un mélange entre l'orbitale p et d comme le montre le tableau ci-dessus. Ceci explique la présence des harmoniques Y_2 dans la description d'un électron p . Les racines apparaissant ne sont rien d'autres que les coefficients de CB explicités (à cause du couplage *spin-orbite*).

1.6.3 Spectre de Dirac

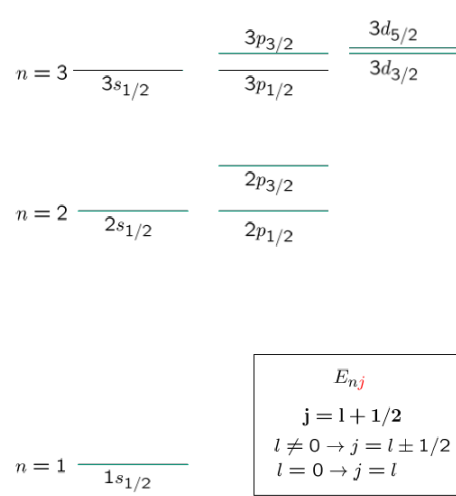


FIGURE 1.9

Sans surprise, l'énergie de DIRAC dépend de n , mais aussi du nombre quantique j

$$E_{nj}^D = mc^2 \times \left[1 + \left(\frac{Z\alpha}{n - j - 1/2 + [(j + 1/2)^2 - Z^2\alpha^2]^{1/2}} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (1.97)$$

Il s'agit de la solution analytique de DIRAC. Afin de faire le lien avec SCHRÖDINGER, nous allons étudier le comportement de cette solution lorsque $Z\alpha$ n'est pas trop important ou, autrement dit, lorsque les effets relativistes ne sont pas trop grands. Développons alors en puissance de $(Z\alpha)^2$

$$E_{nj}^D = mc^2 = mc^2 \left[1 - \frac{(Z\alpha)^2}{2n^2} - \frac{(Z\alpha)^4}{2n^4} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right] \quad (1.98)$$

Bonne nouvelle : l'énergie relativiste de DIRAC n'est autre que mc^2 et si on retire cette énergie, il y a toujours une dépendance en n et j . Il est donc possible d'exprimer, en faisant cette soustraction, l'énergie non relativiste à laquelle s'ajoute des corrections proportionnelles à l'énergie relativiste⁵

$$E_{nj} = E_{nj}^D - mc^2 = E_n^{\text{NR}} \left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right] \quad (1.99)$$

Les corrections dépendent évidemment de j et c'est rassurant car si $c \rightarrow \infty$, on retrouve l'énergie non-relativiste qui n'est autre que la valeur propre de l'équation de SCHRÖDINGER.

1.6.4 Fonctions radiales de Dirac

Représentons l'orbitale R de DIRAC. Soit l'atome de Hg^{79+} où 79 électrons ont été arrachés de façon à former un système hydrogénoïde. En rouge, la *grande composante* P rappelle l'orbitale $2s$. On comprend également la désignation *petite composante* à l'aide de la courbe en vert représentant Q . Si $c \rightarrow \infty$, $Q \rightarrow 0$ et la petite composante s'éteint : on retrouve l'expression de P

5. Pour rappel, les solutions de l'équation de Schrödinger sont données par $E_n^{\text{NR}} = -\frac{1}{2}\mu c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}$; $\alpha = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar c}$.

identique à celle trouvée avec SCHRÖDINGER. On peut remarquer que ces deux composantes ne s'annulent pas au même rayon r . La somme des deux composantes ne s'annulera donc jamais : disparition de la structure noeudale.

On peut voir que l'effet non-relativiste n'est pas négligeable lorsque l'on représente la densité NR de SCHRÖDINGER $D_{nl}(r) = |P_{nl}(r)|^2 = r^2 R_{nl}(r)^2$ et la densité R de DIRAC $D_{n\kappa}(r) = |P_{n\kappa}(r)|^2 + |Q_{n\kappa}(r)|^2$.

Comme prévu, la densité ne s'annule jamais. On observe également une contraction de l'onde signifiant une contraction de l'énergie de liaison. La structure ressemble cependant toujours à celle de SCHRÖDINGER. Cet effet est également présent dans d'autres orbitales (voir *slide 45*).

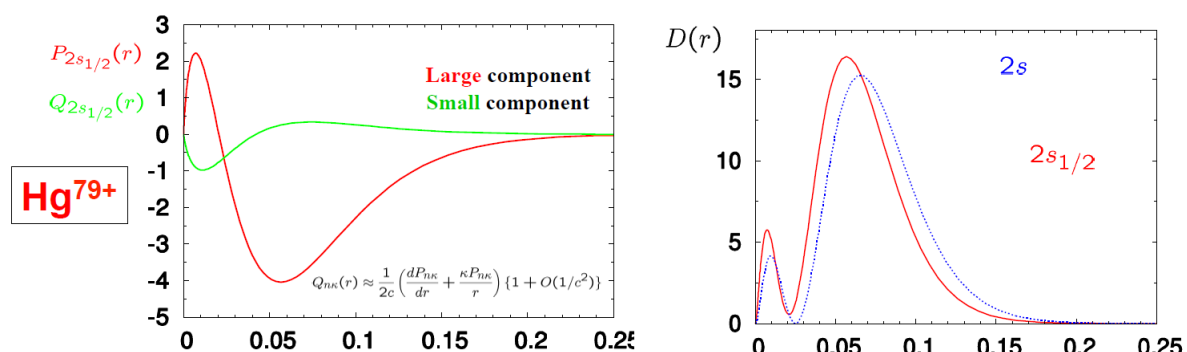


FIGURE 1.10

1.6.5 Limite non relativiste de Dirac

Il n'est pas possible d'ignorer les résultats obtenus par l'équation de DIRAC. Cependant, il est possible d'essayer de "mimiquer" le spectre de DIRAC en by-passant la complexité de son équation. L'idée est d'exprimer l'Hamiltonien de Dirac comme un de Schrödinger additionné à une perturbation de sorte à pouvoir écrire $H\psi(\mathbf{r}) = E'\psi(\mathbf{r})$.

Les corrections proposées ci-dessous vont être correctes jusqu'à l'ordre $(v/c)^2$. Considérons un potentiel central

$$\begin{cases} \mathbf{A} = 0 \\ q\Phi = -e\Phi = V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \end{cases} \quad (1.100)$$

En mimiquant, on obtient

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(\mathbf{r}) \quad (1.101)$$

où $V(r)$ est le potentiel d'interaction des protons, où l'on retrouve une correction de *masse à l'énergie cinétique*

$$H^M = -\frac{p^4}{8m^3 c^2} \quad (1.102)$$

Une correction due à l'interaction *spin-orbite*

$$H^{S-O} = +\frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (1.103)$$

Et une correction de *Darwin*

$$H^D = + \frac{\pi \hbar^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(\mathbf{r}) \quad (1.104)$$

La correction la plus parlante est l'interaction spin-orbite venant du fait que DIRAC a forcé le couplage entre \vec{L} et \vec{S} . Les deux autres corrections sont assez difficile à interpréter physiquement et il n'existe pas de consensus sur leur interprétation, nous n'y reviendrons pas. Notons la signature relativiste de ces corrections via le facteur $1/c^2$. Le *slide 47* montre l'impact de ces différents corrections au sein de la couche $n = 2$. Les *slides 48 à 53* seront vus en séance d'exercices et ne sont pas repris ici (le but est de dériver l'expression de l'énergie dû à la structure fine)⁶.

1.7 Lamb shift (1947)

1.7.1 Levée de la dégénérescence pour $j = 1/2$

La catastrophe (ou beauté) c'est que tout n'est pas prévu par l'équation de DIRAC. En observant les niveaux $n = 2$, LAMB a obtenu trois niveaux et non pas deux comme le prévoyait DIRAC : il y a une levée de la dégénérescence pour $j = 1/2$.

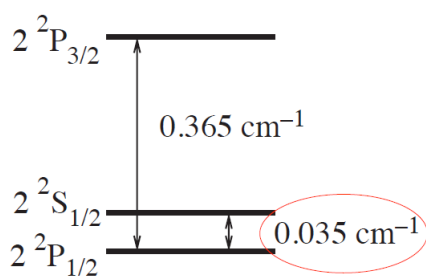


FIGURE 1.11

L'énergie dépend non seulement de j , mais peut-être bien de n également. Il s'agit d'un effet plus fin que la structure fine, mais ce n'est pas la structure *hyperfine* non plus. Il s'agit de la première manifestation pour un électron de l'électrodynamique quantique. Cet effet est causé par les oscillations du vide⁷ que DIRAC ne prend pas en compte. Or, un électron $2s$ ressent ces oscillations différemment qu'un électron $2p$ mais pour calculer ces déplacements, il faut se taper un diagramme de FEYNMAN.

L'énergie d'ionisation de l'hydrogène est d'à peu près $110\,000\text{ cm}^{-1}$. Ce déplacement de LAMB est d'à peu près 0.038 cm^{-1} pour l'hydrogène mais peut atteindre 75 eV pour l'uranium.

6. Lire notes personnelles *slide 54*

7. Si l'on admet que le vide sont des petits OH, on est forcée de constater que même à température nulle le système vibre encore ($E_v = \hbar\omega/2$). Il existe donc un champ électromagnétique oscillant dans le fondamental que l'on nomme *oscillation du vide du champ EM*.

1.8 Structure hyperfine de l'hydrogène

On s'intéresse ici à un effet nucléaire sur la structure électronique. Avec une résolution suffisamment fine, on s'aperçoit qu'il n'y a pas deux niveaux pour $n = 1$ mais quatre. Regardons l'état fondamental $1s$ en Schrödinger qui devient $^2S_{1/2}$ dans Dirac⁸.

Cet effet s'observe même dans un cage de FARADAY isolé de tout champ. Cependant, lorsque l'on place un champ d'induction magnétique le niveau (pour $n = 1$) $F = 0$ donne un niveau tandis que $F = 1$ se divise en trois niveaux (levée de dégénérescence). Il faut trouver quelque chose qui préserve l'invariance par rotation mais donnant un couplage⁹.

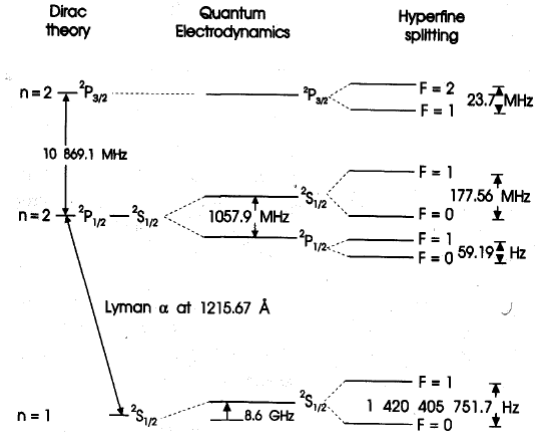


FIGURE 1.12

Ce quelque chose c'est le noyau car le proton (^1H) possède un moment angulaire ; un spin noté $I = 1/2$. Il va y avoir un couplage entre J (nature électronique) et I (nature nucléaire)

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I} \Rightarrow F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I| \quad (1.105)$$

Notons que la théorie de l'électrodynamique quantique justifie un déplacement du fondamental mais ne met pas en évidence une nouvelle structure. Cette dernière apparaît cependant bien lorsque l'on *regarde de plus près*. Remarque : 1GHz correspond à $\pm 10^{-6}\text{ eV}$ ce qui n'est pas grand chose !

Pour chiffrer ces effets, on utilise le *moment magnétique de spin* μ_I , le *magnéton de Bohr* μ_B et le *magnéton nucléaire* μ_N

$$\mu_I = g_I \mu_N \mathbf{I} / \hbar, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}, \quad \mu_N = \frac{e\hbar}{2M_p} = \frac{m_e}{M_p} \mu_B \quad (1.106)$$

Le moment nucléaire est colinéaire au moment magnétique : le rapport μ_N/μ_B vaut à peu près 1836. La définition de \vec{F} crée évidemment un nouvel ECOC.

1.8.1 État fondamental $1s_{1/2}$

Il existe des interactions avec le spin de l'électron. Dans l'état $1s$, nous avons $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} = \mathbf{S}$. En définissant $\boldsymbol{\mu}_S = -g_S \mu_B \mathbf{S} / \hbar$, on peut écrire un Hamiltonien décrivant cette interaction

$$H_{\text{spin}}^{M1} = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B} = 2\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} / \hbar \quad (1.107)$$

Pour l'obtenir on travaillera avec le potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[\boldsymbol{\mu}_I \times \nabla \left(\frac{1}{r} \right) \right]$ avec lequel il est possible d'en tirer $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \left[\boldsymbol{\mu}_I \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) - \nabla (\boldsymbol{\mu}_I \cdot \nabla) \frac{1}{r} \right]$. Malheureusement, nous n'avons pas le temps de nous attarder là dessus.

8. Le 2 en haut à gauche représente un *doublet* car l'électron peut être dans deux états de spin ($S = 1/2, m_s = \pm 1/2$: *up* et *down*). Lorsque $S = 1, m_s = -1, 0, 1$ et on parle de triplet. De même lorsque $S = 3/2, m_s = \pm 1/2, \pm 3/2$ et on parle de quadruplet, etc.

9. Si $F = 2$, nous aurons 5 valeurs.

Notons cependant que via l'interaction de contact de Fermi ($m = 0$), nous pouvons écrire que

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi \delta(\mathbf{r}) \neq 0 \quad \text{ssi } l = 0 \quad (R_{nl}(r) \sim r^l) \quad (1.108)$$

Il s'agit de l'équation de POISSON. On peut ré-écrire notre Hamiltonien

$$H_{\text{spin}}^{M1} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}) \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (1.109)$$

On peut lier cette relation avec la correction de DARWIN qui contenait un $\delta(\vec{r})$, il s'agit d'une première justification de cette expression.

1.8.2 État $ns_{1/2}$

Nous avons précédemment établi

$$H_{\text{spin}}^{M1} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}) \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (1.110)$$

Dans notre cas $l = 0 \Rightarrow \mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I} = \mathbf{S} + \mathbf{I}$ et donc $\mathbf{S} \cdot \mathbf{I} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{S}^2)$.

Nous pouvons écrire le *ket* suivant, où nous avons couplé S et I pour donner F

$$|ns_{1/2} IFM_F\rangle = \sum_{(m_j=m_s), M_I} |ns_{1/2} m_s IM_I\rangle \langle ns_{1/2} m_s IM_I | ns_{1/2} IFM_F\rangle \quad (1.111)$$

Ce qui nous permet de calculer l'énergie moyenne

$$\Delta E_F = \langle ns_{1/2} IFM_F | H_{\text{spin}}^{M1} | ns_{1/2} IFM_F \rangle = \frac{A}{2} [F(F+1) - I(I+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)] \quad (1.112)$$

où $A = \frac{\mu_0}{4\pi} 2g_I \mu_B \mu_N \frac{8\pi}{3} \langle \delta(\mathbf{r}) \rangle$. Calculons la valeur moyenne du delta de DIRAC

$$\langle \delta(\mathbf{r}) \rangle = \int |\psi_{n00}(r)|^2 \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = |\psi_{n00}(0)|^2 = \frac{Z^3}{\pi a_\mu^3 n^3} \quad (1.113)$$

Cette valeur moyenne n'est pas nulle grâce à fait qu'il n'y a pas d'annulation en $r = 0$ pour les électrons s . On en tire

$$A = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{16\pi}{3} g_I \mu_B \mu_N \frac{Z^3}{\pi a_\mu^3 n^3} \quad (1.114)$$

1.8.3 Levée de dégénérescence pour $1s_{1/2}$

Une image vaut mieux qu'un long discours

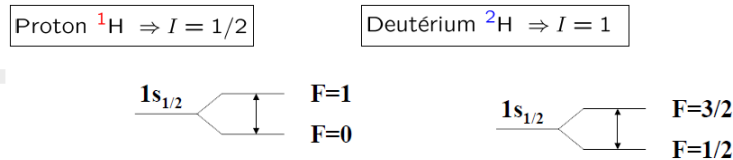


FIGURE 1.13 – Notons pour le ^1H le bon accord théorie expérience : $\nu_{th} \approx 1420$ MHz, $\nu_{exp} = 1420405751.800$ Hz. Il s'agit de la raie à $\lambda = 21$ cm.