

PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE

MAGISTÈRE ET M1 DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

2018/2019

Organisation du cours et équipe pédagogique :

Organisation de l'enseignement :

- Enseignement sur 14 semaines (de septembre à fin décembre)
- 1h45' de cours/semaine et 1h45' de TD/semaine
- Partiel entre le 29 et le 31 novembre 2018
- Examen entre le 8 et le 10 janvier 2019
- Un poly de TD sera distribué à la fin de ce cours
- 4 DM vous seront proposés
- Des notes de cours seront distribuées jeudi prochain
- Tous les documents seront déposés sur DOKEOS

Composition de l'équipe pédagogique :

- Nouari Kebaili (LAC)
- Stéphane Douin et Pascal Parneix (ISMO)

Quelques mots-clés :

Caractériser et contrôler des systèmes quantiques à N corps

- **Étude** de systèmes quantiques : de l'hydrogène à la protéine
- **Atome** et molécule froides - Condensats de Bose-Einstein (PN 1997 : Claude Cohen-Tannoudji)
- **Collisions** réactives au μK ($A + BC \rightarrow AB + C$ ou $B + AC$)
- **Contrôle** cohérent (PN 1999 : Ahmed Hassan Zewail)



- **Alignement** de molécules
- **Effet** non linéaire en champ laser intense (10^{14} - 10^{18} W.cm $^{-2}$)
- **Analyse** des phénomènes de décohérence. États intriqués. Information quantique (PN 2013 : Serge Haroche)
- **Analyse** de la dynamique de ces systèmes : de l'attoseconde (10^{-18} s) à la seconde

Plan général du cours :

- ❶ **L'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes**
- ❷ **Structure électronique d'un atome à n_e électrons**
- ❸ **Calcul des énergies propres pour un atome à n_e électrons**
- ❹ **Spin-orbite pour un atome à n_e électrons**
- ❺ **Structure électronique d'une molécule à un seul électron**
- ❻ **Structure électronique d'une molécule à plusieurs électrons**
- ❼ **Interaction d'un système atomique avec un champ extérieur**
- ❽ **États stationnaires rovibrationnels d'une molécule**
- ❾ **Interaction d'une molécule avec un champ électromagnétique**

Pré-requis :

Pré-requis en mécanique quantique :

- **L**es outils mathématiques de la mécanique quantique (Chap. II)
- **P**articule dans un champ central. Atome d'hydrogène (Chap. VII)
- **P**ropriétés générales des moments cinétiques (Chap. VI) et composition des moments cinétiques (Chap. X)
- **L**e spin de l'électron (Chap. IX)
- **T**héorie des perturbations stationnaires (Chap. XI)
- **S**ystème de particules identiques (Chap. XIV)

Livre de référence : Cohen-Tannoudji mais également Messiah, Landau, ...

PAS DE PANIQUE PAR RAPPORT À LA MÉCA Q

Bibliographie :

- ❶ **Physique atomique** : Tome 2, l'atome: un édifice quantique de B. Cagnac, L. Tchang-Brillet et J.-C. Pebay-Peyroula.
- ❷ **Spectroscopie moléculaire** : structures moléculaires et analyse spectrale de Émile Biémont.
- ❸ **Physics of atoms and molecules** de B. H. Brandsen et C. J. Joachain.
- ❹ **The theory of atomic spectra** de E. U. Condon et G.H. Shortley.

Chapitre 1 : L'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes

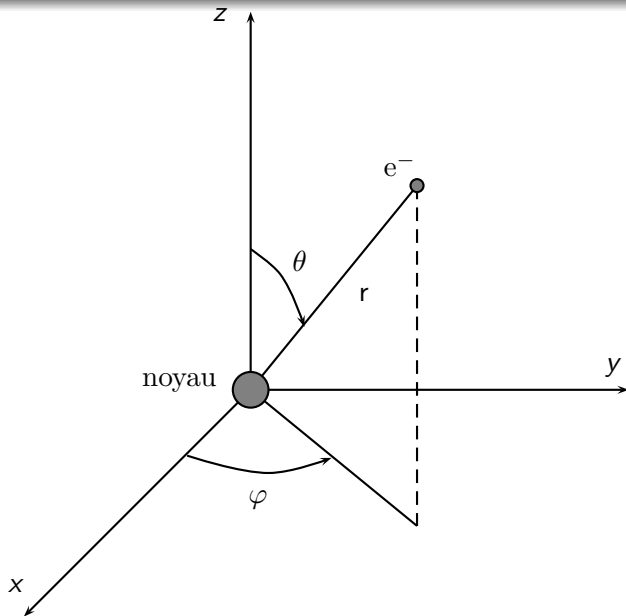
Pascal Parneix¹

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay
Université Paris-Sud 11, Orsay

September 10, 2018

¹pascal.parneix@u-psud.fr

L'atome d'hydrogène



L'atome d'hydrogène

- L'électron est soumis à l'interaction électrostatique $V(r)$ qui ne dépend que de la distance entre l'électron et le proton (**problème à force centrale**). La fonction de Hamilton s'écrit :

$$H(r, p_r) = \frac{p_r^2}{2\mu} + V_{\text{eff}}(r) \quad (1)$$

avec μ la masse réduite du système {noyau + électron}, $p_r = \mu \dot{r}$ et $V_{\text{eff}}(r)$ le potentiel effectif défini par :

$$V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{\vec{l}^2}{2\mu r^2} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\vec{l}^2}{2\mu r^2} \quad (2)$$

où $\vec{l} (= \vec{r} \wedge \vec{p})$, le moment cinétique du système binaire, est une constante du mouvement.

- Comme $M \gg m$, la masse réduite $\mu (= \frac{Mm}{M+m})$ est très proche de celle de l'électron et nous considérerons par la suite $\mu = m$.

L'atome d'hydrogène

- Les trajectoires de l'e⁻ sont dans un plan perpendiculaire au moment cinétique \vec{l} .
- Dans le cas d'un **potentiel coulombien**, les solutions sont analytiques et les trajectoires, dans le cas du système lié, sont des ellipses. Pour certaines conditions initiales, les trajectoires peuvent être circulaires.
- Dans le **modèle planétaire de Bohr**, une condition semi-classique est imposée sur le moment cinétique de l'électron ($l = n \hbar$, avec n entier ≥ 1) et on trouve que le rayon des orbites circulaires satisfait la relation :

$$r_n = a_0 n^2 \quad (3)$$

dans lequel la constante a_0 , appelé le rayon de Bohr, s'écrit :

$$a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{m e^2} \quad (4)$$

L'atome d'hydrogène

- On trouve $a_0 = 0,529177 \cdot 10^{-10}$ S.I. $= 0,529177$ Å.
- Comme la trajectoire est circulaire, la vitesse de l'électron est constante (valeur dépendant de n) et il s'ensuit que l'énergie du système E_n ne peut prendre que des valeurs discrètes définies par :

$$E_n = -\frac{\mathcal{R}_\infty}{n^2} \quad (5)$$

avec \mathcal{R}_∞ une constante, appelée **constante de Rydberg**, dont l'expression est donnée par :

$$\mathcal{R}_\infty = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \quad (6)$$

Application numérique : $\mathcal{R}_\infty = 13,6056981$ eV

L'atome d'hydrogène

- En mécanique quantique un **état stationnaire** du système sera décrit par sa fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ satisfaisant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H | \phi \rangle = E | \phi \rangle \quad (7)$$

avec H l'opérateur hamiltonien du système et E l'énergie propre du système associée à l'état propre $| \phi \rangle$.

- Sans tenir compte des effets relativistes, l'hamiltonien peut s'écrire comme la somme des opérateurs énergie cinétique T et potentielle V comme :

$$\begin{aligned} H &= T + V = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V \end{aligned} \quad (8)$$

L'atome d'hydrogène

- Les coordonnées sphériques sont les coordonnées naturelles pour expliciter le laplacien. L'hamiltonien s'écrit maintenant :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial^2 \varphi} \right] + V(r) \quad (9)$$

- Introduisons l'opérateur de moment cinétique \vec{L} défini comme :

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p} = -i\hbar \vec{r} \wedge \vec{\nabla} \quad (10)$$

L'atome d'hydrogène

- Ceci permet d'écrire l'hamiltonien du système en faisant apparaître l'opérateur \vec{l}^2 tel que :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\vec{l}^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r) \quad (11)$$

- **À** ce stade, revenons rapidement sur l'opérateur de moment cinétique en mécanique quantique.
- On note \vec{l} l'opérateur vectoriel de moment cinétique. Ses composantes vérifient les relations de commutation suivantes :

$$\begin{aligned} [l_x, l_y] &= i\hbar l_z \\ [l_y, l_z] &= i\hbar l_x \\ [l_z, l_x] &= i\hbar l_y \end{aligned} \quad (12)$$

Les harmoniques sphériques

- On en déduit que \vec{l}^2 ($=l_x^2 + l_y^2 + l_z^2$) commute avec l_z . Les **harmoniques sphériques** $\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$ sont fonctions propres des opérateurs \vec{l}^2 et l_z telles que :

$$\vec{l}^2 \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = l(l+1) \hbar^2 \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (13)$$

et,

$$l_z \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = m \hbar \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (14)$$

- La valeur de l prend des valeurs entières supérieures ou égales à zéro alors que la projection du moment cinétique, notée m , prend des valeurs entières comprises entre $-l$ et $+l$.

Les harmoniques sphériques

- Les harmoniques sphériques s'expriment sous la forme suivante :

$$\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^{(m-|m|)/2} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} \mathcal{P}_{l,|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (15)$$

avec $\mathcal{P}_{l,|m|}$ les polynômes de Legendre définis par :

$$\mathcal{P}_{l,|m|}(x) = \frac{(-1)^{l+|m|}}{2^l l!} (1-x^2)^{|m|/2} \frac{\partial^{|m|+l}}{\partial x^{|m|+l}} \left[(1-x^2)^l \right] \quad (16)$$

- On remarque que :

$$\mathcal{Y}_{l,-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi) \quad (17)$$

avec $\mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi)$ le complexe conjugué de $\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi)$.

Les harmoniques sphériques

- Les harmoniques sphériques constituent une **base orthonormée complète**. Elles satisfont donc aux relations suivantes :

$$\int \int \mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l',m'}(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta d\varphi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (18)$$

- En notation de Dirac, cette même relation s'écrit :

$$\langle l, m \mid l', m' \rangle = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (19)$$

ce qui est équivalent à :

$$\sum_l \sum_m \mid l, m \rangle \langle l, m \mid = I \quad (20)$$

avec I l'opérateur identité.

Les harmoniques sphériques

- Une fonction quelconque $f(\theta, \varphi)$ pourra se décomposer sur cette base d'harmoniques sphériques :

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{l,m} \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (21)$$

avec les coefficients $a_{l,m}$ donnés par :

$$a_{l,m} = \int_{\theta} \int_{\varphi} f(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (22)$$

- On peut définir les opérateurs $l_+ = l_x + i l_y$ et $l_- = l_x - i l_y$. L'action de ces opérateurs sur les états $|l, m\rangle$ est telle que :

$$l_{\pm} |l, m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle \quad (23)$$

Les harmoniques sphériques

- On peut analyser comment est modifiée une harmonique sphérique lorsque l'on transforme \vec{r} en $-\vec{r}$. On passe donc de (r, θ, φ) à $(r, \pi - \theta, \pi + \varphi)$. On obtient alors la relation suivante :

$$\mathcal{Y}_{l,m}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (24)$$

- Si on note \mathcal{P} l'opérateur parité qui transforme \vec{r} en $-\vec{r}$. On en déduit :

$$\mathcal{P} |l, m\rangle = (-1)^l |l, m\rangle \quad (25)$$

- Les propriétés de parité sont donc uniquement liées à la valeur de l . Si l est pair (respectivement impair), $|l, m\rangle$ est un état propre de l'opérateur parité avec la valeur propre égale à $+1$ (respectivement -1).

Les harmoniques sphériques

l	m	$\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1	± 1	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	± 1	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
2	± 2	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$

Table: Harmoniques sphériques $\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$ pour $l \leq 2$.

Les harmoniques sphériques

- Quand $m=0$, les harmoniques sphériques $\mathcal{Y}_{l0}(\theta, \varphi)$ sont des fonctions réelles. Par exemple $\mathcal{Y}_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \propto z/r$.
- Quand $m \neq 0$, les harmoniques sphériques $\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$ sont des fonctions complexes.
- On peut former des fonctions orthonormées réelles par combinaison linéaire des harmoniques sphériques $\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$ et $\mathcal{Y}_{l-m}(\theta, \varphi)$. Par exemple :

$$\frac{i}{\sqrt{2}} [\mathcal{Y}_{11}(\theta, \varphi) + \mathcal{Y}_{1-1}(\theta, \varphi)] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi \propto y/r \quad (26)$$

et,

$$-\frac{1}{\sqrt{2}} [\mathcal{Y}_{11}(\theta, \varphi) - \mathcal{Y}_{1-1}(\theta, \varphi)] = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi \propto x/r \quad (27)$$

L'atome d'hydrogène

- La structure de l'hamiltonien permet d'exprimer la fonction d'onde sous la forme d'un **produit d'une fonction radiale par une fonction angulaire** (harmonique sphérique) :

$$\phi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) \quad (28)$$

- En utilisant les propriétés des $\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$ et en posant $U(r) = r R_{nl}(r)$, la fonction radiale $U(r)$ est solution de :

$$\frac{d^2 U(r)}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_{\text{eff}}(r)] U(r) = 0 \quad (29)$$

avec,

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} \quad (30)$$

L'atome d'hydrogène

- Les fonctions radiales, solution du problème, s'écrivent sous la forme suivante :

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{n^2 [(n+l)!]^3 a_0}} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^{l+1} e^{-\frac{r}{na_0}} \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \quad (31)$$

avec $\mathcal{L}(x)$ les polynômes de Laguerre.

- n , appelé le **nombre quantique principal**, est un entier ≥ 1 .
- l , appelé le **nombre quantique orbital**, est un entier positif ou nul inférieur à $n - 1$.
- m , appelé le **nombre quantique magnétique**, est un entier compris entre $-l$ et $+l$.

L'atome d'hydrogène

n	l	$a_0^{3/2} \times R_{nl}(r)$
1	0	$2e^{-r/a_0}$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
3	0	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{6a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$

Table: Fonctions radiales $R_{nl}(r)$ pour $n = 1, 2$ et 3 .

Une fonction radiale $R_{nl}(r)$ présente $n - l - 1$ noeuds

L'atome d'hydrogène

- À partir de $\phi(r, \theta, \varphi)$, nous pouvons en déduire la densité de probabilité de présence de l'électron entre les sphères de rayon r et $r + dr$:

$$\begin{aligned} P_{nl}(r) &= \int_{\theta} \int_{\varphi} |\phi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= r^2 R_{nl}^2(r) \int_{\theta} \int_{\varphi} |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= r^2 R_{nl}^2(r) \end{aligned} \quad (32)$$

$$[R_{nl}] = ?$$

L'atome d'hydrogène

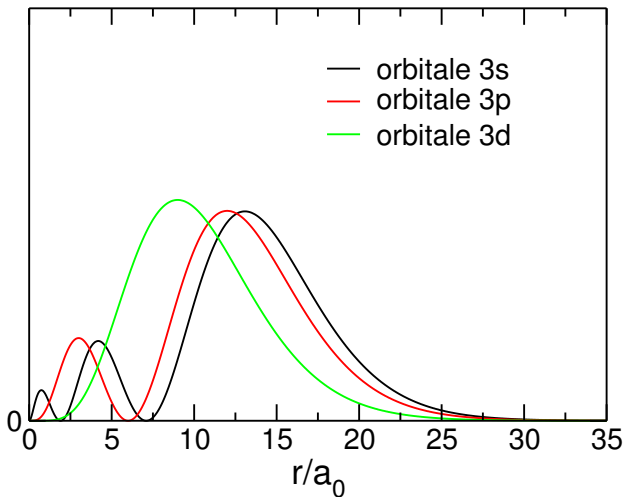


Figure: $r^2 R_{nl}^2(r)$ en fonction de r/a_0 pour les orbitales 3s, 3p et 3d.

L'atome d'hydrogène

- À partir des fonctions radiales, on peut facilement en déduire les valeurs moyennes de r^k :

$$\begin{aligned}\langle r^k \rangle &= \int_r \int_\theta \int_\varphi |\phi(r, \theta, \varphi)|^2 r^k r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr \\ &= \int_r R_{nl}^2(r) r^{k+2} dr \underbrace{\int_\theta \int_\varphi |\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi}_{=1} \\ &= \int_0^\infty r^{k+2} R_{nl}^2(r) dr\end{aligned}\tag{33}$$

Les valeurs moyennes $\langle r^k \rangle$ dépendent uniquement des nombres quantiques n et l

L'atome d'hydrogène

k	$\langle r^k \rangle / a_0^k$
-3	$\frac{1}{n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})l}$
-2	$\frac{1}{n^3(l+\frac{1}{2})}$
-1	$\frac{1}{n^2}$
1	$\frac{3n^2 - l(l+1)}{2}$
2	$\frac{n^2(5n^2 + 1 - 3l(l+1))}{5}$

Table: Expression de $\langle r^k \rangle$ pour différentes valeurs de k .

$$\langle r \rangle \propto n^2 \text{ à } l \text{ fixé}$$

L'atome d'hydrogène

- **À** ce stade la notion de **spin** n'apparaît pas car les effets relativistes n'ont pas été encore introduits.
- Comme l'hamiltonien ne dépend pas des coordonnées de spin, notées σ , la fonction d'onde du système pourra s'écrire comme le produit de la fonction d'onde orbitale $\phi(\vec{r})$ par une fonction d'onde de spin, notée $\chi(\sigma)$, état propre des opérateurs \vec{s}^2 et s_z .
- En notation de Dirac, ces états propres peuvent s'écrire sous la forme $|s, m_s\rangle$ et satisfont aux relations suivantes :

$$\vec{s}^2 |s, m_s\rangle = s(s+1) \hbar^2 |s, m_s\rangle \quad (34)$$

et,

$$s_z |s, m_s\rangle = m_s \hbar |s, m_s\rangle \quad (35)$$

L'atome d'hydrogène

- s correspond à la valeur du spin pour l'électron et est égal à $\frac{1}{2}$. La projection du spin suivant un axe de quantification (Oz) vaut donc $m_s = \pm \frac{1}{2}$.
- Ces deux états de spin satisfont aux relations d'orthonormalisation :

$$\langle s', m'_s | s, m_s \rangle = \delta_{s,s'} \delta_{m_s, m'_s} \quad (36)$$

- Finalement, la **fonction d'onde spin-orbitale mono-électronique**, produit des fonctions d'espace et de spin, s'écrit :

$$\varphi(\vec{r}, \sigma) = \phi(\vec{r}) \chi(\sigma) \quad (37)$$

L'atome d'hydrogène

- Ces états sont états propres des opérateurs H , \vec{L}^2 , L_z , \vec{S}^2 et S_z qui constituent un ensemble complet d'opérateurs qui commutent (ECOC). Les états propres de l'atome d'hydrogène peuvent donc s'écrire sous la forme $|n, l, m_l, s, m_s\rangle$.
- Comme pour un électron, on aura toujours $s=1/2$, on pourra définir l'électron par la collection de nombres quantiques n, l, m_l et m_s , ce dernier étant égal à $\pm 1/2$. La fonction d'onde spin-orbitale mono-électronique pourra alors s'écrire pour l'électron 1 comme :

$$\varphi_{\beta}(\vec{r}_1, \sigma_1) = \phi_{\alpha}(\vec{r}_1) \chi_{\pm}(\sigma_1) \quad (38)$$

avec β symbolisant le jeu des nombres quantiques (n, l, m_l, m_s) de l'électron, α symbolisant le jeu des nombres quantiques (n, l, m_l) et le symbole $+$ et $-$ pour la fonction de spin correspondant à un **spin up** ($m_s = 1/2$) **et down** ($m_s = -1/2$).

L'atome d'hydrogène

- À partir de l'expression des états propres, l'énergie propre associée à un état stationnaire de l'atome d'hydrogène s'écrit :

$$E_n = -\frac{\mathcal{R}_\infty}{n^2} \quad (39)$$

avec $\mathcal{R}_\infty (= \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2})$ la constante de Rydberg quand $\mu = m$.

- En tenant compte de la masse finie du noyau, on trouve :

$$E_n = -\frac{\mathcal{R}_\mu}{n^2} = -\frac{\mu}{m} \frac{\mathcal{R}_\infty}{n^2} \quad (40)$$

Isotope	$\frac{\mu}{m}$	$\mathcal{R}_\mu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
^1H	0,999455679	109677,5833598589
^2H	0,999727766	109707,4414568717
^3H	0,999818494	109717,3977040492

Table: Rapport $\frac{\mu}{m}$ et constante de Rydberg \mathcal{R}_μ pour les isotopes de l'hydrogène atomique.

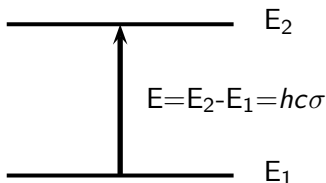
L'atome d'hydrogène

- La constante de Rydberg est homogène à une énergie et pourtant elle est donnée en cm^{-1} .

$$\begin{aligned} E &= h\nu \\ &= h\frac{c}{\lambda} \\ &= hc\sigma \end{aligned} \tag{41}$$

avec $\sigma (= \frac{1}{\lambda})$ le nombre d'onde.

- Conversion (à vérifier chez vous) : $1 \text{ eV} \approx 8065 \text{ cm}^{-1}$



L'atome d'hydrogène

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{\mathcal{R}_\mu}{n^2} \\ &= -\frac{\mu}{m} \frac{\mathcal{R}_\infty}{n^2} \end{aligned}$$

- On remarque que l'énergie des états stationnaires ne dépend que du nombre quantique principal n , ce résultat étant la conséquence du potentiel d'interaction coulombien en $1/r$.

On parle de **dégénérescence accidentelle**

- Dans le cas d'un potentiel radial non coulombien, l'énergie dépendra également du nombre quantique orbital l .

Ceci aura des conséquences importantes dans le cas d'atomes à plusieurs électrons

L'atome d'hydrogène

- Pour une valeur du nombre quantique principal n , la valeur de la **dégénérescence** correspond au nombre d'états quantiques de même énergie.
- Nous devons donc énumérer ces **états quantiques**.
 - Le nombre quantique orbital l prend des valeurs entières entre 0 et $n - 1$.
 - Pour chaque valeur de l , la projection m_l prend des valeurs entières entre $-l$ et $+l$, c'est-à-dire $2l + 1$ valeurs.
 - De plus la projection du spin de l'électron (fermion de spin $s = \frac{1}{2}$) prend deux valeurs $m_s = \pm \frac{1}{2}$.
- La dégénérescence d'un niveau est donc donnée par :

$$g_n = 2 \times \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2n^2 \quad (42)$$

L'atome d'hydrogène

- On peut maintenant introduire la notion de **couche** qui sera entièrement définie par la valeur du nombre quantique principal n .
- La nomenclature utilisée pour ces couches est la suivante : quand $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ on parlera de couches K, L, M, N, ... Directement lié à la structure radiale des fonctions d'onde ($\langle r \rangle \propto n^2$ à l fixé).
- On peut également définir la notion de **sous-couche**, caractérisée par les valeurs de n et l . On parlera d'orbitales atomiques. Quand $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ on parlera d'orbitales s, p, d, f, g, \dots ²

²exception pour $l=7$ qui se note k et non j .

L'atome d'hydrogène

n	g_n	Couche	l	Orbitale atomique	$\langle r \rangle / a_0$	g_{nl}
1	2	K	0	1s	3/2	2
2	8	L	0	2s	6	2
			1	2p	5	6
3	18	M	0	3s	27/2	2
			1	3p	25/2	6
			2	3d	21/2	10
4	32	N	0	4s	24	2
			1	4p	23	6
			2	4d	21	10
			3	4f	18	14

Table: Notations pour les couches et sous-couches atomiques. g_n et g_{nl} correspondent à la dégénérescence d'une couche n et d'une sous couche nl , respectivement.

Les ions hydrogènoïdes

- Un **ion hydrogènoïde** est composé d'un noyau de charge Z en interaction avec un seul électron. Les atomes hydrogènoïdes seront donc He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , ... La nomenclature utilisée pour ces systèmes sont HeII , LiIII , BeIV , ...
- L'hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\vec{l}^2}{\hbar^2 r^2} \right] - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (43)$$

- Les propriétés angulaires sont inchangées.
- La fonction radiale $U(r)$ ($= r R_{nl}(r)$) est maintenant solution de :

$$\frac{d^2 U(r)}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_{\text{eff}}(r)] U(r) = 0 \quad (44)$$

avec,

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2 m r^2} \quad (45)$$

Les ions hydrogènoïdes

n	l	$R_{nl}(r)$
1	0	$2 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
3	0	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a_0} + \frac{2Z^2r^2}{27a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0} - \frac{Z^2r^2}{6a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$

Table: Fonctions radiales $R_{nl}(r)$ pour les ions hydrogènoïdes.

Contraction des fonctions radiales

Les ions hydrogènoïdes

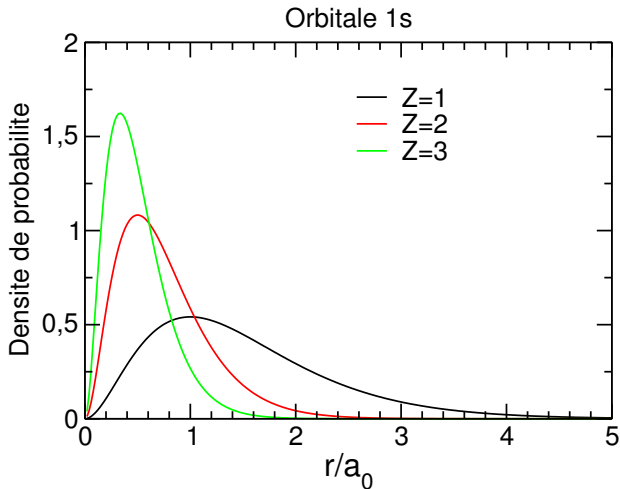


Figure: Densité de probabilité radiale pour l'orbitale 1s avec $Z=1$, 2 et 3.

Les ions hydrogènoïdes

k	$\langle r^k \rangle / a_0^k$
-3	$\frac{Z^3}{n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})l}$
-2	$\frac{Z^2}{n^3(l+\frac{1}{2})}$
-1	$\frac{Z}{n^2}$
1	$\frac{3n^2 - l(l+1)}{2Z}$
2	$\frac{n^2(5n^2 + 1 - 3l(l+1))}{5Z^2}$

Table: $\langle r^k \rangle$ pour les ions hydrogènoïdes.

$$\langle r^k \rangle_Z \propto Z^{-k}$$

Les ions hydrogènoïdes

- L'énergie associée à un niveau est maintenant **proportionnelle à Z^2** et s'écrit :

$$E_n = -\frac{\mu}{m} \frac{\mathcal{R}_\infty Z^2}{n^2} \quad (46)$$

- La dépendance en Z^2 s'explique simplement. L'énergie potentielle d'interaction est proportionnelle à $\langle Ze^2/r \rangle$ et $\langle 1/r \rangle$ est également proportionnel à Z .
- Les énergies fondamentales pour H, He et Li sont égales à $-\mathcal{R}_\mu$, $-4\mathcal{R}_\mu$ et $-9\mathcal{R}_\mu$, respectivement.

Système d'unités atomiques

- Il est intéressant de développer un **système d'unités** approprié au domaine de la physique atomique ou moléculaire.
- Ce système d'unités a été construit en prenant la masse de l'électron égale à 1, la constante de Planck réduite égale à 1 et la constante $e^2/4\pi\epsilon_0$ égale à 1.
- À partir d'une analyse dimensionnelle, on trouve que l'unité d'énergie, appelée Hartree, est égale au double de la constante de Rydberg \mathcal{R}_∞ et que l'unité de longueur est le rayon de Bohr a_0 .

On en déduit, par exemple, que l'unité de temps sera donnée par :

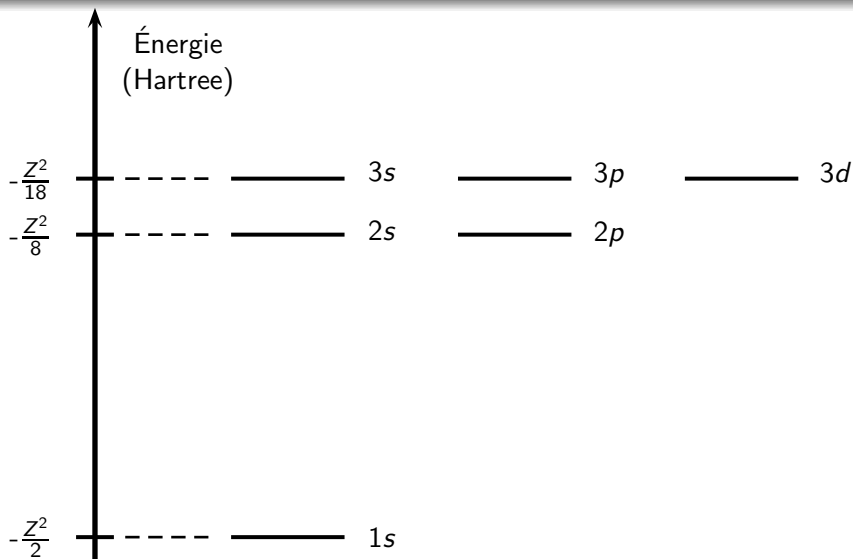
$$t_{ua} = \frac{\hbar}{\text{Hartree}} \approx 24,18884 \text{ attoseconde.}$$

- Dans le système d'unités atomiques (ua), l'hamiltonien d'un atome hydrogénoïde s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} \quad (47)$$

- Les énergies propres, exprimées en ua, s'écrivent $E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}$.

Les ions hydrogènoïdes



Hamiltonien de structure fine

- Des termes supplémentaires apparaissent en fait dans l'hamiltonien quand les **effets relativistes** sont introduits.
- Ces termes découlent de **l'équation de Dirac**. Nous allons uniquement considérer la contribution la plus importante qui sera prise en compte dans la suite de ce cours, à savoir **l'interaction de spin-orbite**.
- Nous admettrons que cet opérateur peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} H_{\text{SO}} &= \xi(r) \vec{l} \cdot \vec{s} \\ &= \frac{\xi(r)}{2} (\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2) \end{aligned} \quad (48)$$

avec,

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \quad (49)$$

Hamiltonien de structure fine

- Dans le cas d'un atome hydrogénoïde, l'énergie potentielle d'interaction est coulombienne et s'écrit simplement $V(r) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$.
- Nous obtenons ainsi :

$$H_{\text{SO}} = \frac{1}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right) \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (50)$$

- Apparition d'un couplage entre les moments cinétiques orbital et de spin.

Hamiltonien de structure fine

- **Analysons les relations de commutation :**
 - L'hamiltonien de spin-orbite ne commute pas avec \vec{l} et \vec{s} (ne commute pas avec l_z et s_z) mais commute avec \vec{l}^2 et \vec{s}^2 . Les états $|lm_lsm_s\rangle$ ne sont plus états propres de $H_0 + H_{SO}$.
 - Par contre, le système restant isolé, on en déduit que H_{SO} commute avec le moment cinétique total du système \vec{j} et donc avec \vec{j}^2 et j_z .
 - Ainsi $H_0 + H_{SO}$ commute avec \vec{l}^2 , \vec{s}^2 , \vec{j}^2 et j_z .
- Les états $|sljm_j\rangle$ sont états propres de l'hamiltonien $H_0 + H_{SO}$.

La matrice associée à cet hamiltonien sera donc diagonale dans cette nouvelle base

Rappel sur les couplages de moment cinétique

- Considérons dans le cas général deux moments cinétiques \vec{j}_1 et \vec{j}_2 . Les états propres communs à \vec{j}_1^2 , j_{1z} , \vec{j}_2^2 et j_{2z} sont notés

$$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle$$

On parle **d'états non couplés**.

- On définit le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$. Les états propres communs à \vec{j}_1^2 , \vec{j}_2^2 , \vec{J}^2 et J_z sont notés $|j_1 j_2 J M\rangle$. On parle **d'états couplés**.
- Ils s'expriment dans la base des états non couplés comme :

$$|j_1 j_2 J M\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \underbrace{\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 J M \rangle}_{\text{C.G.}} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \quad (51)$$

Rappel sur les couplages de moment cinétique

- Dans ces relations apparaissent les coefficients de Clebsch-Gordan, notés C.G..
- Ces coefficients sont non nuls uniquement quand $M = m_1 + m_2$ et quand J est compris entre $|j_1 - j_2|$ et $j_1 + j_2$.
- On peut de même exprimer les états non couplés dans la base d'états couplés par :

$$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^J \langle j_1 j_2 JM | j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle |j_1 j_2 JM\rangle \quad (52)$$

Rappel sur les couplages de moment cinétique

- Les **coefficients de Clebsch-Gordan** sont tabulés et sont obtenus à partir de relations de récurrence, relations établies en appliquant les opérateurs $J^\pm (=j_1^\pm + j_2^\pm)$ sur la relation (51).
- On obtient :

$$\begin{aligned}\Delta_{JM}^\pm \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 JM \pm 1 \rangle &= \Delta_{j_1 m_1}^\mp \langle j_1 j_2 m_1 \mp 1 m_2 | j_1 j_2 JM \rangle \\ &+ \Delta_{j_2 m_2}^\mp \langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mp 1 | j_1 j_2 JM \rangle\end{aligned}$$

avec $\Delta_{JM}^\pm = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)}$ et
 $\Delta_{jm}^\mp = \sqrt{j(j+1) - m(m \mp 1)}$.

Rappel sur les couplages de moment cinétique

- Comme illustration, voici l'ensemble des coefficients de Clebsch-Gordan dans le cas d'un couplage de $j_1=1$ avec $j_2=1/2$.

j_1	j_2	m_1	m_2	J	M	$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 JM \rangle$
1	1/2	1	1/2	3/2	3/2	1
1	1/2	1	-1/2	3/2	1/2	$\sqrt{1/3}$
1	1/2	1	-1/2	1/2	1/2	$\sqrt{2/3}$
1	1/2	0	1/2	3/2	1/2	$\sqrt{2/3}$
1	1/2	0	-1/2	1/2	-1/2	$\sqrt{1/3}$
1	1/2	0	1/2	1/2	1/2	$-\sqrt{1/3}$
1	1/2	0	-1/2	3/2	-1/2	$\sqrt{2/3}$
1	1/2	-1	1/2	1/2	-1/2	$-\sqrt{2/3}$
1	1/2	-1	1/2	3/2	-1/2	$\sqrt{1/3}$
1	1/2	-1	-1/2	3/2	-3/2	1

Hamiltonien de structure fine

- Calculons maintenant les éléments de matrice de H_{SO} dans la base couplée pour un électron dans une orbitale atomique nl .
- Si $l = 0$ (orbitale s), le terme de spin-orbite sera nul d'après la structure de l'hamiltonien H_{SO} [équation (48)].
- Analysons maintenant le cas $l \neq 0$. Les valeurs possibles de j sont $l \pm \frac{1}{2}$.
- Calculons l'énergie dans un état $|sljm_j\rangle$.

Hamiltonien de structure fine

- On trouve :

$$\begin{aligned} E &= \langle sljm_j | H | sljm_j \rangle \\ &= \langle sljm_j | H_0 | sljm_j \rangle + \langle sljm_j | H_{\text{SO}} | sljm_j \rangle \\ &= -\frac{Z^2 R_\infty}{n^2} + \frac{1}{2m^2 c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \langle sljm_j | \frac{1}{2r^3} (\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2) | sljm_j \rangle \\ &= -\frac{Z^2 R_\infty}{n^2} + A_{\text{SO}}(n, l) \left[\frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \right] \quad (53) \end{aligned}$$

$$\text{avec } A_{\text{SO}}(n, l) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \times \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \langle sljm_j | \frac{1}{r^3} | sljm_j \rangle.$$

Hamiltonien de structure fine

- Nous devons calculer la valeur moyenne de $1/r^3$ dans l'état $|sljm_j\rangle$.
- Sans faire aucun calcul la partie radiale de cette fonction d'onde est automatiquement $R_{nl}(r)$ car l'électron se trouve dans l'orbitale atomique nl .
- Ainsi, on peut écrire :

$$\begin{aligned}\langle sljm_j | \frac{1}{r^3} | sljm_j \rangle &= \int_0^\infty \frac{R_{nl}^2(r)}{r^3} r^2 dr \\ &= \frac{Z^3}{a_0^3} \frac{1}{n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})l}\end{aligned}\quad (54)$$

- Dans le cas des atomes hydrogénoïdes, le terme spin-orbite sera d'autant plus fort que Z sera grand ($\langle \frac{1}{r^3} \rangle \propto Z^3$).

Hamiltonien de structure fine

- Notons E_+ et E_- les énergies associées aux niveaux $j = l + 1/2$ et $j = l - 1/2$, respectivement. On trouve :

$$\begin{cases} E_+ = -\frac{Z^2 R_\infty}{n^2} + A_{\text{SO}}(n, l) \times \frac{l}{2} \\ E_- = -\frac{Z^2 R_\infty}{n^2} - A_{\text{SO}}(n, l) \times \frac{l+1}{2} \end{cases}$$

avec la constante de spin-orbite $A_{\text{SO}}(n, l)$ égale à :

$$A_{\text{SO}}(n, l) = \frac{Z^4 \alpha^2}{2} \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \times \frac{1}{n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})l} \quad (55)$$

- Dans cette dernière expression, nous avons introduit la constante de structure fine $\alpha (= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c})$. **α est un nombre pur.**
- Dans le système d'unités atomiques, la valeur de la constante de spin-orbite est $A_{\text{SO}}(n, l) = \frac{Z^4 \alpha^2}{2n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})l}$.

Ordres de grandeur

- Pour l'hydrogène et les 2 premiers atomes hydrogénoïdes ($Z = 2$ et 3), on obtient les valeurs suivantes pour la constante de spin-orbite :

Atomes	$2p$	$3p$	$3d$
H	1/48	1/162	1/810
He ⁺	1/3	8/81	8/405
Li ²⁺	27/16	1/2	1/10

Table: $A_{SO}(n, l)/\alpha^2$ (en Hartree) pour différentes orbitales et pour différents atomes hydrogénoïdes.

- Un Hartree est égal à 27,211385 eV et $\alpha \approx 1/137$.

Ordres de grandeur

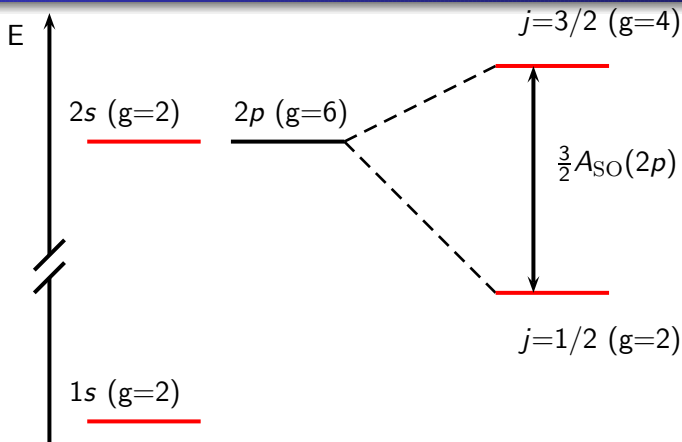


Figure: Levée de dégénérescence du niveau $2p$ par interaction de spin-orbite.

$$A_{\text{SO}}(2p) \approx 3 \times 10^{-5} \text{ eV pour l'atome d'hydrogène}$$

Merci pour votre attention !