



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	3
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	7
1.1.6	Système d’unités atomiques	7
1.1.7	Solutions pour les états liés	8
1.2	Spectre de l’atome d’hydrogène	9
1.2.1	Série de Balmer	9
1.2.2	Règle de Laporte et nomenclature	9
1.2.3	Effet de masse : Hydrogène et Deutérium	10
1.3	Spectre des systèmes hydrogénoïdes	10
1.3.1	Loi d’échelle	10
1.4	Le spin électronique	11
1.4.1	Les matrices de Pauli	11
1.4.2	Les spin-orbitales	12
1.5	Effets relativistes et structure fine	13
1.6	Effets relativistes et structure fine	14
1.6.1	L’équation de Dirac	14
1.6.2	Couplage entre petite et grande composantes	16
1.6.3	Spectre de Dirac	17
1.6.4	Fonctions radiales de Dirac	18
1.6.5	Limite non relativiste de Dirac	19
1.7	Lamb shift (1947)	20
1.7.1	Levée de la dégénérescence pour $j = 1/2$	20
1.8	Structure hyperfine de l’hydrogène	20
1.8.1	État fondamental $1s_{1/2}$	21
1.8.2	État $ns_{1/2}$	21
1.8.3	Levée de dégénérescence pour $1s_{1/2}$	22
1.8.4	Interaction hyperfine électrique quadrupolaire	22
1.9	Largeurs de raies	22
1.9.1	Largeur naturelle	22
1.9.2	Élargissement par pression	23
1.9.3	Élargissement Doppler	23
1.9.4	Comparaison des profils Doppler et Lorentzien, convolution et profil de Voigt	24

2	Interaction matière-lumière	25
2.1	Équations de Maxwell	25
2.2	Équation de Schrödinger dépendante du temps	26
2.3	Absorption et émission stimulées	29
2.4	Le photon QED et l'émission spontanée	29
2.4.1	Absorption d'un photon à partir d'un état à N photons	30
2.4.2	Création d'un photon	30
2.5	L'approximation dipolaire électrique	31
2.6	Lien avec les coefficients d'Einstein	32
2.7	Spectre des atomes hydrogénoïdes	33
2.7.1	Produit scalaire de 2 OTI	34
2.7.2	Lien de la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$ avec la parité	35
2.8	Force de raie, force d'oscillateur et temps de vie	35
2.8.1	Force de raie et force d'oscillateur	36
2.8.2	Formalise "longueur" et "vitesse"	36
2.8.3	Règle de Thomas-Reiche-Kuhn	37
2.8.4	Forces d'oscillateur moyennes	37
2.9	Structure fine des raies	38
2.10	Règles de sélection E1 généralisées aux systèmes polyélectroniques	39
2.11	Transitions interdites (E2, M1)	41
2.11.1	Effets de retard	41
2.11.2	Équation du mouvement d'Heisenberg	42
2.11.3	Transitions magnétiques dipolaires (M1)	42
2.11.4	Transitions électriques quadrupolaires (E2)	43
2.12	Masers, lasers : inversion de population	43
3	Structures atomiques, de l'hélium aux atomes complexes	44
3.1	Systèmes héliumnoïdes	44
3.1.1	Hamiltonien biélectronique	44
3.1.2	Modèle hydrogénoïde et réalité	44
3.1.3	Écart au potentiel central de Coulomb	45
3.1.4	Rôle du spin	45
3.1.5	Postulat de symétrisation	47
3.1.6	Termes et déterminants de Slater	49
3.1.7	Principe de Pauli en action	50
3.1.8	Répulsion de Coulomb et naissance de termes	51
3.1.9	Raies spectrales singulet et triplet	56
3.1.10	États doublement excités au-dessus de la limite d'ionisation	57
3.1.11	Résonances de Madden and Colding (1963)	57
3.1.12	Structures fines : règle de Landé	58
3.1.13	Résolution de l'équation de Schrödinger	58
3.2	Systèmes complexes et tableau périodique	58

Chapitre 1

Systèmes hydrogénoïdes : structures fines et hyperfines

1.1 Équation de Schrödinger (rappel)

Avant toute chose, signalons que ce chapitre (ainsi que le suivant) est grandement inspiré de *Physics of Atomes and Molecules* de B.H. BRANDSEN et C.J. JOACHAIN. Commençons par rappeler le système de coordonnées sphérique

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

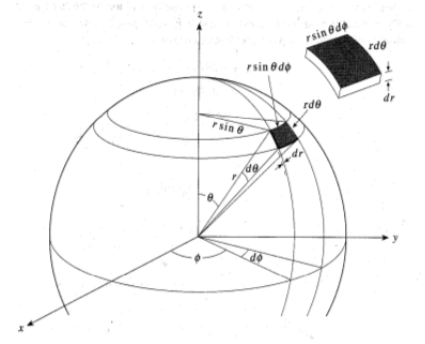


FIGURE 1.1

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

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

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

privilégée. 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

$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$ $s, p, d, f, h, i, k, \dots$ <p>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 !</p>
--

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

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^m \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (1.7)$$

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

$$Y_{l,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{lm}^*(\theta, \phi) \quad (1.8)$$

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 :

$$\int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{l'm'}(\theta, \phi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (1.9)$$

On peut définir des opérateurs de montée et de descente

$$L_+ \equiv L_x + iL_y, \quad L_- \equiv L_x - iL_y \quad (1.10)$$

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)

$$L_\pm Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} Y_{l, m \pm 1}(\theta, \phi) \quad (1.11)$$

Suivant cette définition, voici quelques harmoniques sphériques

$$\begin{aligned}
Y_{0,0} &= \frac{1}{(4\pi)^{1/2}} \\
Y_{1,0} &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta \\
Y_{1,\pm 1} &= \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta e^{\pm i\phi} \\
Y_{2,0} &= \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) \\
Y_{2,\pm 1} &= \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} \\
Y_{2,\pm 2} &= \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \\
Y_{3,0} &= \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \\
Y_{3,\pm 1} &= \mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi} \\
Y_{3,\pm 2} &= \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi} \\
Y_{3,\pm 3} &= \mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi}
\end{aligned} \tag{1.12}$$

1.1.2 Les forces centrales

Un potentiel central est un potentiel présentant une symétrie sphérique

$$V(\vec{r}) = V(r) \tag{1.13}$$

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \tag{1.14}$$

en coordonnées sphériques

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] + V(r) \tag{1.15}$$

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

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \tag{1.16}$$

On peut écrire l'Hamiltonien sous une forme sphérique

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\vec{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r) \tag{1.17}$$

Cet Hamiltonien vérifie les relations de commutation suivante

$$[H, \vec{L}^2] = [H, L_z] = [\vec{L}^2, L_z] = 0 \tag{1.18}$$

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

$$\psi_{E,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{E,l}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{1.19}$$

On peut alors obtenir l'équation radiale

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] + V(r) \right\} R_{E,l}(r) = E R_{E,l}(r) \quad (1.20)$$

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"

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] P_{E,l}(r) = E P_{E,l}(r) \quad (1.21)$$

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)

$$I\psi_{E,l,m}(\vec{r}) = I\psi_{E,l,m}(-\vec{r}) \quad (1.22)$$

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

$$[H, I] = 0 \Rightarrow I\psi_{E,l,m}(r) = \alpha \psi_{E,l,m}(r) \quad (1.23)$$

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)

$$\begin{cases} x & \rightarrow -x \\ y & \rightarrow -y \\ z & \rightarrow -z \end{cases} \quad \begin{cases} r & \rightarrow -r \\ \theta & \rightarrow (\pi - \theta) \\ \phi & \rightarrow (\phi + \pi) \end{cases} \quad (1.24)$$

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

$$I\psi_{E,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{E,l}(r) [I Y_{lm}(\theta, \phi)] = (-1)^l R_{E,l}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.25)$$

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

$$I\psi_{E,l,m}(r, \theta, \phi) = (-1)^l \psi_{E,l,m}(r, \theta, \phi) \quad (1.26)$$

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

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \quad (1.27)$$

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

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) \quad (1.28)$$

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

$$M = m_1 + m_2, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.29)$$

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

$$\frac{\vec{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m_2} = \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu} \quad (1.30)$$

L'équation de Schrödinger devient

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) \quad (1.31)$$

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

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \Phi(\vec{R})\psi(\vec{r})e^{-i(E_{CM}+E)t/\hbar} \quad (1.32)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\vec{R}}^2 \Phi(\vec{R}) = E_{CM} \Phi(\vec{R}) \quad (1.33)$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1.34)$$

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

$$E_{tot} = E_{CM} + E \quad (1.35)$$

1.1.4 Systèmes hydrogénéoïdes – Potentiel de Coulomb

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1.36)$$

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

$$V(\vec{r}) = V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.37)$$

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

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] + V(r) \right\} R_{E,l}(r) = E R_{E,l}(r) \quad (1.38)$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] P_{E,l}(r) = E P_{E,l}(r) \quad (1.39)$$

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

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

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

$$V_{eff}^{(l)} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \quad (1.40)$$

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

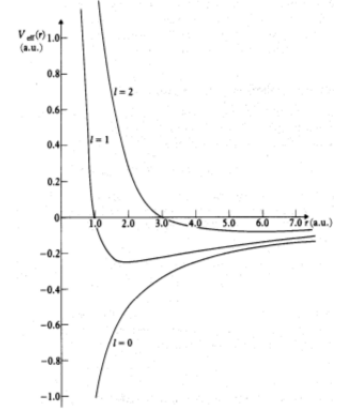


FIGURE 1.2

Cependant, dès que $l \neq 0$, une nouvelle contribution à petite distance apparaît. Elle relève l'existence d'un potentiel centrifuge qui fait que l'on a une barrière coulombienne que l'on ne retrouve pas pour $l = 0$.

Ceci explique le comportement différent pour un électron s ou p , le potentiel étant totalement différent.

1.1.5 Solution pour les états liés

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

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2} = -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)a_0} \left(\frac{\mu}{m} \right) \frac{Z^2}{2n^2} \quad (1.41)$$

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

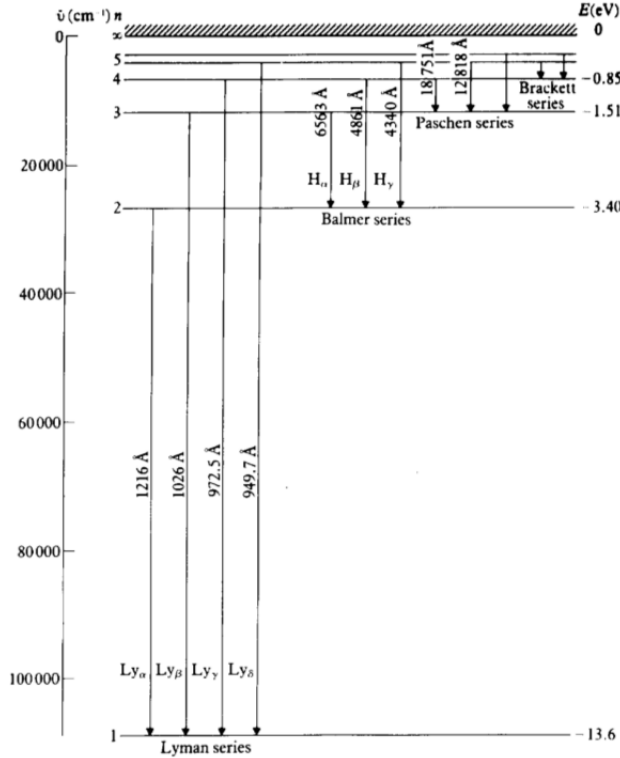


FIGURE 1.3

peu près $100'000\text{ cm}^{-1}$. Il s'agit du **nombre d'onde** défini comme l'inverse de la longueur d'onde. Plusieurs écritures sont possibles

$$\frac{1}{\lambda} \equiv \bar{\lambda} = \sigma = \bar{\nu} \quad (1.42)$$

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

$$\nu = R_\infty \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{où} \quad R_\infty = \frac{m}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \quad (1.43)$$

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

$$a_0 = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{me_2} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m} \quad (1.44)$$

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

Pour l'état $n = 2$, on retrouve les états $2s_0, 2p_{+1}$ et $2p_{-1}$ qui sont tous caractérisés par une énergie E_2 donnée par la solution ci-dessus. Le niveau fondamental (énergie de 13.6 eV) n'est autre que l'état $1s$. On note souvent les énergie en cm^{-1} , d'où l'échelle verticale. Si on regarde la différence entre $n = 2$ et $n = 1$, elle vaut à

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

$$v_0 = \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)\hbar} \equiv \alpha c = 1 \text{ u.a. de vitesse} \quad (1.45)$$

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

$$E_n = -\frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)a_\mu} \frac{Z^2}{2n^2} = -\frac{Z^2}{2n^2} \left(\frac{\mu}{m}\right) \text{ u.a.} \quad (1.46)$$

La fonction radiale s'écrit alors

$$R_{nl}(r) = P_{nl}(r)/r = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_\mu} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (1.47)$$

où $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ est un polynôme de degré $n_r = n - l - 1$. On possède donc une loi d'échelle reliant ρ à r .

$$\rho = \frac{2Z}{na_\mu} r, \quad a_\mu = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} \quad (1.48)$$

Quelques exemples, pour le plaisir des yeux

$$\begin{aligned} R_{10}(r) &= 2(Z/a_0)^{3/2} \exp(-Zr/a_0) \\ R_{20}(r) &= 2(Z/2a_0)^{3/2} (1 - Zr/2a_0) \exp(-Zr/2a_0) \\ R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (Z/2a_0)^{3/2} (Zr/a_0) \exp(-Zr/2a_0) \\ R_{30}(r) &= 2(Z/3a_0)^{3/2} (1 - 2Zr/3a_0 + 2Z^2 r^2 / 27a_0^2) \exp(-Zr/3a_0) \\ R_{31}(r) &= \frac{4\sqrt{2}}{9} (Z/3a_0)^{3/2} (1 - Zr/6a_0) (Zr/a_0) \exp(-Zr/3a_0) \\ R_{32}(r) &= \frac{4}{27\sqrt{10}} (Z/3a_0)^{3/2} (Zr/a_0)^2 \exp(-Zr/3a_0) \end{aligned} \quad (1.49)$$

Notons que le nombre de nœuds est donné par $n_r = n - l - 1$.

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).

1.2 Spectre de l'atome d'hydrogène

1.2.1 Série de Balmer

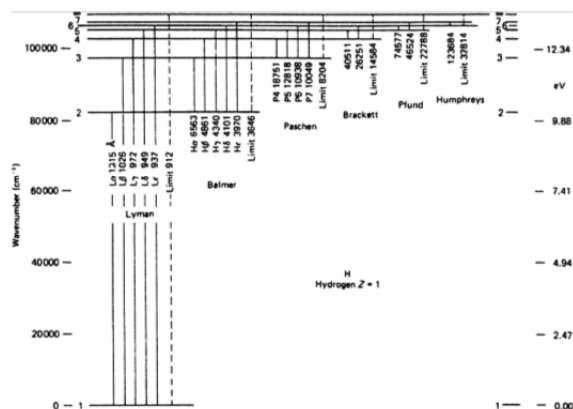


FIGURE 1.4

En fixant n_1 ($< n_1$) 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

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

$$\tilde{\nu} = \tilde{R} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.50)$$

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

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

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} (E_{n_1} - E_{n_2}) = \tilde{R}_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.51)$$

On définit également

$$\tilde{R}_H = \frac{\mu}{m_e} \tilde{R}_\infty = \left(\frac{M_H}{M_H + m_e} \right) \tilde{R}_\infty \quad (1.52)$$

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

n_1	nom	symbole
1	Lyman	Ly
2	Balmer	H
3	Paschen	P
4	Brackett	Br
5	Pfund	Pf
6	Humphreys	Hu

FIGURE 1.5

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 $H\alpha$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \bar{R}_H \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 15237 \text{ cm}^{-1} \quad (1.53)$$

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

$$\frac{\mu_D}{\mu_H} = \left(\frac{M_H + m_e}{M_H m_e} \right) \left(\frac{M_D m_e}{M_D + m_e} \right) = 1.00027 \quad (1.54)$$

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*

$$\frac{[D]}{[H]} = 2 \times 10^{-5} \quad (1.55)$$

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

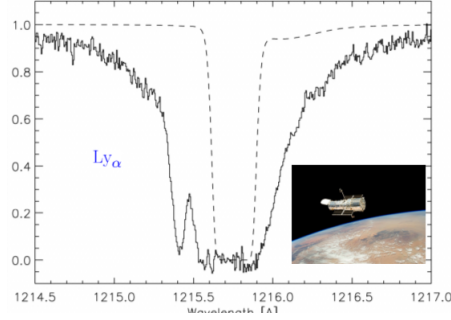


FIGURE 1.6 – On remarque un *pic de deutérium* sur la $LY\alpha$. Elle se situe dans l'UV (longueur d'onde plus petite que celle de l'hydrogène).

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

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{1}{2n^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{\hbar^2} \propto Z^2 \\ I_P &= \frac{1}{2} \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 13.6 Z^2 \text{ eV} \end{aligned} \quad (1.56)$$

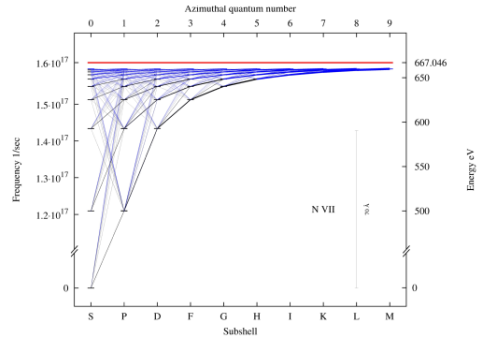


FIGURE 1.7

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

$$\frac{v}{c} = \alpha Z \approx \frac{Z}{137} \quad (1.57)$$

1. Juste à côté de $H\alpha$ (voir nomenclature), on devine la présence d'une autre raie : c'est celle du deutérium.
2. Revoir le sens de R . D'où ça sort ?

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.

1.4 Le spin électronique

1.4.1 Les matrices de Pauli

Pour un fermions, nous avons

$$\left\{ \begin{array}{l} s = 1/2 \\ m_s = +s, \dots, -s \Rightarrow m_s = \pm 1/2 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} [S_x, S_y] = i\hbar S_z \\ [S_y, S_z] = i\hbar S_x \\ [S_z, S_x] = i\hbar S_y \end{array} \right. \quad (1.58)$$

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

$$[\vec{S}^2, S_z] = 0 \Rightarrow \{\vec{S}^2, S_z\} \text{ forme un ECOC} \quad (1.59)$$

Il existe donc une base de fonctions propres communes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{S}^2 \chi_{s,m_s} = s(s+1)\hbar^2 \chi_{s,m_s} \\ S_z \chi_{s,m_s} = \hbar m_s \chi_{s,m_s} \end{array} \right. \quad (1.60)$$

Nous allons adopter la notation suivante

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \equiv \chi_{1/2,1/2} \\ \beta \equiv \chi_{1/2,-1/2} \end{array} \right. \quad (1.61)$$

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

$$\begin{array}{ll} \text{spin } \mathbf{up} \uparrow & \text{spin } \mathbf{down} \downarrow \\ \vec{S}^2 \alpha & = (3/4)\hbar^2 \alpha \quad \vec{S}^2 \alpha = (3/4)\hbar^2 \alpha \\ S_z \alpha & = +(1/2)\hbar \alpha \quad S_z \alpha = -(1/2)\hbar \alpha \end{array} \quad (1.62)$$

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

$$\chi = \chi_+ \alpha + \chi_- \beta \quad (1.63)$$

où

$$\begin{array}{lcl} \langle \alpha | \alpha \rangle & = \langle \beta | \beta \rangle & = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle & = \langle \beta | \alpha \rangle & = 0 \end{array} \Rightarrow |\chi_+|^2 + |\chi_-|^2 = 1 \quad (1.64)$$

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

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.65)$$

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

$$\alpha^\dagger = (1 \ 0), \quad \beta^\dagger = (0 \ 1) \quad (1.66)$$

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.

On peut jouer avec les opérateurs de montée et de descente

$$S_{\pm} \equiv S_x \pm iS_y \quad (1.67)$$

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

$$S_+\alpha = 0, \quad S_-\alpha = \hbar\beta, \quad S_+\beta = \hbar\alpha, \quad S_-\beta = 0 \quad (1.68)$$

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

$$\vec{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.69)$$

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

$$S_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (1.70)$$

On peut alors écrire que

$$\vec{S} \equiv \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} \quad (1.71)$$

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

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.72)$$

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

$$q \equiv (\vec{r}, \sigma) \quad (1.73)$$

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

$$\Psi(q, t) = \Psi_+(\vec{r}, t)\alpha + \Psi_-(\vec{r}, t)\beta \quad (1.74)$$

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

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{pmatrix} \quad (1.75)$$

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**

$$\psi_{nlm_l m_s}(q) = \psi_{nlm_l} \chi_{1/2, m_s} \quad (1.76)$$

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"

$$\psi_{nlm_l m_s}(q) = R_{nl}(r) Y_{lm_l} \chi_{1/2, m_s} \quad (1.77)$$

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

$$\{\vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2, S_z, I\} \text{ forme un ECOC} \quad (1.78)$$

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

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

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

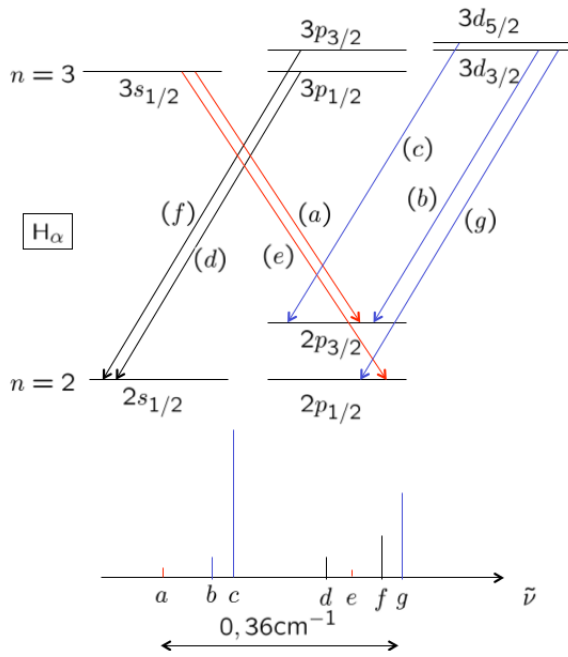


FIGURE 1.8

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

$$E_n = -\frac{Z^2}{2m^2} \text{ u.a.} \quad (1.79)$$

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.

1.6 Effets relativistes et structure fine

1.6.1 L'équation de Dirac

Soit l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = H \Psi \quad \text{linéaire en } \partial/\partial t! \quad (1.80)$$

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 composante 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

$$(x, y, z, t) = (x_1, x_2, x_3, x_0 \equiv ct) \text{ sur le même pied} \quad (1.81)$$

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.

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \vdots \\ \Psi_4 \end{pmatrix} \quad (1.82)$$

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

$$H = c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 \quad (1.83)$$

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 $H\psi = E\psi$

$$(E - c \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} - \beta mc^2) \Psi = 0 \quad (1.84)$$

Développons

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -i\hbar c \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{\nabla} \Psi + \beta mc^2 \Psi \quad (1.85)$$

Injectons les quatre composante de la fonction d'onde

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i = -i\hbar c \sum_{j=1}^4 \sum_{k=1}^3 \alpha_{ij}^k \frac{\partial}{\partial x_k} \Psi_j + \sum_{j=1}^4 \beta_{ij} mc^2 \Psi_j, \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (1.86)$$

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

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \quad (1.87)$$

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

$$H = c\boldsymbol{\alpha} \cdot (\mathbf{p} - q\mathbf{A}) + q\Phi + \beta mc^2 \quad (1.88)$$

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

$$E\chi(\mathbf{r}) = [-i\hbar c\boldsymbol{\alpha} \cdot \nabla - cq\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{A} + q\Phi + \beta mc^2]\chi(\mathbf{r}) \quad (1.89)$$

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

$$H = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 + V(r) \quad (1.90)$$

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

$$[H, \vec{L}^2] \neq 0, \quad [H, \vec{S}^2] \neq 0 \quad (1.91)$$

Cette non-commutation vient du fait que le H_{rel} dépend du spin via $\boldsymbol{\alpha}$ (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**

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \Rightarrow [\mathbf{J}, H] = 0 \Rightarrow [H, \mathbf{J}^2] = 0 \quad (1.92)$$

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

$$\begin{cases} \mathbf{J}^2 \chi_{j,m_j}(\mathbf{r}) = j(j+1)\hbar^2 \chi_{j,m_j}(\mathbf{r}) \\ J_z \chi_{j,m_j}(\mathbf{r}) = m_j \hbar \chi_{j,m_j}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (1.93)$$

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

$$H = c\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 + V(r), \quad \chi(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{r}) \\ \eta(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (1.94)$$

Avec les relations de commutations

$$[H, \mathbf{L}^2] \neq 0; \quad [H, \mathbf{S}^2] \neq 0; \quad [H, \mathbf{J}^2] = [H, J_z] = 0 \quad (1.95)$$

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

$$\chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{E\kappa m_j}(r) \xi_{\kappa, m_j}(\theta, \phi) \\ iQ_{E\kappa m_j}(r) \xi_{-\kappa, m_j}(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (1.96)$$

Inspectons les valeurs/vecteurs propres

$$\begin{cases} \mathbf{J}^2 \chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) = j(j+1)\hbar^2 \chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) \\ J_z \chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) = m_j \hbar \chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) \\ K \chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) = \kappa \chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) \end{cases} \quad (1.97)$$

Où nous avons créé 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

(1.98)

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

$$\chi_{E\kappa m_j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{E\kappa m_j}(r) \xi_{\kappa, m_j}(\theta, \phi) \\ i Q_{E\kappa m_j}(r) \xi_{-\kappa, m_j}(\theta, \phi) \end{pmatrix} \quad (1.99)$$

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

$$\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \left\{ \frac{F(r)}{r} \xi_{\kappa, m_j}(\theta, \phi) \right\} = i\hbar \frac{1}{r} \left\{ \frac{dF}{dr} + \frac{\kappa F}{r} \right\} \xi_{-\kappa, m_j}(\theta, \phi) \quad (1.100)$$

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

$$\begin{pmatrix} mc^2 - E + V & -c\hbar \left(\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r} \right) \\ c\hbar \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) & -mc^2 - E + V \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_{E\kappa}(r) \\ Q_{E\kappa}(r) \end{pmatrix} = 0 \quad (1.101)$$

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

$$\begin{aligned} \left[\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right] P_{E\kappa}(r) &= \frac{E + mc^2 - V(r)}{\hbar c} Q_{E\kappa}(r) \\ \left[\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r} \right] Q_{E\kappa}(r) &= -\frac{E - mc^2 - V(r)}{\hbar c} P_{E\kappa}(r) \end{aligned} \quad (1.102)$$

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)

$$\chi_{2p_{3/2,-1/2}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{2p_{3/2}}(r) \left(+\sqrt{\frac{1}{3}}\right) Y_{1,-1}(\theta, \phi) \alpha \\ P_{2p_{3/2}}(r) \left(+\sqrt{\frac{2}{3}}\right) Y_{1,0}(\theta, \phi) \beta \\ iQ_{2p_{3/2}}(r) \left(-\sqrt{\frac{3}{5}}\right) Y_{2,-1}(\theta, \phi) \alpha \\ iQ_{2p_{3/2}}(r) \left(+\sqrt{\frac{2}{5}}\right) Y_{2,0}(\theta, \phi) \beta \end{pmatrix} \quad (1.103)$$

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 : $m_j = m_l + m_s$. Nous volons 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

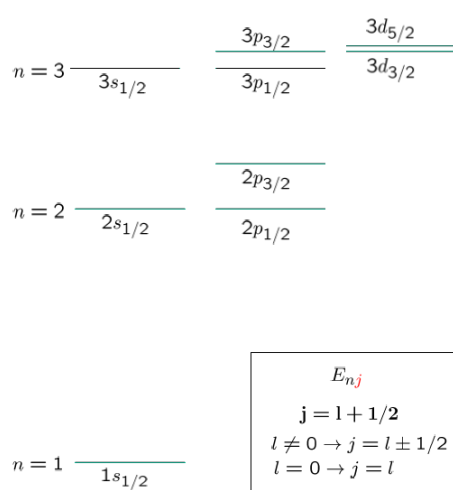


FIGURE 1.9

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

$$E_{nj}^D = mc^2 \times \left[1 + \left(\frac{Z\alpha}{n - j - 1/2 + [(j + 1/2)^2 - Z^2\alpha^2]^{1/2}} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (1.104)$$

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 $(Z\alpha)^2$

$$E_{nj}^D = mc^2 = mc^2 \left[1 - \frac{(Z\alpha)^2}{2n^2} - \frac{(Z\alpha)^4}{2n^4} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right] \quad (1.105)$$

Bonne nouvelle : l'énergie relativiste de DIRAC n'est autre que mc^2 et si on retire cette énergie,

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

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

$$E_{n\mathbf{j}} = E_{nj}^D - mc^2 = E_n^{\text{NR}} \left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{\mathbf{j} + 1/2} - \frac{3}{4} \right) + \dots \right] \quad (1.106)$$

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 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*).

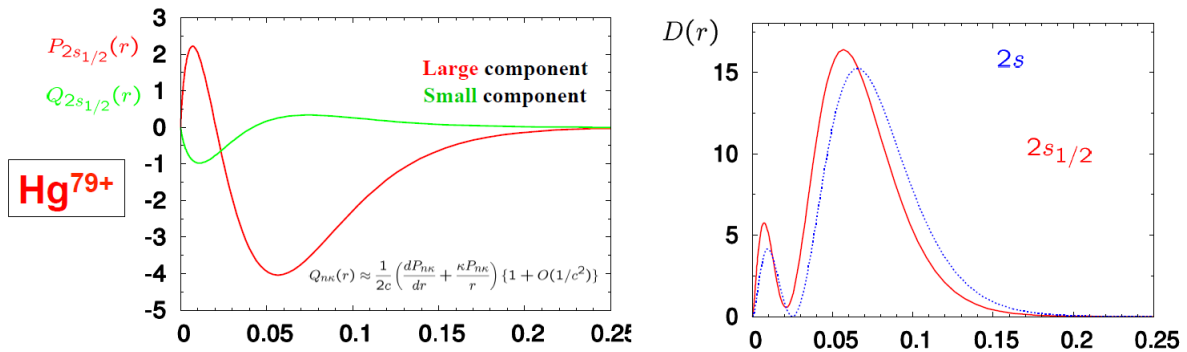


FIGURE 1.10

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

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

$$\begin{cases} \mathbf{A} = 0 \\ q\Phi = -e\Phi = V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \end{cases} \quad (1.107)$$

En mimiquant, on obtient

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(\mathbf{r}) \quad (1.108)$$

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

$$H^M = -\frac{p^4}{8m^3c^2} \quad (1.109)$$

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

$$H^{S-O} = +\frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (1.110)$$

Et une correction de *Darwin*

$$H^D = +\frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \delta(\mathbf{r}) \quad (1.111)$$

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 différentes 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.

6. Lire notes personnelles *slide 54*

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 $j = 1/2$.

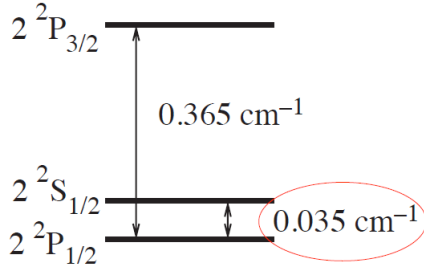


FIGURE 1.11

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.

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.

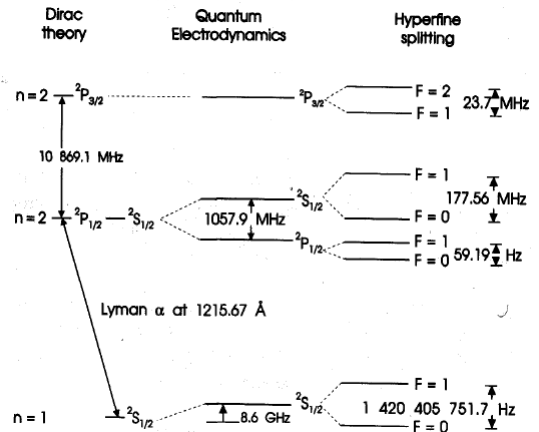


FIGURE 1.12

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)

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I} \Rightarrow F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I| \quad (1.112)$$

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

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*.

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.

lorsque l'on *regarde de plus près*. Remarque : $1GHz$ correspond à $\pm 10^{-6}$ 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

$$\mu_I = g_I \mu_N \mathbf{I} / \hbar, \quad \mu_B = \frac{e \hbar}{2 m_e}, \quad \mu_N = \frac{e \hbar}{2 M_p} = \frac{m_e}{M_p} \mu_B \quad (1.113)$$

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 $1s_{1/2}$

Considérons l'interaction hyperfine dipolaire magnétique (M1)

$$H = H^0 + H^{M1} \quad (1.114)$$

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 $\mu_S = -g_S \mu_B \mathbf{S} / \hbar$, on peut écrire un Hamiltonien décrivant cette interaction

$$H_{\text{spin}}^{M1} = -\mu_S \cdot \mathbf{B} = 2\mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} / \hbar \quad (1.115)$$

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

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

$$\nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) = -4\pi \delta(\mathbf{r}) \neq 0 \quad \text{ssi } l = 0 \quad (R_{nl}(r) \sim r^l) \quad (1.116)$$

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

$$H_{\text{spin}}^{M1} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}) \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (1.117)$$

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

$$H_{\text{spin}}^{M1} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2}{\hbar^2} g_I \mu_B \mu_N \frac{8\pi}{3} \delta(\mathbf{r}) \mathbf{S} \cdot \mathbf{I} \quad (1.118)$$

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

$$|ns_{1/2} IFM_F\rangle = \sum_{(m_j=m_s), M_I} |ns_{1/2} m_s IM_I\rangle \langle ns_{1/2} m_s IM_I | ns_{1/2} IFM_F \rangle \quad (1.119)$$

Ce qui nous permet de calculer l'énergie moyenne

$$\Delta E_F = \langle ns_{1/2} IFM_F | H_{\text{spin}}^{M1} | ns_{1/2} IFM_F \rangle = \frac{A}{2} [F(F+1) - I(I+1) - \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)] \quad (1.120)$$

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

$$\langle \delta(\mathbf{r}) \rangle = \int |\psi_{n00}(r)|^2 \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = |\psi_{n00}(0)|^2 = \frac{Z^3}{\pi a_\mu^3 n^3} \quad (1.121)$$

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

$$A = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{16\pi}{3} g_I \mu_B \mu_N \frac{Z^3}{\pi a_\mu^3 n^3} \quad (1.122)$$

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

Une image vaut mieux qu'un long discours

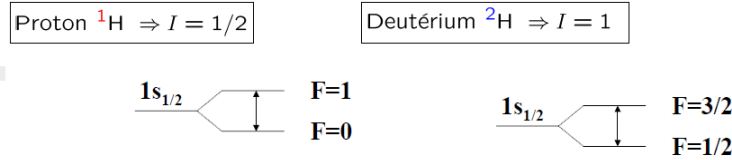


FIGURE 1.13 – Notons pour le ${}^1\text{H}$ le bon accord théorie expérience : $\nu_{th} \approx 1420$ MHz, $\nu_{exp} = 1420405751.800$ Hz. Il s'agit de la raie à $\lambda = 21$ cm.

1.8.4 Interaction hyperfine électrique quadrupolaire

En plus de l'interaction hyperfine dipolaire magnétique $M1$ dont nous avons discuté ci-dessus, il existe l'interaction hyperfine électrique quadrupolaire $E2$ ¹⁰

$$H = H^0 + H^{M1} + H^{E2} \quad (1.123)$$

Nous avons déjà énoncé le moment magnétique de spin $\mu_I = g_I \mu_N \mathbf{I}/\hbar$. Définissons maintenant le *moment quadrupolaire électrique du noyau*

$$Q = \langle I, M_I = I | Q_{zz} | I, M_I = I \rangle = \langle I, M_I = I | \sum_p (3z_p^2 - r_p^2) | I, M_I = I \rangle \quad (1.124)$$

Si l'on effectue le changement de variable $z = r \cos \theta$, on retrouve la partie radiale de Y_{20} . La valeur moyenne de ce moment angulaire se calcule alors

$$Q_{20} = \sum_p r_p^2 Y_{20}(\Omega_p) \quad (1.125)$$

où l'on somme sur tous les protons¹¹. La composante z peut être calculée par deux fonctions nucléaires. En fonction du signe de Q trois cas peuvent se présenter (soit la distance de charge nucléaire) : sphérique ($Q = 0$), prolata ($Q > 0$) et oblate ($Q < 0$). Si $I = 0$ ou $I = 1/2$, il en vient que $Q = 0$. Par exemple, $Q({}^2\text{H}) = 0.0028$ barns = $0.0028 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$.

1.9 Largeurs de raies

1.9.1 Largeur naturelle

10. Voir cours de *Physique nucléaire*.

11. Il faudrait expliciter, je n'ai pas tout compris. Il faut les notes du tableau!

Même si SCHRÖDINGER, DIRAC, ...prévoient tous des niveaux bien distincts, ce n'est pas le cas en pratique (à cause des incertitudes sur les niveaux). Il peut donc pour une transition entre deux niveau, émettre des photons de différentes énergies (à cause des incertitudes sur les deux niveaux). On peut montrer que la largeur naturelle (qui concerne même le fondamental et qui donc empêche d'avoir des raies parfaitement piquées) est un profil lorentzien, ici exprimé en fonction de l'intensité

$$I(\nu) = I_0 \frac{(\gamma/4\pi)^2}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/4\pi)^2} \quad (1.126)$$

On peut en définir la largeur à mi-hauteur $\delta\nu_L = \gamma/2\pi$. Ce coefficient γ n'est en réalité rien d'autre que le coefficient d'EINSTEIN d'émission spontanée

$$\gamma = A_{21} = 1/\tau_2 \rightarrow \delta\nu_L = \frac{1}{2\pi\tau_2} \quad (1.127)$$

ici de $2 \rightarrow 1$. Comme mentionné ci-dessus, il faut tenir compte de l'incertitude des deux niveaux. La largeur à mi-hauteur s'écrit alors

$$\delta\nu_{12} = \delta\nu_1 + \delta\nu_2 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{2\pi\tau_2} + \frac{1}{2\pi\tau_1} \right) \quad (1.128)$$

1.9.2 Élargissement par pression

Comme on l'a déjà dit, même avec DIRAC, SCHRÖDINGER, ...où on croit avoir une raie bien pure il y aura un élargissement, notamment par pression. La forme mathématique est équivalente, il s'agit d'une lorentzienne

$$I(\nu) = I_0 \frac{(w/2)^2}{(\nu - \nu_0 - d)^2 + (w/2)^2} \quad (1.129)$$

Sauf qu'ici, la largeur à mi-hauteur est liée à w qui vaut

$$w = \frac{1}{2\pi t_0} \quad (1.130)$$

où l'on voit apparaître t_0 , le temps moyen entre collisions. A pression nulle, chaque particule possède un libre parcours moyen infini. Pour se débarrasser de cet effet on effectue les manipulations à différentes mesures et on essaye d'extrapoler à pression nulle afin d'avoir un signal "idéal". Les manipulations d'atomes froids sont aussi courants dans ce domaine.

1.9.3 Élargissement Doppler

Hélas il n'y avait pas que cet effet et il y a bien pire : l'effet DOPPLER

$$\omega = \left(\frac{1 \mp v/c}{1 \pm v/c} \right)^{1/2} \omega_0 \quad (1.131)$$

La fréquence que l'on voit dans une raie n'est propre que s'il n'y a pas ni mouvement, ni dynamique entre la source émettrice et l'observateur (ou l'inverse). La fréquence apparente n'est pas la fréquence propre. Développons en série

$$\omega - \omega_0 = \mp \frac{v}{c} \omega_0 + \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} \omega_0 + \dots \quad (1.132)$$

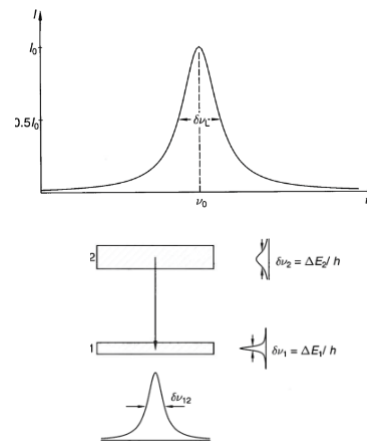


FIGURE 1.14

Au premier ordre

$$\omega = \omega_0 \left(1 \mp \frac{v}{c} \right), \quad \lambda = \lambda_0 \left(1 \pm \frac{v}{c} \right) \quad (1.133)$$

On peut alors avoir un *red-shift* $\omega = \omega_0 (1 - \frac{v}{c})$ ou un *blue-shift* $\omega = \omega_0 (1 + \frac{v}{c})$.

C'est lorsque une source d'émission s'approchant de l'observateur à vitesse v_x que l'on parle de décalage vers le bleu. Celui-ci est donné par

$$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = \frac{v_x}{c} \quad (1.134)$$

La distribution de Maxwell des vitesses des atomes nous permet, à l'équilibre et à la température T , de connaître la fraction d'atomes ayant une vitesses comprises entre v_x et $v_x + dv_x$

$$dN(v_x) = N_0 \exp\left(-Mv_x^2/2kT\right) dv_x \quad (1.135)$$

Avoir connaissance de la vitesse est important : l'effet DOPPLER est nul pour une source se déplaçant orthogonalement à l'observateur, mais est colossal lorsqu'une particule se rapproche vers l'observateur.

La profil est cette fois-ci gaussien

$$I(\nu) = I_0 e^{-x^2} \quad \text{avec} \quad x = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\nu_0 - \nu}{\delta\nu_D} \quad (1.136)$$

La largeur à mi-hauteur (FWHM) est donnée par

$$\delta\nu_D = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{M}} \quad (1.137)$$

Cette largeur est inversement proportionnelle à la racine de la masse. Si la masse est grande, pour une même énergie, la particule ne se déplacera pas de la même façon. La largeur DOPPLER sera donc suffisamment mince pour de gros noyaux. On s'intéresse ici également aux atomes froids, dont le but est d'immobiliser un atome. S'il est piéger, il ne subit plus d'effet de pression et il n'y a pas d'effet DOPPLER.

Cet effet peut paraître anodin, mais on l'a rencontré dans l'étude des systèmes binaires (décale une raie parfois dans un sens, parfois dans l'autre). Autre exemple, EWEN et PURCELL n'ont pas observé une raie bien étroite de 21cm en observant la *Milkyway*, mais une raie avec une certaine largeur. En pointant sur le centre de la galaxie, certaines étoiles se rapprochent et d'autres s'éloignent : shift. C'est ce qui a permis de modéliser la forme de notre galaxie.

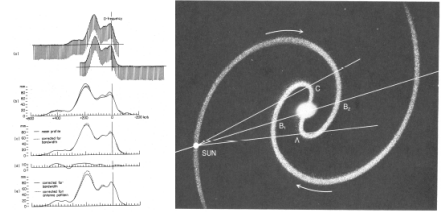


FIGURE 1.15

1.9.4 Comparaison des profils Doppler et Lorentzien, convolution et profil de Voigt

Lorsque les deux effets sont présents en même temps, il se produit une convolution entre ces deux effets. Ceci donne un *profil de VOIGT*

$$I(x) = \text{cste} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2}}{(x-y)^2 + a^2} dy \quad (1.138)$$

où $x = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\nu_0 - \nu}{\delta\nu_D}$ et $a = \sqrt{\ln 2} \frac{\delta\nu_L}{\delta\nu_D}$.

Chapitre 2

Interaction matière-lumière

2.1 Équations de Maxwell

Les équations de MAXWELL du champ électrique et du champ d'induction magnétique sont désormais bien connues

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\Phi(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t), \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

La jauge de COULOMB $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ permet d'imposer des ondes transverses. On obtient alors l'équation d'onde

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.2)$$

Nous avons en effet $\phi = 0$ dans le vide. La solution de cette équation est une onde plane monochromatique

$$\mathbf{A}(\omega; \mathbf{r}, t) = \mathbf{A}_0(\omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega) \quad (2.3)$$

où \vec{A}_0 est le vecteur d'amplitude, qui décrit l'intensité et la polarisation de la radiation, \vec{k} est le vecteur de propagation ($\omega = kc$) et où δ_ω est une phase réelle. Comme annoncé, la jauge de COULOMB impose

$$\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \text{ si } \mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_0(\omega) = 0 \quad (2.4)$$

Les ondes sont donc transverses : $\vec{k} \perp \vec{A}_0(\omega)$. Avec ce choix de potentiel vecteur, nous pouvons ré-écrire le champ électrique, l'induction magnétique

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_0(\omega) \hat{\epsilon} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega), \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = E_0(\omega) \omega^{-1} (\mathbf{k} \times \hat{\epsilon}) \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega) \quad (2.5)$$

et le potentiel vecteur

$$\mathbf{A}_0(\omega) = A_0(\omega) \hat{\epsilon} \Rightarrow \mathbf{k} \cdot \hat{\epsilon} = 0 \quad (2.6)$$

où $\hat{\epsilon}$ est le vecteur de polarisation. Il nous informe la direction dans laquelle \vec{A}_0 pointe. Comme \vec{E} contient également ce vecteur, il est forcément colinéaire à \vec{A}_0 . L'onde est forcément transverse ($\vec{k} \perp \vec{A}$) et la direction de polarisation de \vec{E} est imposée par \vec{A} . Notons qu'il est possible de déterminer un état arbitraire de polarisation en effectuant la combinaison de deux ondes planes indépendantes. Notons également que $E_0(\omega) = -\omega A_0(\omega)$.

A l'aide du vecteur de POYNTING ($\propto |E|^2$), il est possible de déterminer l'intensité du champ électrique (ou du potentiel vecteur)

$$I(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon_0 c \omega^2 A_0^2(\omega) = \frac{\hbar \omega N(\omega) c}{V} = \rho(\omega) c \quad (2.7)$$

La dernière égalité est le produit de la densité photonique par la vitesse de la lumière. La densité photonique (ou densité de radiation) s'exprime

$$\rho(\omega) = \frac{1}{2}\epsilon_0 E_0^2(\omega) = \frac{1}{2}\epsilon_0 \omega^2 A_0^2(\omega) = \frac{N(\omega)\hbar\omega}{V} \quad (2.8)$$

Cette densité est l'énergie $\hbar\omega$ que porte chaque photon, multiplié par $N(\omega)$ le nombre de photon, par la vitesse de la lumière c et divisé par le volume. Il s'agit bien d'une énergie par unité de surface et de temps.

Notons les deux relations intégrales suivantes

$$I = \int_0^\infty I(\omega) d\omega \quad ; \quad \rho = \int_0^\infty \rho(\omega) d\omega \quad (2.9)$$

Ces relations sont rencontrées lorsque l'on ne se situe pas dans un cas monochromatique : par exemple, un *pulse* a une forme dans l'espace et le temps.

2.2 Équation de Schrödinger dépendante du temps

Les solutions des équations de MAXWELL pouvant bien évidemment dépendre du temps, il faut se soucier de l'évolution dans le temps (mais aussi toujours de l'espace) du potentiel vecteur en tenant compte du fait que ce n'est pas intégralement monochromatique. On définit alors la forme générale d'un pulse de radiation

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}} \int_{\Delta\omega} A_0(\omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega) d\omega \quad (2.10)$$

L'hamiltonien d'une particule chargée (sans spin) dans un champ électromagnétique s'écrit

$$H = \frac{1}{2m}(\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\Phi \quad (2.11)$$

Utilisons celui-ci pour écrire l'équation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[\frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla + e\mathbf{A})^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.12)$$

Comme $\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A} = 0$ (jauge de COULOMB), nous avons que

$$\nabla \cdot (\mathbf{A}\Psi) = \mathbf{A} \cdot (\nabla\Psi) \quad (2.13)$$

Il est donc possible de remplacer le double produit par l'un de ces deux termes. A un facteur 2 près, ça n'a pas d'importance. Ce facteur disparaît d'ailleurs dans la forme réécrite ci-dessous

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} - \underbrace{\frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2}_{(*)} \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.14)$$

La ré-écriture fait apparaître deux termes (marqués par $(*)$) dans l'Hamiltonien. Ceux-ci sont négligeables, il est nécessaire que l'intensité soit faible (car $I = f(\vec{A})$).

On peut considérer que l'on se trouve dans un cas de champs faibles si

$$\mathbf{A}^2 \ll \mathbf{A} \quad (2.15)$$

L'exclusion des termes en A^2 signifie que l'on est contraint de considérer le cas où nous avons l'émission ou l'absorption d'un seul photon à la fois (le bas bi-photonique ne peut pas être traité sous cette hypothèse). Sous celle-ci, l'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit plus simplement

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = [H_0 + H'(t)] \Psi \quad (2.16)$$

$$\text{où } H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \text{ et } H'(t) = -\frac{i\hbar e}{m} \mathbf{A} \cdot \nabla.$$

Pour résoudre cette équation, nous allons introduire la *théorie des perturbations dépendantes du temps*. Supposons que l'on ait résolu le problème aux valeurs propres $H_0\psi_k = E_k\psi_k$. Nous pouvons alors écrire

$$\Psi = \sum_k c_k(t) \psi_k(\mathbf{r}) e^{-iE_k t/\hbar} \quad (2.17)$$

En insérant cette équation dans celle de Schrödinger écrite ci-dessus, on trouve l'expression analytique exacte suivante

$$\dot{c}_b(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k H'_{bk}(t) c_k(t) e^{i\omega_{bk}t} \quad (2.18)$$

Pour que cette expression ait un sens, il faut que H' puisse coupler l'état n et l'état k sur lequel porte la somme afin d'avoir un transfert de population d'un état non-perturbé vers une somme d'états perturbés

$$H'_{bk}(t) = \langle \psi_b | H'(t) | \psi_k \rangle, \quad \omega_{bk} = (E_b - E_k)/\hbar \quad (2.19)$$

La perturbation va donc peupler d'autres états par implication même de cette perturbation.

Hélas, cette équation *exacte* n'est pas résoluble. Il est nécessaire d'introduire une condition initiale stipulant qu'initialement, le seul état peuplé est a

$$\Psi(t=0) = \psi_a \Rightarrow c_k(t \leq 0) = \delta_{ka} \quad (2.20)$$

La théorie des perturbations à l'ordre un nous donne

$$c_b^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H'_{ba}(t') e^{i\omega_{ba}t'} dt' = -\frac{e}{m} \int_0^t \langle \psi_b | \mathbf{A} \cdot \nabla | \psi_a \rangle e^{i\omega_{ba}t'} dt' \quad (2.21)$$

Le potentiel vecteur est lui donné par

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{e}} \int_0^\infty A_0(\omega) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega) d\omega \quad (2.22)$$

où ω est la fréquence atomique. En substituant cette expression

$$\begin{aligned} c_b^{(1)}(t) = & -\frac{e}{2m} \int_0^\infty d\omega A_0(\omega) \times \left[e^{i\delta_\omega} \langle \psi_b | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{ba} - \omega)t'} \right. \\ & \left. + e^{-i\delta_\omega} \langle \psi_b | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle \int_0^t dt' e^{i(\omega_{ba} + \omega)t'} \right] \end{aligned} \quad (2.23)$$

où $|c_b^{(1)}|^2$ est la probabilité de trouver $\omega = \omega_{ba}$, $\omega = -\omega_{ba}$ ou les deux. Nous voyons apparaître un terme de phase où l'on retrouve dans les termes de phase la fréquence de l'opérateur ω

(fréquence atomique) mais aussi $\omega_{ba} = \omega_b - \omega_a$ (soit une "différence d'énergie") qui peut être négative.

Globalement, il existe deux possibilités : $\omega = \omega_{ba}$ ou $\omega = -\omega_{ba}$. En fonction de la possibilité, un des deux termes "entre crochet" va s'annuler¹.

Absorption La première intégrale sur t' est négligeable, sauf si

$$\omega_{ba} \approx \omega \rightarrow E_b \approx E_a + \hbar\omega \quad (2.24)$$

Émission La seconde intégrale sur t' est négligeable, sauf si

$$\omega_{ba} \approx -\omega \rightarrow E_b \approx E_a - \hbar\omega \quad (2.25)$$

Il s'agit de deux phénomènes stimulés, nous aurons l'occasion d'en reparler. La première condition $\omega = \omega_{ba}$ est la *condition de résonance de Bohr* : il faut que le photon ai juste l'énergie entre les deux états pour que ça puisse se produire. Savoir quel terme "survit" c'est bien, mais il reste à calculer l'intégrale.

Afin de ne pas faire de recopiage inutile, renommons l'élément de matrice

$$M_{ba} \equiv \langle \psi_b | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla | \psi_a \rangle \quad (2.26)$$

Il s'agit en réalité de l'*élément de couplage*. Sous cette notation, le module carre discuté ci-dessus s'écrit

$$|c_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{e}{m} \right)^2 \int_0^\infty d\omega A_0(\omega)^2 |M_{ba}(\omega)|^2 F(t, \omega - \omega_{ba}) \quad (2.27)$$

où A_0 est une amplitude proportionnelle à l'intensité du champ et F est une fonction dépendante du temps t

$$F(t, \tilde{\omega}) \equiv F(t, \omega - \omega_{ba}) = \frac{1 - \cos \tilde{\omega}t}{\tilde{\omega}^2} \quad (2.28)$$

Le résultat de l'intégrale de F est bien connu

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(t, \tilde{\omega}) d\tilde{\omega} = t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi t \quad (2.29)$$

Ci-contre, une représentation de $F(t, \tilde{\omega})$. Il ne s'agit pas d'un delta de DIRAC. Par contre, sous l'approximation du temps long, la largeur du pulse devient suffisamment mince que pour considérer que c'est le cas

$$F(t \rightarrow \infty, \tilde{\omega}) \sim \pi t \delta(\tilde{\omega}) \quad (2.30)$$

Revenons au calcul précédent en utilisant ce résultat pour l'intégration sur tous les $\tilde{\omega}$

$$|c_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{e}{m} \right)^2 A_0^2(\omega_{ba}) |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} F(t, \tilde{\omega}) d\tilde{\omega}}_{\pi t} \quad (2.31)$$

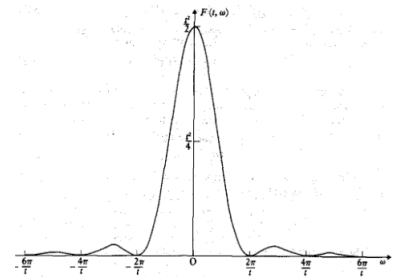


FIGURE 2.1

1. En réalité, en prenant le module carré, il y aura un terme d'interférences. On peut montrer que celui-ci est négligeable, nous ne le prendrons pas en compte

On trouve alors que la probabilité augmente **linéairement** avec t

$$|c_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{\pi}{2} \left[\frac{eA_0(\omega_{ba})}{m} \right]^2 |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 t \quad (2.32)$$

Il s'agit d'une nouvelle condition de résonance nous informant sur le fait que ω doit être proche de ω_{ba} .²

2.3 Absorption et émission stimulées

La probabilité d'**absorption** s'obtient en dérivant temporellement le module carré calculé ci-dessus

$$W_{b \leftarrow a} = \frac{d}{dt} |c_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{\pi}{2} \left[\frac{eA_0(\omega_{ba})}{m} \right]^2 |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 \quad (2.33)$$

En reprenant le lien entre A_0 est I (en début de chapitre, avec le vecteur de POYNTING)

$$W_{b \leftarrow a} = \frac{4\pi^2}{m^2 c} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{I(\omega_{ba})}{\omega_{ba}^2} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 \quad (2.34)$$

Cette probabilité sera non nulle lorsque l'élément matriciel M_{ba} est nul nul. Ceci met en évidence la quantification de la matière par l'atome d'hydrogène. L'interaction lumière-matière sera traitée de façon semi-classique.

Il existe un effet symétrique inverse à celui-ci : $\tilde{W}_{b \leftarrow a} = W_{b \leftarrow a}$. Ce phénomène est l'**émission stimulée** dont la probabilité est donné par

$$\tilde{W}_{a \leftarrow b} = \frac{4\pi^2}{m^2 c} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{I(\omega_{ba})}{\omega_{ba}^2} |\tilde{M}_{ab}(\omega_{ba})|^2 \quad (2.35)$$

En définissant l'élément de matrice

$$\tilde{M}_{ab} = \langle \psi_a | e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla | \psi_b \rangle \quad (2.36)$$

En comparant cet élément matriciel au précédent, c'est sans surprise que l'on retrouve

$$\tilde{M}_{ab} = -M_{ba}^* \Rightarrow \tilde{W}_{a \leftarrow b} = W_{b \leftarrow a} \quad (2.37)$$

La seule différence par rapport au cas précédent se situe donc dans l'élément de matrice. Les populations a et b ne seront pas peuplées de la même façon. Selon BOLTZMANN, la population dépend de l'énergie ($N \propto g_i e^{-E/kT}$). Si l'on tient compte de ce facteur de proportionnalité, il y a plus de chance d'observer une absorption qu'une émission stimulée. Ceci n'est évidemment pas le cas dans des dispositifs comme les *laser* où il y a eu inversion de la population, mais rappelons que cette situation ne décrit pas un équilibre thermodynamique.

2.4 Le photon QED et l'émission spontanée

Nous avons jusqu'ici suivi une approche semi-classique. En passant par la théorie quantique des champs, nous allons essayer d'estimer l'erreur faite (section informative si j'ai bien compris).

2. A vérifier.

2.4.1 Absorption d'un photon à partir d'un état à N photons

En quantifiant le champ électrique, on retrouve un potentiel vecteur ayant exactement la même forme que précédemment

$$\mathbf{A}_1 = \hat{\mathbf{e}} \left[\frac{2N(\omega)\hbar}{V\epsilon_0\omega} \right]^{1/2} \frac{1}{2} \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega)] \quad (2.38)$$

On trouve alors la même expression qu'avant, la QED n'apporte rien ici

$$W_{b \leftarrow a}^{QED} = W_{b \leftarrow a} = \frac{4\pi^2}{m^2 c} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{I(\omega_{ba})}{\omega_{ba}^2} |M_{ba}|^2 \quad (2.39)$$

2.4.2 Création d'un photon

Par de chance cette fois-ci, le potentiel vecteur n'est pas totalement similaire

$$\mathbf{A}_2 = \hat{\mathbf{e}} \left[\frac{2(N(\omega) + 1)\hbar}{V\epsilon_0\omega} \right]^{1/2} \frac{1}{2} \exp[-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta_\omega)] \quad (2.40)$$

La différence, c'est ce $+1$. Il s'agit du photon qui manque à la théorie semi-classique. Dès lors

$$\tilde{W}_{a \leftarrow b}^{QED} = \frac{4\pi^2}{m^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{(N(\omega_{ba}) + 1)\hbar}{V\omega_{ba}} |M_{ba}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba}) \quad (2.41)$$

Rassurons-nous, c'est quasi-négligeable ($N(\omega_{ba}) + 1 \approx N(\omega_{ba})$). On peut alors souvent écrire, en approximation

$$\tilde{W}_{a \leftarrow b}^{QED} \approx \tilde{W}_{a \leftarrow b} = \frac{4\pi^2}{m^2 c} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{I(\omega_{ba})}{\omega_{ba}^2} |\tilde{M}_{ab}|^2 \quad (2.42)$$

Ceci signifie qu'un atome dans un état excité, même dans le vide le plus total, peut émettre un photon grâce à ce $+1$ (en se désexcitant).

En résumé, nous pouvons dire que

$$\begin{cases} \text{semi-classique :} & N(\omega_{ba}) \\ \text{QED :} & N(\omega_{ba}) + 1 \end{cases} \quad (2.43)$$

Reprenons la précédente expression débarrassée du $N(\omega)$, soit juste le terme $+1$ que nous avons manqué dans l'approche semi-classique. Il s'agit de la *probabilité d'émission spontanée*

$$W_{a \leftarrow b}^s = \frac{4\pi^2}{m^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{\hbar}{V\omega_{ba}} |M_{ba}|^2 \delta(\omega - \omega_{ba}) \quad (2.44)$$

Afin d'interpréter ce terme, nous allons faire un petit détour par la *Règle d'Or de Fermi*

$$\rho_b(E) \equiv \text{densité de niveaux} \Rightarrow P_{ba}(t) = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{ba}|^2 \rho_b(E) t$$

$$\text{prob. transition par unité de tps : } W_{b \leftarrow a} = dP_{ba}/dt$$

$$W_{b \leftarrow a} = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{ba}|^2 \rho_b(E)$$

Il s'agit de la probabilité de passage d'un état a vers un état b où le passage se fait d'un état d'énergie discret vers un état continu.

Évaluons la densité d'états pour le photon final. Après un peu de physique du solide (en admettant le concept de cavité de résonance)³

$$dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 dk_x dk_y dk_z = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 k^2 dk d\Omega \quad (2.45)$$

Sachant que $V = L^3$ et $w = kc$, on peut obtenir le nombre de photon compris entre ω et $w + d\omega$ dans un angle solide $d\Omega$

$$\rho_a(\omega)d\omega d\Omega = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2}{c^3} d\omega d\Omega \quad (2.46)$$

En reprenant l'expression de l'émission spontanée W^s et en y insérant la règle d'or de Fermi, on trouve

$$W_{a \leftarrow b}^s(\theta, \phi)d\Omega = \frac{\hbar}{2\pi m^2 c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \omega_{ba} |M_{ba}(\omega_{ba})|^2 d\Omega \quad (2.47)$$

Ceci n'est rien autre que la probabilité d'émission **spontanée** par unité de temps d'un photon de fréquence ω_{ba} dans une direction particulière à l'intérieur d'un angle solide $d\Omega$.

2.5 L'approximation dipolaire électrique

Lorsqu'un atome excité se désexcite par l'émission d'un photon, rien ne dit que celui-ci sera polarisé et de même pour sa direction. Il faut alors intégrer sur tous les angles d'émission tout en sommant sur les deux états de polarisation

$$W_{a \leftarrow b}^s = \frac{\hbar}{2\pi m^2 c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \int d\Omega \sum_{\lambda=1}^2 \omega_{ba} |M_{ba}^\lambda(\omega_{ba})|^2 \quad (2.48)$$

Outre cette dépendance fréquentielle, on retrouve le même élément de matrice couplant a et b . La question est maintenant de savoir ce que vaut cet élément de matrice et pour ça, nous allons faire l'*approximation dipolaire électrique* (E1). Considérons le développement en série

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \frac{1}{2!} (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots \quad (2.49)$$

Si l'on se trouve dans le cas des transitions optiques, $\leq 1 \text{ \AA}$ et $k = 2\pi/\lambda \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Il en vient que $(kr) \ll 1$. On peut approximer l'exponentielle à un dans ce régime la

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \approx 1 \Rightarrow M_{ba} = \hat{\mathbf{e}} \cdot \langle \psi_b | \nabla | \psi_a \rangle \quad (2.50)$$

Il faudra alors juste calculer les éléments de matrice de l'opérateur gradient. Connaissant les deux relations suivantes reliant l'impulsion et la vitesse, on peut ré-écrire cet élément de matrice

$$\left. \begin{array}{l} \mathbf{p} = m\dot{\mathbf{r}} = -i\hbar \nabla \\ \dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, H_0] \end{array} \right\} \Rightarrow M_{ba} = -\frac{m\omega_{ba}}{\hbar} \hat{\mathbf{e}} \cdot \langle \psi_b | \mathbf{r} | \psi_a \rangle \quad (2.51)$$

Cette forme permet de comprendre le nom de l'approximation : on voit apparaître la position moyenne qui, multipliée à la charge, donne le *moment dipolaire*. Sachant que , on peut écrire

$$W_{b \leftarrow a}^{E1} = \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) I(\omega_{ba}) |\hat{\mathbf{e}} \cdot \boldsymbol{\mu}_{ba}|^2 \quad (2.52)$$

3. Ceci est donné pour faire plaisir mais n'est pas matière d'examen

En faisant apparaître $\vec{\mu}$ via le formalisme position, la probabilité $E1$ permet de comprendre le passage de a à b (ou l'inverse) où apparaît le moment dipolaire entre les deux états. On peut alors trouver la radiation isotropique non polarisée pour l'absorption

$$W_{b \leftarrow a}^{E1} = \frac{4\pi^2}{3c\hbar^2} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) I(\omega_{ba}) |\boldsymbol{\mu}_{ba}|^2 \quad (2.53)$$

Et de même pour l'émission spontanée

$$W_{a \leftarrow b}^{E1,s} = \frac{4}{3\hbar c^3} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \omega_{ba}^3 |\boldsymbol{\mu}_{ba}|^2 \quad (2.54)$$

On remarque que plus la différence entre a et b est grande, plus la probabilité de transition est grande : c'est le *comportement suicidaire de l'électron*.

On peut (et en on parlera d'avantage dans la section suivante) faire le lien avec les coefficients d'EINSTEIN. Commentons les transitions ci-contre. Pour que la première flèche existe, il faut que N_a existe, mais également une densité de radiation ρ . Le coefficient B_{ab} n'est autre que le coefficient de proportionnalité donnant une probabilité. Il existe également le phénomène symétrique (seconde flèche) : il faut ici que N_b soit peuplé et qu'il y ai une certaine densité de radiations. La troisième flèche (émission spontanée) peut elle se produire sans radiation à condition que le niveau b soit peuplé.

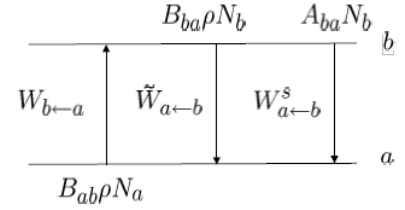


FIGURE 2.2

2.6 Lien avec les coefficients d'Einstein

Écrivons l'équation cinétique du niveau a . La transition $a \rightarrow b$ dépeuple a tandis que la $b \rightarrow a$ le repeuple

$$\frac{dN_a}{dt} = -\frac{dN_b}{dt} = -B_{ab}\rho(\omega_{ba})N_a + B_{ba}\rho(\omega_{ba})N_b + A_{ba}N_b \quad (2.55)$$

A l'équilibre, $\frac{dN_a}{dt} = \frac{dN_b}{dt} = 0$. On peut en tirer un expression de ρ

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{A_{ba}}{B_{ab}(N_a/N_b) - B_{ba}} \quad (2.56)$$

L'équation de BOLTZMANN (en oubliant les facteurs de dégénérescence) permet de déterminer l'évolution du rapport N_a/N_b

$$\frac{N_a}{N_b} = e^{-(E_a - E_b)/kT} = e^{\hbar\omega_{ba}/kT} \quad (2.57)$$

De son côté, PLANCK a proposé un expression pour la densité d'un corps noir

$$\rho(\omega_{ba}) = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{ba}/kT} - 1} \quad (2.58)$$

EINSTEIN avait les précédentes équations sous la main. Il a remarqué - avec en plus l'équation de BOLTZMANN à disposition - que l'égalité entre son ρ et celui trouvé par PLANCK est vérifiée si les conditions suivantes sont respectées

$$\begin{cases} B_{ab} = B_{ba} \\ A_{ba} = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} B_{ba} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} B_{ab} = \frac{W_{b \leftarrow a}}{\rho} \\ A_{ba} = W_{a \leftarrow b}^s \end{cases} \quad (2.59)$$

INTERPRÉTATION MANQUANTE (au pire, cf. *Physique des lasers*).

2.7 Spectre des atomes hydrogéoïdes

Maintenant que nous avons établi la forme de l'élément matriciel, il serait intéressant de comprendre comment celui-ci couple les états $n = 2$ et $n = 3$ par exemple. Pour se faire, reprenons la probabilité de transition d'émission stimulée et spontanée(s)

$$\begin{aligned} W_{b \leftarrow a}^{E1} &= \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) I(w_{ba}) |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_{ba}|^2 \\ W_{a \leftarrow b}^{E1,s}(\theta, \phi) d\Omega &= \frac{1}{2\pi\hbar c^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \omega_{ba}^3 |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_{ba}|^2 d\Omega \end{aligned} \quad (2.60)$$

Exprimons le vecteur polarisation $\hat{\mathbf{e}}$ en composantes sphériques

$$\begin{cases} \epsilon_{+1}^{(1)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{e}_x + i\hat{e}_y) \\ \epsilon_0^{(1)} &= \hat{e}_z \\ \epsilon_{-1}^{(1)} &= +\frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{e}_x - i\hat{e}_y) \end{cases} \quad (2.61)$$

En faisant de même pour le vecteur \vec{r}

$$\begin{cases} r_{+1}^{(1)} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (x + iy) \\ r_0^{(1)} &= z \\ r_{-1}^{(1)} &= +\frac{1}{\sqrt{2}} (x - iy) \end{cases} \quad (2.62)$$

Ceci forme un tenseur sphérique irréductible d'ordre 1 (se transforme comme un vecteur par rotation). A partir de deux tenseur, il est possible d'en tirer un tenseur scalaire. Il faut pour cela faire un produit tensoriel des deux OTI

$$\left[\mathbf{T}^{(k_1)} \times \mathbf{W}^{(k_2)} \right]_Q^{(K)} \equiv \sum_{q_1, q_2} C(k_1 k_2 q_1 q_2; KQ) T_{q_1}^{(k_1)} W_{q_2}^{(k_2)} \quad (2.63)$$

En couplant des tenseurs sphériques irréductibles, il est possible de créer un tenseur irréductible scalaire.

Parenthèse : symboles $3-j$

Pour se faciliter la vie, on introduit les symboles $3-j$. Pour comprendre leur utilité, repartons des coefficients de Clebsch-Gordon

$$C(j_1 j_2 m_1 m_2; JM) = (j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 JM) = (j_1 j_2 m_1 m_2 | JM) = (j_1 m_1 j_2 m_2 | JM) \quad (2.64)$$

Par **définition** des *symboles* $3-j$

$$(j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 JM) \equiv (-1)^{j_1 - j_2 + M} [J]^{1/2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \quad (2.65)$$

L'utilité de ces symboles se trouve dans les propriétés de ceux-ci

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} \quad (2.66)$$

Ceux-ci sont non nuls si

$$\neq 0 \Rightarrow \begin{cases} \delta(j_1, j_2, j_3) \\ m_1 + m_2 + m_3 = 0 \end{cases} \quad (2.67)$$

Ce qui constitue une puissante règle de sélection.

2.7.1 Produit scalaire de 2 OTI

Construisons le produit scalaire entre deux OTI. Pour se faire, évaluons le produit entre deux tenseurs suivant ⁴

$$\left[T^{(k)} \times W^{(k)} \right]_0^{(0)} \equiv \sum_q \begin{pmatrix} k & k & 0 \\ -q & q & 0 \end{pmatrix} T_{-q}^{(k)} W_q^{(k)} = (-1)^k [k]^{-1/2} \sum_q (-1)^q T_{-q}^{(k)} W_q^{(k)} \quad (2.68)$$

On en tire l'expression du produit scalaire tensoriel

$$Q \equiv T^{(k)} \cdot W^{(k)} \equiv \sum_q (-1)^q T_{-q}^{(k)} W_q^{(k)} \quad (2.69)$$

Nous avons comme probabilité de transition

$$W_{b \leftarrow a}^{E1} = \frac{4\pi^2}{c\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) I(w_{ba}) |\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_{ba}|^2 \quad (2.70)$$

Développons le produit scalaire se trouvant dans le module carré

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}_{ba} &= -\epsilon_{-1}^{(1)} \left(r_{+1}^{(1)} \right)_{ba} + \epsilon_0^{(1)} \left(r_0^{(1)} \right)_{ba} - \epsilon_{+1}^{(1)} \left(r_{-1}^{(1)} \right)_{ba} \\ &= +\epsilon_{+1}^{(1)*} \left(r_{+1}^{(1)} \right)_{ba} + \epsilon_0^{(1)*} \left(r_0^{(1)} \right)_{ba} + \epsilon_{-1}^{(1)*} \left(r_{-1}^{(1)} \right)_{ba} \\ &= \sum_q \epsilon_q^{(1)*} I_{n'l'm';nlm}^q \end{aligned} \quad (2.71)$$

Dans l'atome d'hydrogène, a et n ne sont finalement qu'un *set* de nombres quantiques. Continuons en explicitant $I_{n'l'm';nlm}^q$

$$\begin{aligned} I_{n'l'm';nlm}^q &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty dr r^3 R_{n'l'}(r)^* R_{nl}(r) \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}^* Y_{1q} Y_{lm} \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \langle l'm' | C_q^{(1)} | lm \rangle \int_0^\infty dr r^3 R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) \end{aligned} \quad (2.72)$$

où l'on voit apparaître les harmoniques sphériques de l'opérateur. Explicitons cette fois $\langle l'm' | C_q^{(1)} | lm \rangle$

$$\langle l'm' | C_q^{(1)} | lm \rangle = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}^* Y_{1q} Y_{lm} \sin \theta d\theta d\phi = (-1)^{-m'} [l', l]^{1/2} \begin{pmatrix} l' & 1 & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & 1 & l \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \quad (2.73)$$

Grâce à la propriété des coefficients $3-j$ énoncée ci-dessus, on en tire la **forte** règle de sélection suivante :

$$\neq 0 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \delta(l', 1, l) \\ (l' + 1 + l) \text{ pair} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta l = l' - l = \pm 1 \quad (2.74)$$

Le nombre quantique l ne peut varier que d'au maximum **une** unité lors d'une transition. On obtient finalement quelque chose de simple, à géométrie sphérique

$$-m' + q + m = 0 \Rightarrow \begin{cases} m' = m & (\Delta m = 0) & \text{si } q = 0 \\ m' = m \pm 1 & (\Delta m = \pm 1) & \text{si } q = \pm 1 \end{cases} \quad (2.75)$$

4. Je n'ai pas de notes sur ce slide (20), si quelqu'un peut compléter

A l'aide de l'explicitation de $\langle l'm'|C_q^{(1)}|lm\rangle$, on peut ré-écrire $I_{n'l'm';nlm}^q$

$$I_{n'l'm';nlm}^q = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \int_0^\infty dr r^3 R_{n'l'}(r)^* R_{nl}(r) \times \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}^* Y_{1q} Y_{lm} \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.76)$$

2.7.2 Lien de la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$ avec la parité

Nous avons

$$\phi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.77)$$

A l'aide de l'opérateur parité

$$\hat{I}\phi_{nlm}(\mathbf{r}) = \hat{I}R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \equiv \phi_{nlm}(-\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^l R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.78)$$

En en tire que

$$I_{n'l'm';nlm}^q = (-1)^{l'+1+l} I_{n'l'm';nlm}^q \neq 0 \text{ si } (l' + 1 + l) \text{ pair} \quad (2.79)$$

En résumé, l'inversion ne touche que la partie sphérique. Si l est pair la parité sera impaire et paire inversement. On en déduit qu'une **transition E1 ne peut relier que des états de parité différents**. La règle $\Delta l = \pm 1$ est la *règle de LAPORTE*. Le *slide 23* représente les transitions à l'aide de cette règle de sélection tandis que le *slide 24* les classe par parité.

2.8 Force de raie, force d'oscillateur et temps de vie

Le théorème de WIGNER-ECKART est apprécié pour les règles de sommes extraordinaires des $3-j$ mais aussi pour ses règles de sélection.

THÉORÈME : WIGNER-ECKART

$$\langle \alpha j m | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle = (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle \alpha j || \mathbf{T}^{(k)} || \alpha' j' \rangle \quad (2.80)$$

Chaque élément de matrice peut s'écrire comme un élément de matrice réduit multiplié par un $3-j$. Ré-écrivons alors l'élément de matrice qui nous intéresse sous cette forme

$$\langle l m_l | C_q^{(1)} | l' m'_l \rangle = (-1)^{l-m_l} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ -m_l & q & m'_l \end{pmatrix} \langle l || \mathbf{C}^{(1)} || l' \rangle \quad (2.81)$$

L'élément de matrice réduit s'écrit

$$\langle l || \mathbf{C}^{(1)} || l' \rangle = (-1)^l [l, l']^{1/2} \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.82)$$

Énonçons la fabuleuse **règle de somme**

$$\sum_{mm'} |\langle \alpha j m | T_q^{(k)} | \alpha' j' m' \rangle|^2 = |\langle \alpha j || \mathbf{T}^{(k)} || \alpha' j' \rangle|^2 \sum_{mm'} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{2k+1} |\langle \alpha j || \mathbf{T}^{(k)} || \alpha' j' \rangle|^2 \quad (2.83)$$

2.8.1 Force de raie et force d'oscillateur

Appliquons la règle de somme et utilisons une notation plus efficace

$$S(\alpha J, \alpha' J') = \sum_{MM'q} |\langle \alpha J M | \mu_q^{(1)} | \alpha' J' M' \rangle|^2 = |\langle \alpha J || \boldsymbol{\mu}^{(1)} || \alpha' J' \rangle|^2 \quad (2.84)$$

En exprimant S en unité atomique, on peut (si λ est exprimé en Angström) en extraire déduire la valeur sans dimension

$$g_i f_{ik} = \frac{303.7}{\lambda} S(i, k) \quad (2.85)$$

Ce nombre adimensionnel va introduire la force d'oscillateur. En injectant ce résultat on peut faire apparaître le coefficient d'Einstein A fonction de la dégénérescence

$$A_{ki}(s^{-1}) = \frac{6.670 \cdot 10^{15}}{g_k \lambda^2} g_i f_{ik} \quad (2.86)$$

Temps de vie

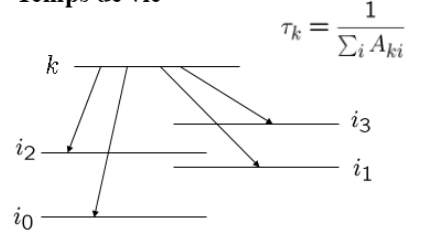


FIGURE 2.3

Il est possible avec celui-ci de déterminer le temps de vie d'un niveau. La probabilité de transition s'exprime alors

$$f_{ka} = \frac{2m\omega_{ka}}{3\hbar} |\mathbf{r}_{ka}|^2 \quad (2.87)$$

Le signe de la fréquence associée à cette transition renseigne s'il s'agit d'une émission ou d'une absorption

$$\omega_{ka} = (E_k - E_a)/\hbar \begin{cases} f_{ka} > 0 & \text{absorption} \\ f_{ka} < 0 & \text{émission} \end{cases} \quad (2.88)$$

2.8.2 Formalise "longueur" et "vitesse"

Commençons par définir une force d'oscillateur à une dimension (par simple facilité) en nous basant directement sur la relation f_{ka} obtenue ci-dessus. Par définition du module carré, on trouve

$$f_{ka}^x = \frac{2m\omega_{ka}}{3\hbar} |x_{ka}|^2 = \frac{2m\omega_{ka}}{3\hbar} \langle a | x | k \rangle \langle k | x | a \rangle \quad (2.89)$$

Il est possible d'écrire $\dot{\vec{r}}$ à comme le commutateur de \vec{r} avec H au $(i\hbar)^{-1}$ près : ceci faisant apparaître \vec{r} , il permettra de passer du formalise *longueur* au formalisme *vitesse*

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, H] \Rightarrow \langle \psi_b | \dot{\mathbf{r}} | \psi_a \rangle = (i\hbar)^{-1} (E_a - E_b) \langle \psi_b | \mathbf{r} | \psi_a \rangle \quad (2.90)$$

Connaissant les relations liant x et p via les transformées de FOURIER

$$x_{ka} = \langle k | x | a \rangle = -\frac{i}{m\omega_{ka}} \langle k | p_x | a \rangle, \quad x_{ak} = \langle a | x | k \rangle = \frac{i}{m\omega_{ka}} \langle a | p_x | k \rangle \quad (2.91)$$

On peut définir l'opérateur (initialement gradient, changé en dipolaire) sous la forme longueur (ci-dessous, à gauche) et sous forme vitesse (ci-dessous, à droite)

$$f_{ka}^l = \frac{2m\omega_{ka}}{3\hbar} |\mathbf{r}_{ka}|^2 \quad ; \quad f_{ka}^v = \frac{2}{3m\hbar\omega_{ka}} |\mathbf{p}_{ka}|^2 \quad (2.92)$$

Une fois ω est au numérateur, et l'autre au dénominateur. Ceci vient simplement du lien entre x et p . Ce qui est intéressant, c'est que les deux approches doivent donner le même résultat : la comparaison des deux donne une bonne information sur la véracité des approximations faites.

2.8.3 Règle de Thomas-Reiche-Kuhn

Reprenons (copié-collé) trois éléments important de la sous-section précédente

$$f_{ka}^x = \frac{2m\omega_{ka}}{3\hbar} |x_{ka}|^2 = \frac{2m\omega_{ka}}{3\hbar} \langle a|x|k \rangle \langle k|x|a \rangle \quad (2.93)$$

$$x_{ka} = \langle k|x|a \rangle = -\frac{i}{m\omega_{ka}} \langle k|p_x|a \rangle, \quad x_{ak} = \langle a|x|k \rangle = \frac{i}{m\omega_{ka}} \langle a|p_x|k \rangle \quad (2.94)$$

En remplaçant les éléments de matrices on peut obtenir l'expression suivante

$$\begin{aligned} f_{ka}^x &= \frac{2i}{3\hbar} \langle a|p_x|k \rangle \langle k|x|a \rangle = -\frac{2i}{3\hbar} \langle a|x|k \rangle \langle k|p_x|a \rangle \\ &= +\frac{i}{3\hbar} [\langle a|p_x|k \rangle \langle k|x|a \rangle - \langle a|x|k \rangle \langle k|p_x|a \rangle] \end{aligned} \quad (2.95)$$

où la troisième égalité vient du remplacement de $\langle a|x|k \rangle$ par $\langle k|p_x|a \rangle$. Les ω ont disparus lors de la transformation. Dans cette dernière égalité, si on somme sur k , on va faire apparaître des relations de fermetures. Dès lors

$$\sum_k |k\rangle \langle k| = I \Rightarrow \sum_k f_{ka}^x = \frac{i}{3\hbar} \langle a|p_x x - x p_x|a \rangle \quad (2.96)$$

Sachant que $[x, p_x] = i\hbar$, la somme des forces oscillateur donne $1/3$. Dans le cas isotrope (généralisé à 3D donc), la somme des forces d'oscillateur doit valoir l'unité (résultat montré avec Wigner-Eckart)

$$\sum_k f_{ka}^x = 1/3 \Rightarrow \sum_k f_{ka} = 1 \quad (2.97)$$

Regardons maintenant ce qui se passe dans un atome d'hydrogène. Pour se faire, il va être utile de travailler avec des grandeurs moyennées.

2.8.4 Forces d'oscillateur moyennées

Nous avons les nombres quantiques n, l et m_l (triplet de nombre quantique) que nous aimerions fair apparaître afin de les interpréter. En valeur moyenne, nous pouvons écrire

$$\bar{f}_{n'l',nl} \equiv \frac{1}{2l+1} \sum_{m'_l, m_l} f_{n'l'm'_l, nlm_l} \quad (2.98)$$

où $\sum_{n'l'} \bar{f}_{n'l',nl} = 1$ (règle de Laporte).

Nous allons considérer que $nl = 1s$ et sommer sur $n'l'$. A partir de cet état, nous allons "aller" vers $2p, 3p, \dots$ et même jusqu'au continu (ce n'est qu'une prolongation). Il va donc y avoir une *contribution du continuum*. Regardons le tableau suivant

		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$\sum_{n=5}^{\infty}$	ϵl
1s	np	—	0.416	0.079	0.029	0.041	0.435
2s	np	—	—	0.435	0.103	0.111	0.351
2p	ns	-0.139	—	0.014	0.003	0.003	0.008
2p	nd	—	—	0.696	0.122	0.109	0.183

TABLE 2.1

Dans la première ligne ($1s$), la colonne $n = 2$ donne la valeur de f pour le passage $1s \rightarrow 2p$. En fin de ligne on a effectué $1s \rightarrow 5p$ (on va que en p car $\Delta l = \pm 1$) jusqu'à l'ionisation. Dans la deuxième ligne ($2s$) on peut aller vers $3p, 4p, \dots$. Le ϵl , c'est la contribution nécessaire pour que la règle de la somme fasse 1 : illustre le continu pour une certaine énergie. A partir de la ligne $2p$ il y a deux canaux : vers le canal s ($3s, 4s, \dots$) mais aussi vers le canal d ($3d, 4d, \dots$) jusqu'à ϵd .

△ Dans $2p$, il ne faut pas oublier de sommer les états "au dessus". On somme sur k mais rien ne dit qu'il faut sommer que sur les supérieurs : il y a donc une flèche vers l'état s .

Ce tableau nous permet de calculer les temps de vie (en ns) de l'atome d'hydrogène

	s	p	d	f
$n = 2$	∞ (E1)	1.6		
$n = 3$	160	5.4	15.6	
$n = 4$	230	12.4	36.5	73

TABLE 2.2

Si l'état $2s$ est excité, son temps de transition sera long car il n'existe aucune transition vers le bas. Une transition double-photonique permet le passage $2s \rightarrow 2s$ mais ce n'est pas pris en compte dans cette approximation.

2.9 Structure fine des raies

Nous avons vu que l'équation de SCHRÖDINGER n'était pas suffisante et qu'il existait une structure fine. En oubliant le *Lamb shift*, l'énergie dépend de n, j et est indépendante de l . Nous **devrons** donc coupler les moments angulaire d'orbite et de spin (la correction sera alors relativiste) $j = l + s$ (cf. chapitre 4).

Pour coupler le moment angulaire (et ainsi tenir compte des effets fins), il est nécessaire de changer d'ECOC

$$|lsjm_j\rangle = \sum_{m_l m_s} \langle lsm_l m_s | jm_j \rangle |lsm_l m_s\rangle \quad (2.99)$$

Ceci à pour conséquence qu'il va falloir "regarder jusqu'à j "

$$\langle lm_l | C_q^{(1)} | l'm_l' \rangle \rightarrow \langle lsjm_j | C_q^{(1)} | l's'j'm_j' \rangle \quad (2.100)$$

où $C^{(1)}$ est une harmonique sphérique réduite indépendante du spin : un $\delta_{ss'}$ apparaît logiquement. En détricotant les *bra* et *kets* pour faire appliquer C dans l'espace dans lequel il agit (espace spatial), on trouve

$$\langle lsj || C^{(1)} || l's'j' \rangle \Rightarrow \delta_{ss'} \left\{ \begin{matrix} l & s & j \\ j' & 1 & l' \end{matrix} \right\} \langle l || C^{(1)} || l' \rangle \quad (2.101)$$

où apparaît un beau $6 - j$ avec six moments angulaires. Ces six moments angulaires impliquent en réalité quatre relations triangulaires

$$\left\{ \begin{matrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} \bullet & \cdot & \cdot \\ \cdot & \bullet & \bullet \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} \cdot & \bullet & \cdot \\ \bullet & \cdot & \bullet \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} \cdot & \cdot & \bullet \\ \bullet & \bullet & \cdot \end{matrix} \right\} \quad (2.102)$$

On en tire

$$\delta(l, s, j), \delta(l, 1, l'), \delta(j', s, l'), \delta(j', 1, j) \quad (2.103)$$

Ce qui est équivalent à

$$\begin{cases} \Delta s = 0 \\ \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ interdite}) \end{cases} \quad (2.104)$$

Un électron ne peut donc pas changer de spin (dans l'hydrogène, c'est différent pour l'hélium). On retrouve la loi de Laporte ainsi qu'une règle "équivalente" sur j .

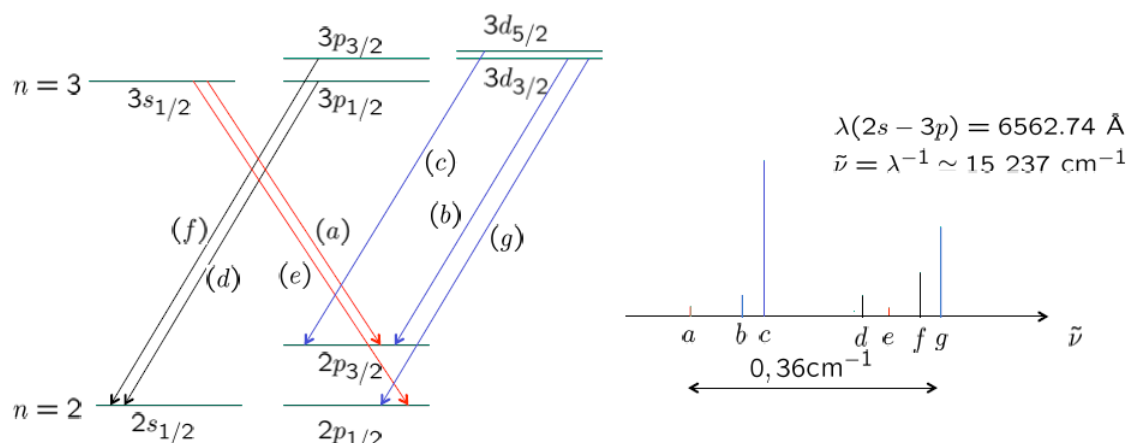


FIGURE 2.4 – Transitions fines. En noir, il y a bien sûr les deux transitions permises $p \rightarrow s$. En rouge on retrouve les transitions $s \rightarrow p$ et en bleu $d \rightarrow 2p$. Remarquons qu'il s'agit bien d'une structure fine, ceci s'étalant sur une fraction de cm^{-1} .

2.10 Règles de sélection E1 généralisées aux systèmes polyélectroniques

Nous allons maintenant voir ce qui va se passer pour les systèmes à plusieurs électrons. Nous allons aborder ce problème dans le cadre des perturbations

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = [H_0 + H'(t)]\Psi \quad (2.105)$$

Regardons le terme non-perturbé. À l'examen on écrit huit fois sur dix n'importe quoi ! On se trompe dans les signes, le Z va n'importe où... Attention donc ! Ici, on somme bien l'énergie cinétique sur plusieurs électrons, on somme l'énergie d'attraction des Z protons et on retrouve l'attraction entre les Z protons et la charge de chaque électron. Il apparaît aussi un "nouveau" terme, celui de la répulsion entre les électrons

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}} \quad (2.106)$$

Pour la perturbation, considérons

$$H'(t) = -\frac{i\hbar e}{m} \sum_{i=1}^N \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \cdot \nabla_i \quad (2.107)$$

On retrouve une forme quasi-similaire pour M_{ba} si ce n'est qu'il faut maintenant sommer sur tous les électrons

$$M_{ba} \equiv \sum_{i=1}^N \langle \psi_b | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla_i | \psi_a \rangle \quad (2.108)$$

où les fonctions sont les fonctions propres *approximées* de H_0 .

Dans l'approximation dipolaire électrique, nous avons alors⁵

$$M_{ba}^{\text{E1}} \equiv \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{e}} \cdot \langle \psi_b | \nabla_i | \psi_a \rangle = -\frac{m\omega_{ba}}{\hbar} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{e}} \cdot \langle \psi_b | \mathbf{r}_i | \psi_a \rangle = \frac{m\omega_{ba}}{\hbar e} \hat{\mathbf{e}} \cdot \langle \psi_b | \boldsymbol{\mu} | \psi_a \rangle \quad (2.109)$$

où $\boldsymbol{\mu} = -e \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$.

Dans les systèmes **mono**électroniques, nous avons trouvé que

$$\langle lsj || \mathbf{C}^{(1)} || l's'j' \rangle \Rightarrow \begin{cases} \Delta s = 0 \\ \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ interdite}) \end{cases} \quad (2.110)$$

Pour les systèmes **poly**électroniques, commençons par ré-écrire V, L, S et P

$$V = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}} \quad (2.111)$$

Le dernier terme est assez méchant : H n'est plus invariant par rapport à z par rotation sauf si tout bouge en même temps. Nous savons que $R_z(\alpha) = e^{i\alpha L_z/\hbar}$. Pour conserver la symétrie, il faut que toutes bougent en même temps $R_z(\alpha) = e^{i\alpha L_z(1)/\hbar} * e^{i\alpha L_z(2)/\hbar} = e^{i\alpha(L_z(1)+L_z(2))/\hbar}$. En composant $L = L_z(1) + L_z(2)$, nous avons créé un opérateur qui, pour n'importe quel angle, laisse H invariant par rotation. La somme des L_z sera ainsi le générateur de rotation.

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \quad ; \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \quad ; \quad \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (2.112)$$

$$\mathbf{P} = (-1)^{\sum_{i=1}^N l_i} = \begin{cases} +1 \text{ (even)} \\ -1 \text{ (odd)} \end{cases} \quad (2.113)$$

On en tire de nouvelles règles de sélection

$$\langle LSJ || \sum_{i=1}^N \mathbf{C}^{(1)}(i) || L'S'J' \rangle \Rightarrow \begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta L = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ interdite}) \\ \Delta J = 0, \pm 1 \quad (0 \leftrightarrow 0 \text{ interdite}) \\ \Delta l = \pm 1 \text{ (chgt de parité)} \end{cases} \quad (2.114)$$

Le problème, c'est que ces "règles triangulaires" ne seront pas toujours utilisable à cause du principe d'exclusion de PAULI.

5. Pas de notes

Considérons un état singlet $S = 0$ (une valeur de m_s) et un état triplet $S = 1$ (trois valeurs de m_s). Les règles de sélections précédemment annoncées nous interdisent de passer de l'état singlet à l'état triplet. "Tout en haut" pour $S = 0$ on retrouve les états $^1s2p, ^1s3p, \dots, ^1s3d, ^1s4d, \dots$. On converge vers l'ionisation et à la fin il ne restera que $1s$.

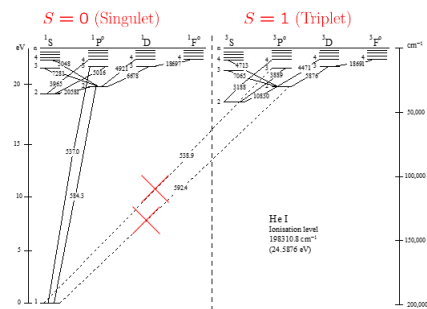


FIGURE 2.5

Considérons le fondamental $1s^2$. Les niveaux convergent vers l'ionisation d'un seul électron via des séries de RYDBERG. La question est : quel électron reste ? Lorsque l'on s'intéresse au triplet, on remarque que $1s^2$ n'existe pas. C'est l'absence de ce niveau qui a mené à la proposition du principe d'exclusion. **Voir notes de cours pour graphique page 39**⁶

2.11 Transitions interdites (E2, M1)

Les transitions sont données via

$$M_{ba} \equiv \sum_{i=1}^N \langle \psi_b | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla_i | \psi_a \rangle \quad (2.115)$$

Dans l'approximation dipolaire électrique (E1), nous avons tronqué le développement $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = 1 + (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \frac{1}{2!}(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})^2 + \dots$ au premier ordre de sorte à pouvoir écrire

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \simeq 1 \quad (\lambda \gg \langle r \rangle) \rightarrow M_{ba}^{E1} \equiv \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{e}} \cdot \langle \psi_b | \nabla_i | \psi_a \rangle \quad (2.116)$$

2.11.1 Effets de retard

Un premier effet auquel on peut s'intéresser est de voir ce que donne le second terme du développement en série (effet de retard)

$$e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \simeq 1 + (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \rightarrow M_{ba} = M_{ba}^{E1} + M_{ba}^r \quad (2.117)$$

Nous avons maintenant

$$M_{ba} = M_{ba}^{E1} + M_{ba}^r \quad \text{où } M_{ba}^r = \sum_{i=1}^N \langle \psi_b | (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) (\hat{\mathbf{e}} \cdot \nabla_i) | \psi_a \rangle \quad (2.118)$$

Afin d'avoir quelque chose d'exploitable, faisons un choix d'axes : $\mathbf{k} = k(\mathbf{1}_z)$ et $\hat{\mathbf{e}} = \mathbf{1}_x$. L'expression devient

$$M_{ba}^r = ik \sum_{i=1}^N \langle \psi_b | z_i \frac{\partial}{\partial x_i} | \psi_a \rangle = i \frac{\omega_{ba}}{c} \sum_{i=1}^N \langle \psi_b | z_i \frac{\partial}{\partial x_i} | \psi_a \rangle \quad (2.119)$$

Développons l'opérateur présent dans l'élément de matrice

$$\sum_{i=1}^N z_i \frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(z_i \frac{\partial}{\partial x_i} - x_i \frac{\partial}{\partial z_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(x_i \frac{\partial}{\partial z_i} + z_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \quad (2.120)$$

Le premier terme peut s'exprimer simplement à partir de L_y

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(z_i \frac{\partial}{\partial x_i} - x_i \frac{\partial}{\partial z_i} \right) = \frac{i}{2\hbar} L_y \quad (2.121)$$

6. Si quelqu'un à des notes, je suis preneur (je sais que tu lis ces lignes, ne fait pas l'égoïste)!!

2.11.2 Équation du mouvement d'Heisenberg

Le second terme est un petit peu plus délicat. Il faut réutiliser la relation $\dot{\vec{r}}_i$, déjà utilisée précédemment

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{1}{i\hbar}[\mathbf{r}_i, H_0] = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \rightarrow \frac{\partial}{\partial z_i} = \frac{m}{\hbar^2}[z_i, H_0] \quad (2.122)$$

Cette relation nous permet de calculer le second terme

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(x_i \frac{\partial}{\partial z_i} + z_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(x_i \frac{\partial}{\partial z_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} z_i \right) \\ &= \frac{m}{2\hbar^2} \sum_{i=1}^N (x_i [z_i, H_0] + [x_i, H_0] z_i) \\ &= \frac{m}{2\hbar^2} \sum_{i=1}^N (x_i z_i H_0 - H_0 x_i z_i) \end{aligned} \quad (2.123)$$

Les deux termes étant développés, on peut ré-écrire M_{ba}^r

$$M_{ba}^r = i \frac{\omega_{ba}}{c} \sum_{i=1}^N \langle \psi_b | z_i \frac{\partial}{\partial x_i} | \psi_a \rangle = M_{ba}^{\text{M1}} + M_{ba}^{\text{E2}} \quad (2.124)$$

où

$$M_{ba}^{\text{M1}} = -\frac{\omega_{ba}}{2\hbar c} \sum_{i=1}^N \langle \psi_b | L_y | \psi_a \rangle, \quad M_{ba}^{\text{E2}} = -\frac{im\omega_{ba}^2}{2\hbar c} \sum_{i=1}^N \langle \psi_b | x_i z_i | \psi_a \rangle \quad (2.125)$$

2.11.3 Transitions magnétiques dipolaires (M1)

La première transition interdite (M1) est donnée par

$$M_{ba}^{\text{M1}} = -\frac{\omega_{ba}}{2\hbar c} \sum_{i=1}^N \langle \psi_b | L_y | \psi_a \rangle \quad (2.126)$$

Il y a génération d'un moment magnétique orbital. Pour être totalement complet, il faut tenir compte d'une partie de spin

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{2m} \mathbf{L} = -\mu_B \left(\frac{\mathbf{L}}{\hbar} \right), \quad \mathbf{L} \rightarrow \mathbf{L} + 2\mathbf{S} \quad (2.127)$$

La transition M1 s'écrit alors

$$M_{ba}^{\text{M1}} = -\frac{\omega_{ba}}{2\hbar c} \sum_{i=1}^N \langle \psi_b | L_y + 2S_y | \psi_a \rangle = -\frac{\omega_{ba}}{2\hbar c} \sum_{i=1}^N \langle \psi_b | J_y + S_y | \psi_a \rangle \quad (2.128)$$

Cette transition possède également ses propres règles de transitions

$$\begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1 & (0 \leftrightarrow 0 \text{ interdite}) \\ \Delta L = \Delta l_i = 0 & (\text{même parité}) \\ \Delta S = 0 \end{cases} \quad (2.129)$$

2.11.4 Transitions électriques quadrupolaires (E2)

Un peu comme l'OM, allons droit au but

$$M_{ba}^{E2} = -\frac{im\omega_{ba}^2}{2\hbar c} \sum_{i=1}^N \langle \psi_b | x_i z_i | \psi_a \rangle \quad (2.130)$$

On peut démontrer les règles de sélections suivantes (*le faire prendrait deux heures*)

$$\begin{cases} \Delta J = 0, \pm 1, \pm 2 & (J + J' \geq 2) \\ \Delta L = 0, \pm 1, \pm 2 & (L + L' \geq 2) \\ \Delta l_i = 0, \pm 2 & (\text{même parité}) \\ \Delta S = 0 \end{cases} \quad (2.131)$$

Le *slide 43* illustre ces transitions tandis que le *slide 44* calcule les ordres de grandeur de ces transitions.

Transitions E1 spin-interdites

Nous avons vu la règle de sélection $\Delta S = 0$: il ne peut pas y avoir de transition entre l'état singulet et l'état triplet. Cependant, si le triplet P est contaminé par le singulet P , ces transitions deviennent possibles !

$$\Psi(1s2p \ ^3P_1^o) = |1s2p \ ^3P_1^o\rangle + \epsilon |1s2p \ ^1P_1^o\rangle \quad (2.132)$$

Dans le cas d'une contamination, cette transition est donc possible⁷.

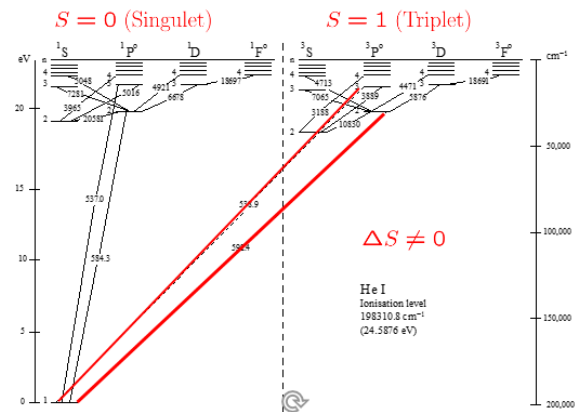


FIGURE 2.6

2.12 Masers, lasers : inversion de population

Cette section ayant été intégralement vue dans le cours *Physique des lasers*, elle ne sera pas détaillée ici.

⁷. Voir notes manuscrites

Chapitre 3

Structures atomiques, de l'hélium aux atomes complexes

3.1 Systèmes héliumnoïdes

3.1.1 Hamiltonien biélectronique

Un système est héliumnoïde lorsqu'il ne possède que deux électrons (H^- , He , Li^+ , Be^{2+} , $\dots U^{90+}$). L'hamiltonien d'un tel système est donné par

À retenir :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^2 \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^2 \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2} \quad (3.1)$$

L'avant dernier terme est la répulsion coulombienne entre les deux électrons et le dernier terme dépend de la masse du noyau, mais également de la position des électrons. Il va se manifester lors de la comparaison des isotopes (déplacement des raies spectrales. Cet effet ne se manifeste que lorsque l'on a plus d'un électron). Pour attaquer l'équation de SCHRÖDINGER $H\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ nous n'en tiendrons pas compte grâce à l'approximation du *noyau de masse infinie*¹

$$M = \infty \Rightarrow \begin{cases} \mu = m \\ (-\frac{\hbar^2}{M}) \nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2} = 0 \end{cases} \quad (3.2)$$

3.1.2 Modèle hydrogénoïde et réalité

Imaginons que l'hamiltonien se limite à la somme des hamiltoniens de chaque particule individuelle

$$H = \overbrace{h(1) + h(2)}^{H^0} \quad (3.3)$$

Sachant que les énergies sont données par $E = -Z^2/2m^2$ et que chaque électron est dans l'état $1s$ qui correspond à $E_1 = -4/2 * 1^2 = -2$ u.a. : spectre de He^+ . En tenant compte du second électron, l'énergie est de -4 u.a. (négatif car il s'agit d'une énergie de liaison). Lorsque l'on arrive à zéro (graphique ci-dessous, à gauche) on forme de l' He^{++} .

1. Mais il faut savoir que ça existe.

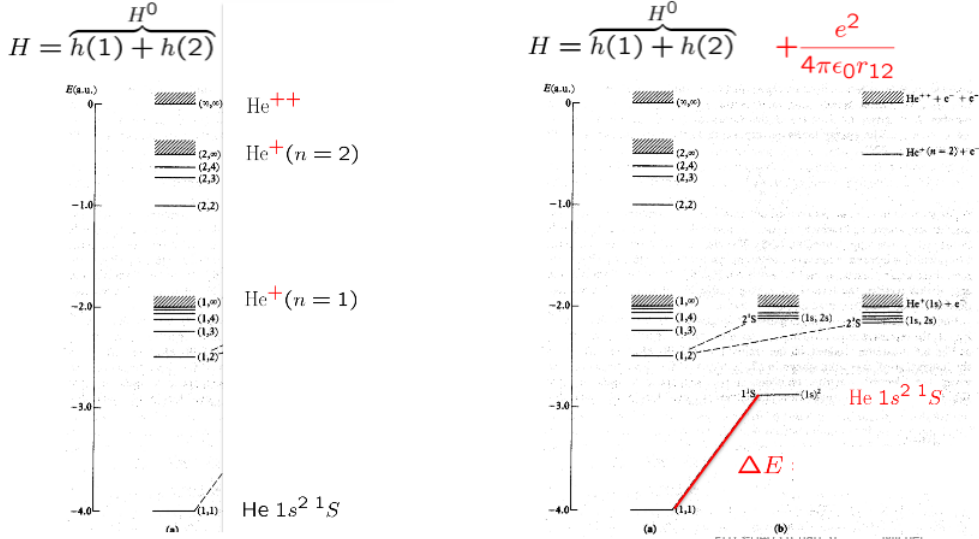
En réalité, nous avons un terme en r_{12} qui vient s'ajouter

$$H = \overbrace{h(1) + h(2)}^{H^0} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (3.4)$$

Ce terme provoque une remontée du niveau fondamental d'une trentaine d'eV

$$\Delta E = -2.9 - (-4) = +1.1 \text{ a.u.} \simeq 30 \text{ eV}$$

Ceci est l'effet de la paire d'électron via r_{12} . Il n'y a pas contre pas de changement de référence pour He^+ . Ceci est visible sur le graphique ci-dessous, à droite.



3.1.3 Écart au potentiel central de Coulomb

Lors de l'étude de l'hydrogène, nous avons vu que l'énergie ne dépendait que de n et pas de l : c'était un "accident" dû au potentiel coulombien (dépendance en $1/r$).

Cependant, dans le spectre de l'hélium, l'état $1s2s$ n'a **pas** la même énergie que $1s2p$ et ce dans l'état singulet **et** triplet ! Il semblerait donc que l'énergie dépende de l : l'interaction va faire que l'on a plus un potentiel coulombien.

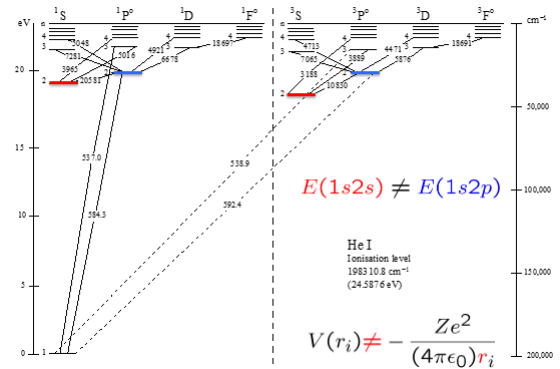


FIGURE 3.1

Lorsqu'un électron se rapproche de noyau ($r = \infty \rightarrow r = 0$), la charge qu'il ressent change à cause de l'effet d'écran : le potentiel n'est plus coulombien (passage de $-1/r \rightarrow -2/r$)

$$H = h'(1) + h'(2) \rightarrow E = \epsilon'_{n_1} + \epsilon'_{n_2} \text{ avec } \epsilon'_n = -(Z - \sigma)^2 / 2n^2 \quad (3.5)$$

3.1.4 Rôle du spin

Considérons l'hamiltonien du système en u.a.², soit celui de deux électrons dans le champ de Z protons

2. A l'examen, c'est quasi toujours faux.

À retenir :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (3.6)$$

En observant la structure de H , on peut voir que l'inversion de r_1 et r_2 ne change rien (ceci n'a rien à voir avec la parité, on a juste changé les indices (indiscernabilité). En définissant l'opérateur de permutation $P_{12} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$, on a retrouvé le commutateur suivant

$$[H, P_{12}] = 0 \Rightarrow P_{12} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.7)$$

En appliquant à nouveau cet opérateur

$$P_{12}^2 \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda^2 \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Rightarrow \lambda = \pm 1 \Rightarrow \psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (3.8)$$

Ceci nous montre que la fonction sera soit symétrique, soit antisymétrique

$$\begin{cases} \lambda = +1 & \text{fct spatiale symétrique} & (\text{para}) \\ \lambda = -1 & \text{fct spatiale anti-symétrique} & (\text{ortho}) \end{cases} \quad (3.9)$$

Ayant à disposition les deux commutateurs $[H, \mathbf{S}^2] = [H, S_z] = 0$, il est possible de définir une base ECOC

À retenir :

$$\text{Base ECOC } \{\mathbf{S}_1^2, \mathbf{S}_2^2, \mathbf{S}^2, S_z\} \Rightarrow \{|S_1 S_2 S M_S\rangle\} \quad (3.10)$$

En effet, en utilisant la relation de fermeture on peut écrire

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} S M_S \right\rangle &= \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \left\langle \alpha \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} S M_S \right\rangle \right. \\ &= \sum_{m_{S1} m_{S2}} \left| S_1^2 = \frac{1}{2}, S_{z1} = m_{S1}, S_2^2 = \frac{1}{2}, S_{z2} = m_{S2} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2} m_{S1} \frac{1}{2} m_{S2} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} S M_S \right\rangle \right. \end{aligned} \quad (3.11)$$

où $M_S = m_{S1} + m_{S2}$.

En couplant deux spin $1/2$, on peut avoir $S = 0, 1$: état singulet (bleu, $M_S = 0$) ou triplet (rouge, $M_S = 0, \pm 1$)

$$\begin{cases} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \textcolor{red}{1} + 1 \right\rangle &= \alpha(1)\alpha(2) \\ \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \textcolor{red}{1} 0 \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \textcolor{red}{1} - 1 \right\rangle &= \beta(1)\beta(2) \\ \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \textcolor{blue}{0} 0 \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \end{cases} \quad (3.12)$$

Le premier triplet ($M_S = 1$) doit forcément être composé de deux spin *up* (car $M_S = \sum m_s$) tandis que le troisième ($M_S = -1$) doit être deux spin *down* pour les mêmes raisons.

Comment interpréter le second et le dernier triplet ? Il s'agit d'un mélange de *up* et *down*. Nous avons cette combinaison linéaire tout simplement à l'aide des coefficients de Clebsh-Gordan dû au changement d'ECOC. Mieux encore : on peut le retrouver à l'aide des opérateurs éleveurs et abaisseurs couplés S_{\pm} . Considérons le premier triplet

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0(+1) \right\rangle = \alpha(1)\alpha(2) \quad (3.13)$$

Appliquons-lui l'opérateur élévateur et abaisseur "totaux"

$$[S_-(1) + S_-(2)]\alpha(1)\alpha(2) = \beta(2)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2) \quad (3.14)$$

On retrouve alors le second triplet

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} 01 \right\rangle = 0 * \alpha(2)\alpha(2) + \frac{1}{\sqrt{2}}\beta(1)\alpha(2) + \frac{1}{\sqrt{2}}\alpha(1)\beta(2) + 0 * \beta(1)\beta(2) \quad (3.15)$$

Il est possible de retrouver le quatrième triplet par orthogonalité dans le sous-espace M_S .

Intéressons-nous maintenant à la représentation matricielle de S_z et \vec{S}^2

$$S_z = \hbar \begin{pmatrix} +1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

Les valeurs propres de \vec{S}^2 (valant $s(s+1)$) sont trois fois 2 et une fois 0. Il n'est pas possible de les distinguer seulement avec cette représentation. Heureusement S_z , via la valeur de m_s va permettre de les identifier. Nous avons ainsi deux opérateurs qui spécifient totalement l'état de spin : la représentation dans la base couplée est orthogonale (ce qui n'est pas le cas dans la base découplée). Le changement d'ECOC diagonalise les opérateurs.

3.1.5 Postulat de symétrisation

Nous avons constaté expérimentalement que l'état $1s^2$ n'existe pas dans l'orthohélium ($S = 1$, triplet). Il a fallu postuler quelque chose afin que cet état s'annule pour que les résultats théoriques collent aux résultats expérimentaux. C'est ainsi que le postulat d'antisymétrisation a été proposé : la fonction d'onde des électrons (fermions) devra être antisymétrique à l'échange. Ceci est vérifié dans le cas singulet

$$\underbrace{1s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2)}_{\text{spatial sym.}} \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]}_{\text{singulet antisym.}} \quad (3.17)$$

Écrivons la même relation pour le cas où $S = 1$

$$\underbrace{1s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2)}_{\text{spatial sym.}} \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]}_{\text{triplet sym.}} = 0 \quad (3.18)$$

Le postulat d'antisymétrie implique que cette fonction d'onde soit nulle car, étant symétrique, elle ne respecte pas le postulat. On peut essayer de rendre la partie spatiale anti-symétrique mais le constat est que celle-ci s'annulera :

$$1s(r_1)1s(r_2) - 1s(r_2)1s(r_1) = 0 \quad (3.19)$$

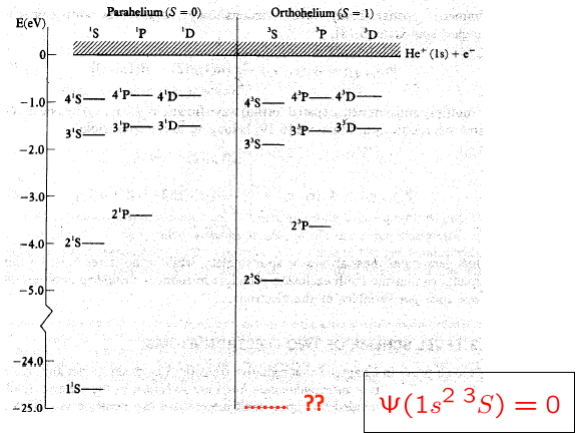


FIGURE 3.2

Ainsi, la fonction d'onde totale d'un système de N électrons (fermions !) doit être antisymétrique par rapport à l'échange

$$P_{12} \Psi(q_1, q_2) \equiv \Psi(q_2, q_1) = -\Psi(q_1, q_2) \quad (3.20)$$

Ceci va imposer un couplage entre les variables d'espace et de spin. Pour les états triplets ($S = 1$) ou *ortho*

$$\Psi(q_1, q_2) = \psi_{-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (3.21)$$

Pour les états singulets ($S = 0$) ou *para*

$$\Psi(q_1, q_2) = \psi_{+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (3.22)$$

Ceci peut s'écrire à l'aide des spin-orbitales

$$\Psi_{LM_L SM_S}(q_1, q_2) = \psi_{LM_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{SM_S}(1, 2) \quad (3.23)$$

On en tire les contraintes de la symétrie d'échange³

- Triplet ($S = 1, M_S = +1, 0, -1$)

$$\Psi_{LM_L SM_S}(q_1, q_2) = \psi_{-LM_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{+1M_S}^{+}(1, 2) \quad (3.24)$$

- Singulet ($S = 0, M_S = 0$)

$$\Psi_{LM_L SM_S}(q_1, q_2) = \psi_{+LM_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{00}^{-}(1, 2) \quad (3.25)$$

Fort de nos nouvelles connaissances, écrivons proprement un *ket* de façon complète

$$|\{nl n' l'\} LM_L SM_S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|nl(1) n' l'(2) LM_L SM_S\rangle - |nl(2) n' l'(1) LM_L SM_S\rangle] \quad (3.26)$$

où le crochet signifie *configuration électronique* (insiste sur le fait que l'on ne sait pas où se trouve (1) et (2)), où le "-" garanti l'antisymétrie et où (par exemple) $nl(1) n' l'(2)$ est un état couplé dans lequel se cache un Clebsch-Gordan. Deux électrons de spin 1/2 se regroupent ainsi dans S de projection M_S : il faut envisager les deux possibilités mais **attention** l'ordre de couplage (spin-orbite ou orbite-spin) est **important**⁴!

Il faut donc envisager deux possibilités

1. $S = 1$ triplet $\Rightarrow \psi_{-LM_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{1M_S}^{+}(1, 2)$
2. $S = 0$ singlet $\Rightarrow \psi_{+LM_L}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{00}^{-}(1, 2)$

Regardons les termes LS découlant d'une configuration $1snl$

$$\begin{aligned} 1snl &\rightarrow \mathbf{L} = \mathbf{0} + \mathbf{1} \rightarrow L = l \\ &\rightarrow \mathbf{S} = \mathbf{1/2} + \mathbf{1/2} \rightarrow S = 1, 0 \end{aligned} \quad \begin{cases} {}^1L \\ {}^3L \end{cases} \quad (3.27)$$

3. Rappelons que dans un système à deux électrons, on peut faire une rotation autour de n'importe quel noyau seulement pour J .

4. On en parle plus tard

EXEMPLE : Voir notes.

$$\begin{aligned}
 1s2s &\rightarrow {}^1S, {}^3S \\
 1s2p &\rightarrow {}^1P^o, {}^3P^o \\
 1s3d &\rightarrow {}^1D, {}^3D \\
 1s4f &\rightarrow {}^1F^o, {}^3F^o
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

3.1.6 Termes et déterminants de Slater

Dans un déterminant de SLATER, on n'écrit pas explicitement la partie spatiale et celle de spin car on construit une spin-orbitale. La partie spatiale et de spin sont alors intriquées

$$|ab| \equiv \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} a(q_1) & b(q_1) \\ a(q_2) & b(q_2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2!}} [a(q_1)b(q_2) - a(q_2)b(q_1)] \tag{3.29}$$

Voyons comment écrire un état singlet

$$\text{Singlet} \Rightarrow \Psi_{LM_L SM_S}(q_1, q_2) = \psi_{LM_L}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{00}^-(1, 2) \tag{3.30}$$

On recherche donc à exprimer $\psi_{00}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{00}^-(1, 2)$ sous la forme d'un déterminant de SLATER

$$\begin{aligned}
 \Psi(1s^2 {}^1S_{0,0}) &= \underbrace{1s(\mathbf{r}_1)1s(\mathbf{r}_2)}_{\text{spatial}} \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]}_{\text{spin}} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{[1s(1)\bar{1}s(2) - 1s(2)\bar{1}s(1)]}_{\text{spin-orbite}} = |1s\bar{1}s|
 \end{aligned} \tag{3.31}$$

où le passage à la deuxième ligne s'effectue via $\alpha \rightarrow 1s, \beta \rightarrow \bar{1}s$.

Nous avons exprimé l'état avec **un** déterminant de SLATER, mais ce n'est pas toujours le cas. Refaisons le même exercice avec $1s2p$ (${}^1P_{0,0}^o$ veut dire *singlet* P , $S=0$, puis M_L, M_S (impair car $(-1)^{\sum \dots}$) : on caractérise bien l'état avec toutes ses valeurs propres). On veut donc écrire $\psi_{10}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{00}^-(1, 2)$:

$$\begin{aligned}
 \Psi(1s2p {}^1P_{0,0}^o) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(\mathbf{r}_1)2p_0(\mathbf{r}_2) + 1s(\mathbf{r}_2)2p_0(\mathbf{r}_1)] \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|1s\bar{2}p_0| - |\bar{1}s2p_0|]
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

Il s'agit donc d'une **combinaison** de déterminants de SLATER, deux pour être précis !

On peut continuer l'exercice avec l'état triplet

$$\text{Triplet} \Rightarrow \Psi_{LM_L SM_S}(q_1, q_2) = \psi_{LM_L}^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{1M_S}^+(1, 2) \tag{3.33}$$

Cette fois, on veut exprimer $\psi_{10}^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_{1-1}^+(1, 2)$. Même exercice

$$\begin{aligned}
 \Psi(1s2p {}^3P_{0,-1}^o) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(\mathbf{r}_1)2p_0(\mathbf{r}_2) - 1s(\mathbf{r}_2)2p_0(\mathbf{r}_1)] \beta(1)\beta(2) \\
 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\bar{1}s(1)\bar{2}p_0(2) - \bar{1}s(2)\bar{2}p_0(1)] = |\bar{1}s\bar{2}p_0|
 \end{aligned} \tag{3.34}$$

Pour avoir $M_M = 0$ et $M_S = -1$, c'est le seul état possible : ils doivent tous être antisymétriques.

3.1.7 Principe de Pauli en action

Aussi bizarre que cela puisse paraître, l'ordre de couplage (spin-orbite ou orbite-spin) a de l'importance (au niveau de la phase). En bref $j_1 + j_2 \neq j_2 + j_1$! On pourrait croire que ce n'est pas grave mais ça l'est pour l'indiscernable des électrons

$$|\overbrace{j_1 j_2}^{\alpha} j m\rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - j} |\overbrace{j_2 j_1}^{\beta} j m\rangle \quad (3.35)$$

En résumé, **attention à l'ordre du couplage des moments angulaires !**

Construisons une fonction **antisymétrique** pour l'échange

$$\begin{aligned} |\{nl n'l'\} LM_L SM_S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} [|nl(1) n'l'(2) LM_L SM_S\rangle - |nl(2) n'l'(1) LM_L SM_S\rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [R_{nl}(r_1) R_{n'l'}(r_2) |l(1) l'(2) LM_L SM_S\rangle - R_{nl}(r_2) R_{n'l'}(r_1) |l(2) l'(1) LM_L SM_S\rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [R_{nl}(r_1) R_{n'l'}(r_2) |l(1) l'(2) LM_L SM_S\rangle \\ &\quad - \underbrace{(-1)^{l+l'-L} (-1)^{1/2+1/2-S}}_{B \text{ ordre couplage}} R_{nl}(r_2) R_{n'l'}(r_1) |l'(1) l(2) LM_L SM_S\rangle] \end{aligned} \quad (3.36)$$

Le principe de PAULI rentre en actions pour les électrons **équivalents** ($nl = n'l'$). Si c'est le cas, on peut mettre $R_{nl}(r_1)$ et $R_{nl}(r_2)$ en évidence. Se faisant, il apparaît un facteur numérique qui peut s'annuler dans certaines situations

$$\begin{aligned} |\{nl^2\} LM_L SM_S\rangle &= R_{nl}(r_1) R_{nl}(r_2) |l(1) l(2) LM_L SM_S\rangle \left[1 - (-1)^{2l-L} (-1)^{1-S} \right] \\ &= R_{nl}(r_1) R_{nl}(r_2) |l(1) l(2) LM_L SM_S\rangle \left[1 + (-1)^{-L-S} \right] \end{aligned} \quad (3.37)$$

On en tire

$$\Psi_{nl^2 LM_L SM_S}(q_1, q_2) \begin{cases} = 0 & \text{si } (L + S) \text{ impair} \\ \neq 0 & \text{si } (L + S) \text{ pair} \end{cases} \quad (3.38)$$

Ceci permet de réaliser ce qu'il se passe lorsque deux électrons sont sur la même couche. Ceci explique notamment pourquoi il manque l'état fondamental dans l'état triplet : on essaye de créer quelque chose d'antistymétrique provoquant une annulation. Cette règle est **importante** car, dans certains cas ($Si(L + S)$ est impair pour des électrons équivalents), les "inégalités triangulaires" ne pourront **pas** être appliquées ! Toutes les configurations proposées par celles-ci pourront être interdites.

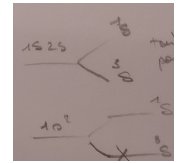


FIGURE 3.3

Considérons le cas d'électrons non-équivalents ($nl \neq n'l'$) : $1sns$. Un électron peut être placé dans deux boîtes ($1s$: un électron dans 2 boîtes et ns : un électron dans 2 autres boîtes)

$$1sns \Rightarrow {}^3S, {}^1S \quad (3.39)$$

Comme nous avons deux électrons cela fait 4 (soit dévaluation de la dégénérescence) : on peut avoir du triplet et du singlet

$$g = \left(\frac{2!}{1!(2-1)!} \right)^2 = 2^2 = 4 (= 3 + 1) \quad (3.40)$$

Ici, on peut utiliser (et il ne faut pas hésiter) les relations triangulaires mais aussi les "sudoku".

Si par contre les électrons sont équivalents ($nl = n'l'$)($1s^2$), l'état 3S est interdit.

$$1s^2 \Rightarrow ^3S, ^1S \quad (3.41)$$

Il faut en effet que $(L + S)$ soit pair. En évaluant la dégénérescence, il n'y a que l'état singulet qui est possible.

$$g = \frac{2!}{2!(2-2)!} = 1 \quad (3.42)$$

On ne peut donc **pas** appliquer ici les relations triangulaires (algèbre vectoriel).

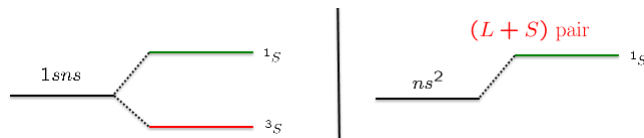


FIGURE 3.4 – A gauche $1sns$ et à droite $1s^2$

On peut compliquer et considérer la différence entre $2p3p$ (électrons non-équivalents) et $2p^2$ (électrons équivalents). Dans le premier cas, six boîtes sont disponibles (dégénérescence de spin)

$$2p3p \Rightarrow ^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S \quad (3.43)$$

Comme nous avons 2 électrons, nous avons 36 cases disponibles.

$$g = \left(\frac{6!}{5!(6-1)!} \right)^2 = 6^2 = 36 \quad (3.44)$$

Ce résultat est cohérent : comme nous avons 5 cases spatiales pour D , une pour S et trois pour P , on trouve $15 + 5 + 9 + 3 + 3 + 1 = 36$.

Dans le cas des électrons équivalents, la vie est moins belle : seules les configurations où $(L + S)$ est pair sont autorisées. Il n'y a donc que 15 emplacements possibles : contrairement d'utiliser la règle du sudoku.

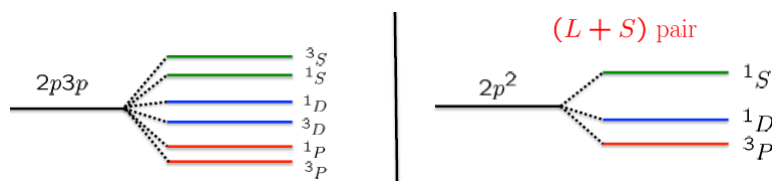


FIGURE 3.5 – A gauche $2p3p$ et à droite $2p^2$

3.1.8 Répulsion de Coulomb et naissance de termes

Considérons l'hamiltonien de notre système, exprimé en unités atomiques

$$H = h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}} \quad (3.45)$$

Celui-ci est clairement indépendant du spin. On peut alors se demander si l'énergie, elle, dépend du spin. La réponse est oui, assez étonnamment.

Pour comprendre comment cette dépendance en énergie est possible, il est nécessaire d'écrire l'interaction de Coulomb sous forme tensorielle. Ceci est possible grâce au développement en polynômes de Legendre et avec l'aide des harmoniques sphériques

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \omega) \quad (3.46)$$

où la signification de $r_{<,>}$ sont des fonctions radiales telles que $r_{>} > r_{<}$. Considérons le théorème d'addition des harmoniques sphériques

$$P_k(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^{+k} \underbrace{Y_{kq}^*(\theta_1, \phi_1)}_{\text{HS elec 1}} \underbrace{Y_{kq}(\theta_2, \phi_2)}_{\text{HS elec 2}} \quad (3.47)$$

où ω est l'angle entre r_1 et r_2 . Cette somme contient bien $2k+1$ composantes ce qui est cohérent car l'harmonique sphérique est un tenseur de rang k à $2k+1$ composante. Compte-tenu de ce théorème, on peut ré-écrire le terme $1/r_{12}$ (qui est, pour rappel, l'hamiltonien propre à l'interaction de Coulomb)

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \frac{4\pi}{[k]} \underbrace{\sum_{q=-k}^{+k} Y_{kq}^*(\theta_1, \phi_1) Y_{kq}(\theta_2, \phi_2)}_{\text{P.scal de 2 OTI}} \quad (3.48)$$

Considérons les harmoniques sphériques renormalisées

$$C_q^{(k)}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta, \phi) \quad (3.49)$$

On peut ré-écrire la précédente expression

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sum_{q=-k}^{+k} (-1)^q C_{-q}^{(k)}(\theta_1, \phi_1) C_q^{(k)}(\theta_2, \phi_2) \quad (3.50)$$

où $(-1)^q$ est la signature de Y^* . En utilisant l'expression du produit scalaire tensoriel que nous avons dérivée précédemment

$$\mathcal{Q} \equiv T^{(k)} \cdot W^{(k)} \equiv \sum_q (-1)^q T_{-q}^{(k)} W_q^{(k)} = (-1)^k [k]^{1/2} \left[T^{(k)} \times W^{(k)} \right]_0^{(0)} \quad (3.51)$$

Notre expression de $1/r_{12}$ devient finalement

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} C^{(k)}(\theta_1, \phi_1) \cdot C^{(k)}(\theta_2, \phi_2) \quad (3.52)$$

Il s'agit d'un produit scalaire de deux tenseurs. C'est préférable car r_{12} ne doit être dépendant que des coordonnées relatives.

Il s'agit d'un simple produit scalaire qui se trouve malheureusement dans une somme infinie.

Afin de comprendre la dépendance en spin de l'énergie, il convient d'évaluer cette dernière

$$\begin{aligned}
& \overbrace{\langle (n_a l_a)_1 (n_b l_b)_2 LM_L SM_S |}^{2 \text{ elec.}} \frac{1}{r_{12}} | (n_c l_c)_1 (n_d l_d)_2 LM_L SM_S \rangle \\
&= \underbrace{\sum_k R^k(ab, cd)}_{\text{somme } \infty \text{ int. rad.}} \times \langle (l_a)_1 (l_b)_2 LM_L | \underbrace{C^{(k)}(\theta_1, \phi_1)}_{\text{elec. 1}} \cdot \underbrace{C^{(k)}(\theta_2, \phi_2)}_{\text{elec. 2}} | (l_c)_1 (l_d)_2 LM_L \rangle \underbrace{\langle SM_S | SM_S \rangle}_{1 \text{ (indep. spin)}}
\end{aligned} \tag{3.53}$$

Essayons de comprendre cette expression. Nous avons ici exprimé une base en fonction d'une autre $|j_1 j_2 j\rangle = \sum C.G. |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$. Le couplage est représenté par la partie spatiale $((l_c)_1 (l_d)_2)$.

Nos fonctions d'ondes sont définies par

$$(nlm_l) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi) = \frac{1}{r}P_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi) \tag{3.54}$$

On va pouvoir s'en sortir en définissant l'**intégrale radiale de Slater** "généralisée"

$$R^k(ij, rt) \equiv \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} P_{n_i l_i}^*(r_1) P_{n_j l_j}^*(r_2) P_{n_r l_r}(r_1) P_{n_t l_t}(r_2) dr_1 dr_2 \tag{3.55}$$

A l'aide du formulaire pour l'élément matriciel d'un produit scalaire, on peut écrire (3.53) comme

$$\sum_k (-1)^{l_c + l_b + L} \left\{ \begin{matrix} l_a & l_b & L \\ l_d & l_c & k \end{matrix} \right\} \overbrace{\langle l_a || C^{(k)} || l_c \rangle}^{\text{elec. 1}} \overbrace{\langle l_b || C^{(k)} || l_d \rangle}^{\text{elec. 2}} R^k(ab, cd) \tag{3.56}$$

où le $6-j$ est nul si une des relations triangulaire n'est pas satisfaite. Dans cette expression, on voit apparaître les réduits indépendants du nombre magnétique et les $6-j$ impliquant quatre relations triangulaires reliant six moments cinétiques et une partie radiale. Nous avons ici réussi à factoriser chacun des termes multiplié par une partie radiale et une partie angulaire. Le souci, c'est que nous avons toujours une somme infinie.

Deux électrons équivalents : élément diagonal

Considérons le cas particulier de deux électrons équivalent à gauche et à droite

$$n_a l_a = n_b l_b = n_c l_c = n_d l_d = nl \tag{3.57}$$

Nous regardons seulement l'élément diagonal (ac ou bd est identique). On s'intéresse à la valeur de l'énergie dans le cas d'un calcul perturbatif. Avec $(L + S)$ pair, nous avons

$$\Psi_{nl nl LM_L SM_S}(q_1, q_2) = R_{nl}(r_1) R_{nl}(r_2) \Psi_{l_1 l_2 L SM_L M_S} \tag{3.58}$$

$$\langle \Psi_{nl nl LM_L SM_S}(q_1, q_2) | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_{nl nl LM_L SM_S}(q_1, q_2) \rangle = \sum_k F^k(nl, nl) (-1)^L \left\{ \begin{matrix} l & l & L \\ l & l & k \end{matrix} \right\} \langle l || C^{(k)} || l \rangle^2 \tag{3.59}$$

où l'on retrouve le carré de l'élément matriciel réduit ainsi qu'un $6-j$ où (à un électron)

$$\langle l || C^{(k)} || l' \rangle = (-1)^l [l, l']^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.60}$$

$$\Rightarrow \langle l || C^{(k)} || l \rangle = 0 \quad \text{si } k \text{ impair}$$

où le $6-j$ est très sélectif (élément matriciel venant du chapitre 2). avec $k = 0, 2, 4, \dots, 2l$.

Faisons un petit détour afin de mieux comprendre le cadre ci-dessus. Nous avons trois intégrales particulières (on y reviendra, mais comme ça tu sais déjà hehe)

1. L'intégrale d'échange

$$R^k(i, j, r, t) = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty \frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} dr_2 P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_r(r_1) P_t(r_2) \quad (3.61)$$

où les électrons peuvent être différents à gauche et à droite

2. Cas particule $r = i, j = t$
— L'intégrale directe

$$F^k(i, j) \equiv R^k(ij, ij) \Rightarrow \iint dr_i dr_j |P_i(r_1)|^2 |P_j(r_2)|^2 \frac{r_{>}^k}{r_{<}^{k+1}} \quad (3.62)$$

- L'intégrale d'échange

$$\zeta^k(ij) = R^k(ij, ji) \quad (3.63)$$

où on ne peut **plus** dire que $i \rightarrow 1, j \rightarrow 2$.

3. Cas où on ne peut plus faire la différence entre échange et directe

$$F^k(i, i) = R^k(ii, ii) = \zeta^k(i, i) \quad (3.64)$$

Deux électrons équivalents : configuration fondamentale $1s^2$

On se place dans la configuration suivante

$$n_a l_a = n_b l_b = n_c l_c = n_d l_d = 1s \quad (3.65)$$

Comme $(L + S)$ doit être pair, deux électrons $1s$ ne peuvent donner lieu qu'à un singulet 1S :

$$\Psi_{1s1s\ ^1S_{0,0}}(q_1, q_2) = R_{1s}(r_1) R_{1s}(r_2) \Psi_{s_1 s_2\ ^1S_{0,0}} \quad (3.66)$$

En évaluant l'énergie moyenne, on trouve

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{1s^2\ ^1S_{0,0}}(q_1, q_2) | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_{1s^2\ ^1S_{0,0}}(q_1, q_2) \rangle &= \sum_k F^k(nl, nl) (-1)^L \left\{ \begin{matrix} l & l & L \\ l & l & k \end{matrix} \right\} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle^2 \\ &= \sum_k F^k(1s, 1s) (-1)^0 \left\{ \begin{matrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k \end{matrix} \right\} \langle 0 \| C^{(k)} \| 0 \rangle^2 \\ &= \textcolor{red}{F^0(1s, 1s)} \end{aligned} \quad (3.67)$$

où $\langle 0 \| C^{(0)} \| 0 \rangle = 1$ et où $nl = 1s$, les l sont tous nuls dans le 6-j.

Ceci est le résultat simple pour deux électrons en $1s$. Ceci va faire "remonter" l'énergie de façon terrible (1.1 u.a. d'énergie, simplement dû à la répulsion entre les deux lorsqu'ils sont dans le même état)(nous étions à -4 u.a. et on va remonter à -2.9 u.a.). On se rapproche du cas *réalité* abordé en début de chapitre.

Intégrales radiales de Slater

Reprenons (plus formellement) les trois intégrales radiales

1. Intégrale radiale de Slater **généralisée**

$$R^k(ab, cd) = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 R_{n_a l_a}(r_1) R_{n_b l_b}(r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} R_{n_c l_c}(r_1) R_{n_d l_d}(r_2) \quad (3.68)$$

2. Intégrale radiale de Slater *directe* (tout est dans chaque terme)

$$F^k(ab) = R^k(ab, ab) = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 R_{n_a l_a}^2(r_1) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} R_{n_b l_b}^2(r_2) \quad (3.69)$$

3. Intégrale radiale de Slater d'**échange** (les deux électrons se retrouvent dans l'intégrale)

$$G^k(ab) = R^k(ab, ba) = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 R_{n_a l_a}(r_1) R_{n_b l_b}(r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} R_{n_b l_b}(r_1) R_{n_a l_a}(r_2) \quad (3.70)$$

Exemple : configuration *sl*

Nous allons ici déterminer l'énergie d'interaction d'une paire d'électrons non équivalents. Une configuration *sl* signifie qu'un électron est *s* et l'autre de symétrie $l \neq 0$: ceux-ci diffèrent déjà par leurs orbitales.

Considérons une fonction d'onde et asymétrisons-là

$$\begin{aligned} \Psi_{nl n' l' S M_S L M_L} &= |\{nl n' l'\} S M_S L M_L\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\langle (nl)_1 (n' l')_2 S M_S L M_L\rangle - \langle (nl)_2 (n' l')_1 S M_S L M_L\rangle] \end{aligned} \quad (3.71)$$

En calculant l'énergie moyenne

$$\begin{aligned} \langle \{nl n' l'\} S M_S L M_L | 1/r_{12} | \{nl n' l'\} S M_S L M_L \rangle &= \langle (nl)_1 (n' l')_2 S M_S L M_L | 1/r_{12} | (nl)_1 (n' l')_2 S M_S L M_L \rangle \\ &\quad - \langle (nl)_1 (n' l')_2 S M_S L M_L | 1/r_{12} | (nl)_2 (n' l')_1 S M_S L M_L \rangle \end{aligned} \quad (3.72)$$

La première égalité est l'explicitation du premier élément matriciel (intégrale directe) et la seconde les termes d'interférences⁵ (intégrale d'échange)

En explicitant, on peut obtenir deux éléments matriciel qui se ressemblent si ce n'est que l'une fait intervenir F^k et l'autre G^k qui sont différentes (car concernent deux électrons différents)

$$\begin{aligned} (3.72) &= (-1)^{l+l'+L} \sum_k \mathbf{F}^k(nl, n'l') \begin{Bmatrix} l & l' & L \\ l' & l & k \end{Bmatrix} \langle l \| C^{(k)} \| l \rangle \langle l' \| C^{(k)} \| l' \rangle \\ &\quad + (-1)^{l+l'+S} \sum_k \mathbf{G}^k(nl, n'l') \begin{Bmatrix} l & l' & L \\ l & l' & k \end{Bmatrix} \langle l \| C^{(k)} \| l' \rangle \langle l' \| C^{(k)} \| l \rangle \end{aligned} \quad (3.73)$$

Pour éclaircir ça, il va falloir prendre un exemple. Mais ce qu'il est **important de remarquer** c'est que le **spin** est **apparu** alors que l'opérateur en était indépendant !

5. Nous avons quatre termes mais comme $1/r_{21} = 1/r_{12}$, on peut les regrouper.

Considérons donc un exemple

$$\langle \{nsn'l\} SM_S LM_L | 1/r_{12} | \{nsn'l\} SM_S LM_L \rangle \Rightarrow L = l \quad (3.74)$$

Nous pouvons maintenant expliciter

$$\begin{aligned} (3.73) \quad & (-1)^{0+l+l} \sum_k \mathbf{F}^k(\mathbf{ns}, \mathbf{n'l}) \left\{ \begin{matrix} 0 & l & l \\ l & 0 & k \end{matrix} \right\} \langle 0 || C^{(k)} || 0 \rangle \langle l || C^{(k)} || l \rangle \\ & (-1)^{0+l+S} \sum_k \mathbf{G}^k(\mathbf{ns}, \mathbf{n'l}) \left\{ \begin{matrix} 0 & l & l \\ 0 & l & k \end{matrix} \right\} \langle 0 || C^{(k)} || l \rangle \langle l || C^{(k)} || l \rangle \\ & = \mathbf{F}^0(\mathbf{ns}, \mathbf{n'l}) + (-1)^S \frac{1}{2l+1} \mathbf{G}^l(\mathbf{ns}, \mathbf{n'l}) \end{aligned} \quad (3.75)$$

où nous avons expliciter lors de la dernière égalité les éléments réduits, connus par Wigner-Eckart.

Alors que l'hamiltonien qui n'agissait pas sur les variables de spin, on voit apparaître un $(-1)^S$. Il vient du G^k en bleu qui lui même vient des opérations faites dans (3.72) (permutations faites avec S). L'énergie dépend donc du *spin* et le plus beau c'est qu'il n'a même pas été nécessaire de calculer un déterminant de SLATER, le calcul de l'énergie moyenne a suffit.

Le calcul de la différence entre l'état triplet et singlet donne le volume de l'intégrale d'échange. Calculons cette différence

$$E_{av}(s-l) = \frac{\overbrace{\sum_{LS} (2L+1)(2S+1) E_{LS}}^{\text{somme sur tous les termes}}}{\sum_{LS} (2L+1)(2S+1)} = \frac{E_{1L} + 3E_{3L}}{4} \quad (3.76)$$

La dernière égalité se justifie par le fait le triplet est trois fois plus dégénéré que le singlet. Avec le résultat de l'énergie moyenne obtenue, on trouve

$$\begin{aligned} (3.76) \quad & = \frac{1}{4} \left[\mathbf{F}^0(\mathbf{ns}, \mathbf{n'l}) + \frac{1}{2l+1} \mathbf{G}^l(\mathbf{ns}, \mathbf{n'l}) \right] + \frac{3}{4} \left[\mathbf{F}^0(\mathbf{ns}, \mathbf{n'l}) - \frac{1}{2l+1} \mathbf{G}^l(\mathbf{ns}, \mathbf{n'l}) \right] \\ & = \mathbf{F}^0(\mathbf{ns}, \mathbf{n'l}) - \frac{1}{2(2l+1)} \mathbf{G}^l(\mathbf{ns}, \mathbf{n'l}) \end{aligned} \quad (3.77)$$

où F^0 est une intégrale qui ne fait pas la différence entre singlet et triplet mais G^l bien. Le *slide 38* donne un exemple en configuration *sd*.

3.1.9 Raies spectrales singulet et triplet

En observant les raies spectrales singulet et triplet, on voit des *O II* : il s'agit des transitions *M2* et *E2* à *a priori* interdites mais que l'on voit tout de même (pas le temps d'expliquer ça malheureusement).

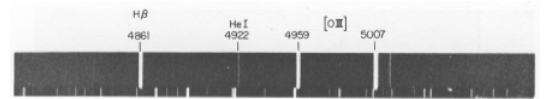


FIGURE 3.6

3.1.10 États doublement excités au-dessus de la limite d'ionisation

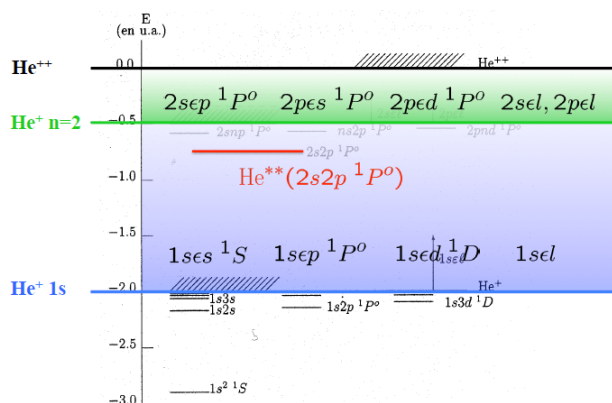


FIGURE 3.7

Sur le spectre ci-contre⁶, on s'intéresse à la partie de droite (celle de gauche ne comportant pas le fameux terme en $1/r_{12}$). Le cadre, c'est là où commence l'histoire de l' He^+ . (lorsqu'un électron est passé "dans le continu").

Ce qui est intéressant de constater est que l'état de double excitation est **en dessous** de l'ionisation totale mais au **dessus** de l'ionisation He^+ .

3.1.11 Résonances de Madden and Colding (1963)

Le *slide 45* illustre la première fois que l'on a réussi à observer l'état doublement excité. Il fallait pour ça exciter l'He fondamental $1s^2$ et aller au delà de la limite d'ionisation. En bas, on peut voir les raies qui convergent vers l'ionisation (dans les différents états de l'He) et un signal continu.

Ce qui est à retenir, c'est l'interaction entre un état doublement excité (rouge) qui est discret (He où deux électrons se sont excités) et un continuum (bleu). On dira que l'on a *du rouge dans un bain de bleu*

$$\text{He}^{**}(2snp\ ^1P^o) \leftrightarrow 1s\epsilon p\ ^1P^o \quad (3.78)$$

Pour le comprendre, intéressons-nous à cette double excitation

$$h\nu + \text{He}(1s^2\ ^1S) \rightarrow \text{He}^{**}(2lnl'\ ^1P^o) \rightarrow \text{He}^+ + e^- \quad (3.79)$$

Cette réaction décrit tout d'abord la formation de He^{**} mais ensuite une *autoionisation* par émission d'un électron d'AUGER.

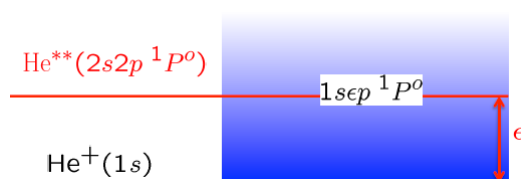


FIGURE 3.8 – Vers la droite *autoionisation* et vers la gauche *capture*

Nous aurons alors un état $2s2p$ baignant dans un bain bleu continu : cet état va être couplé au continu. Cependant, il ne va pas "rester" mais il va s'ioniser afin de libérer un électron. Cette transition d'un état discret vers un continuum est décrit par la *Fermi Golden Rule* via

$$\mathcal{W} = \frac{2}{\hbar} |\langle \phi_f | H'(t) | \phi_0 \rangle|^2 \rho(E_f) \quad (3.80)$$

qui décrit un profil de FANO. Le *slide 48* décrit les fonctions d'onde du continu sur lesquelles je ne sais pas grand chose à part ce slide.

6. Peu de notes sur cette partie.

3.1.12 Structures fines : règle de Landé

La structure fine résultat du couplage spin-orbite, rappelons son hamiltonien

$$H^{\text{SO}} = \sum_i \xi(r_i) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i \quad \text{où} \quad \xi(r_i) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{dV(r_i)}{dr_i} \quad (3.81)$$

Dans l'atome d'hydrogène, les nombres quantiques l et s n'étaient pas suffisant et il avait fallu les coupler pour former j . Ici, on va faire de même mais avec J à la place de j

$$[H, \mathbf{J}^2] = [H, J_z] = 0 \Rightarrow \begin{cases} J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| \\ M_J = +J, +J - 1, \dots, -J \end{cases} \quad (3.82)$$

3.1.13 Résolution de l'équation de Schrödinger

Cette partie ne sera pas reprise dans le présent document (elle est principalement technique).

3.2 Systèmes complexes et tableau périodique

Prochain cours :D