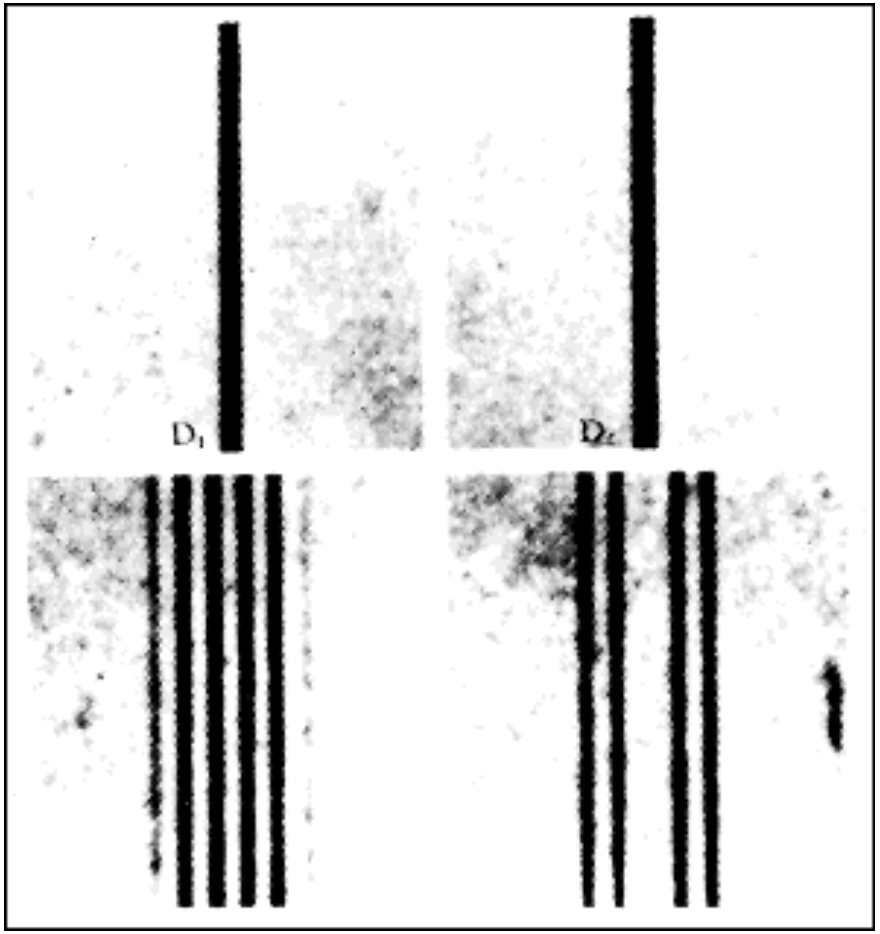
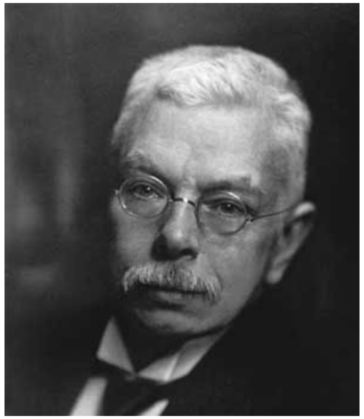
Le spin

L’effet Zeeman anormal

Michael Faraday
(1791 - 1867)





Pieter Zeeman
(1865 - 1943)

1896 : en présence d’un champ magnétique, les raies spectrales peuvent se séparer un nombre **pair** de raies !

Le spin 1/2

Deux taches sur l'écran $\Rightarrow$ deux états du moment cinétique suivant Oz

$$2j+1=2 \qquad \text{donc} \qquad \boxed{j=\frac{1}{2}}$$

Ce moment ne peut s'interpréter comme la transposition quantique d'un moment cinétique orbital classique.

Opérateur de spin : $\hat{\vec{S}} = \left(\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z\right)$

Les deux états sont états propres de $\hat{\vec{S}}^2$ (v.p. $\frac{3}{4}\hbar^2$) et de $\hat{S}_z$(v.p. $\pm\frac{\hbar}{2}$)

Le nouvel espace exploré par la particule est : $\left(x, y, z, s\right)$

On note préférentiellement : $\begin{pmatrix}\psi_+(x,y,z)\\ \psi_-(x,y,z)\end{pmatrix} = \psi_+(x,y,z)\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} + \psi_-(x,y,z)\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$

orbitale spineur

$$\boxed{\hat{S}^2 = \frac{3\hbar^2}{4}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}} \qquad \boxed{\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}}$$

Les matrices de Pauli

On cherche les deux opérateurs restant tels que :

$$\left[\hat{S}_x,\hat{S}_y\right]=i\hbar\,\hat{S}_z \qquad \left[\hat{S}_y,\hat{S}_z\right]=i\hbar\,\hat{S}_x \qquad \left[\hat{S}_z,\hat{S}_x\right]=i\hbar\,\hat{S}_y$$

Wolfgang Pauli
(1900 - 1958)

A-dimensionnement du problème :

$$\hat{S}_x=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_1 \qquad \hat{S}_y=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_2 \qquad \hat{S}_z=\frac{\hbar}{2}\hat{\sigma}_3$$

donc $\left[\hat{\sigma}_1,\hat{\sigma}_2\right]=2i\,\hat{\sigma}_3$ $\quad\left[\hat{\sigma}_2,\hat{\sigma}_3\right]=2i\,\hat{\sigma}_1$ $\quad\left[\hat{\sigma}_3,\hat{\sigma}_1\right]=2i\,\hat{\sigma}_2$

Matrices de Pauli

$$\boxed{\hat{\sigma}_1=\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}} \qquad \boxed{\hat{\sigma}_2=\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}} \qquad \boxed{\hat{\sigma}_3=\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}}$$

Représentation à deux dimensions du groupe des rotations SO(3)

Vecteurs propres de $\hat{\sigma}_1$: $|x+\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|z+\rangle+|z-\rangle\right)$ $\qquad |x-\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|z+\rangle-|z-\rangle\right)$

Vecteurs propres de $\hat{\sigma}_2$: $|y+\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|z+\rangle+i|z-\rangle\right)$ $\qquad |y-\rangle=\frac{1}{\sqrt{2}}\left(|z+\rangle-i|z-\rangle\right)$

La mesure du spin

Opérateur spin dans une direction quelconque : $\vec{a} = (a_x, a_y, a_z)$

$$\hat{S}_{\vec{a}} = a_x \hat{S}_x + a_y \hat{S}_y + a_z \hat{S}_z$$

$$\boxed{\hat{S}_{\vec{a}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} a_z & a_x - i a_y \\ a_x + i a_y & -a_z \end{pmatrix}}$$

$$\vec{a} = (\sin\theta\cos\varphi, \sin\theta\sin\varphi, \cos\theta) \qquad \hat{S}_{\vec{a}} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta\, e^{-i\varphi} \\ \sin\theta\, e^{i\varphi} & -\cos\theta \end{pmatrix}$$

Vecteurs propres

$$\boxed{\begin{aligned} |a+\rangle &= \left(\cos\frac{\theta}{2}, \sin\frac{\theta}{2} e^{i\varphi}\right) \\ |a-\rangle &= \left(-\sin\frac{\theta}{2} e^{i\varphi}, \cos\frac{\theta}{2}\right) \end{aligned}}$$

Si on est dans un état $|\alpha\rangle$, la probabilité de mesurer $S_{\vec{a}} = \pm\frac{\hbar}{2}$ est : $\boxed{\left|\langle a\pm|\alpha\rangle\right|^2}$

Exemple : probabilité de mesurer $S_x = +\hbar/2$: $\boxed{P = \frac{1}{2}\left|\alpha_1 + \alpha_2\right|^2}$

Le moment magnétique de spin

Au moment cinétique intrinsèque est également associé un moment magnétique **intrinsèque**, proportionnel au spin :

$$\boxed{\vec{M}_s = \gamma\,\vec{S} = g\,\frac{q}{2m}\,\vec{S}}$$

g est appelé facteur de Landé : $g \approx 2$ (g=2 dans la théorie de Dirac)

Pour l'électron : $$\left|\vec{M}_s\right| = \gamma\left|\vec{S}\right| = 2\,\frac{e}{2m_e}\,\frac{\hbar}{2} = \boxed{\frac{e\hbar}{2m_e} = \mu_B}$$ Magnéton de Bohr

$$\mu_B = 5{,}79\times10^{-5}\ \mathrm{eV/T}$$

Pour le proton : $$\left|\vec{M}_s\right| = \gamma\left|\vec{S}\right| = 2\,\frac{e}{2m_p}\,\frac{\hbar}{2} = \boxed{\frac{e\hbar}{2m_p} = \mu_N}$$ Magnéton nucléaire

$$\mu_N = 3{,}15\times10^{-8}\ \mathrm{eV/T}$$

Générateurs infinitésimaux et représentations

$$\psi_T(\vec{x}_1,\cdots,\vec{x}_N,t)=\boxed{\left(\hat{I}-\frac{i\varepsilon_x}{\hbar}\underbrace{\left(\hat{p}_{x_1}+\cdots+\hat{p}_{x_N}\right)}_{\hat{P}_x}\right)\psi}$$

$$\psi_R(x,y,z,t)=\left(\hat{I}-\frac{i\varepsilon}{\hbar}\overbrace{\left(\hat{x}\,\hat{p}_y-\hat{y}\,\hat{p}_x\right)}^{\hat{L}_z}\right)\psi$$

Transformation quelconque : $\boxed{U=e^{i\sum_j \varepsilon_j G_j}}$

Le moment cinétique quantique en résumé

- L'invariance par rotation du système impose en physique classique la conservation du moment cinétique.
- En mécanique quantique, ce moment définit trois opérateurs qui obéissent à des règles de commutation. On peut définir un ECOC (pour l'étude de cette invariance) avec L^2 et L_z.
- Les valeurs propres de L^2 sont du type $j(j+1)\,\hbar^2$, où j est un entier ou un demi-entier. Les valeurs propres de L_z pour une valeur de j donnée vont de $-j\,\hbar$ à $+j\,\hbar$.
- Dans le cas d'un moment cinétique orbital, j est forcément un entier. Les vecteurs propres correspondants forment les harmoniques sphériques.
- Les valeurs demi-entières de j correspondent à des quantités à l'interprétation purement quantique. C'est un moment cinétique intrinsèque : le spin (il existe aussi des particules de spin entier).

De l’atome de Bohr à l’atome quantique d’hydrogène

- Approximation à une particule : l’électron n’est plus représenté par une particule classique tournant sur des orbites quantifiées, mais par une fonction d’onde quantique, dans le potentiel coulombien du noyau atomique.

- Etats stables dans le temps : vecteurs propres du hamiltonien, les énergies des états étant les valeurs propres (cf. Rydberg).

- Invariance par rotation du système ($\longrightarrow$ « conservation du moment cinétique »). Par conséquent, les opérateurs du moment cinétique commutent avec le hamiltonien.

- $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ et $\hat{L}_z$ forment un ECOC.

- On peut donc chercher une base de vecteurs propres correspondant aux valeurs propres : $\boxed{E_n, l(l+1)\hbar^2, m\hbar}$

- Les trois nombres quantiques n,l,m définissent la base : $\boxed{|n, l, m\rangle}$

Système à deux particules

En fait : système de deux particules en interaction

La fonction d'onde totale du système s'écrit : $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$

Le hamiltonien du système fait apparaître l'interaction entre 1 et 2.

$$\hat{H} = \hat{H}_{1,\text{cin}} + \hat{H}_{2,\text{cin}} + \hat{H}_{\text{int}} = \boxed{\frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + \hat{U}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)}$$

Par analogie avec la mécanique classique, on pose :

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \qquad \vec{R} = \frac{m_1}{m_1 + m_2}\vec{r}_1 + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\vec{r}_2$$

$$\hat{\vec{p}}_1 = \boxed{\frac{\hbar}{i}\frac{m_2}{m_1 + m_2}\frac{\partial}{\partial \vec{R}} + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \vec{r}}} \qquad \hat{\vec{p}}_2 = \boxed{\frac{m_1}{m_1 + m_2}\hat{\vec{P}} - \hat{\vec{p}}}$$

$$\frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + \hat{U}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \boxed{\frac{\hat{\vec{P}}^2}{2(m_1 + m_2)} + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\hat{\vec{p}}^2 + \hat{U}(\vec{r})}$$

L'atome d'hydrogène

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \hat{U}(|\vec{r}|)$$

$$\boxed{M = m_1 + m_2} \qquad \boxed{\mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}}$$

$\hat{H}_{CM}$

Quasi-particule de masse μ dans le potentiel *U*

$$m_{\text{proton}} = 938 \text{ MeV} \qquad m_{\text{neutron}} = 940 \text{ MeV} \qquad m_{\text{électron}} = 0,511 \text{ MeV}$$

$$\boxed{M_{\text{H}} \approx 2000\, m_{\text{électron}}} \qquad \boxed{\mu_{\text{H}} \approx m_{\text{électron}}}$$

Le hamiltonien est une somme d'opérateurs portant sur chacune des variables : $\psi_{\text{total}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi(\vec{R})\, \psi(\vec{r})$

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \hat{U}(r)\right)\psi = E\psi \qquad \boxed{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi}$$

Équation de Schrödinger dans un potentiel à symétrie sphérique

Quelle est l'énergie minimale de l'électron ?

$$E = \frac{1}{2\mu}\langle\psi|\hat{p}^2|\psi\rangle - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\langle\psi|\frac{1}{r}|\psi\rangle = \boxed{\frac{\langle p^2\rangle}{2\mu}} - \boxed{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left\langle\frac{1}{r}\right\rangle}$$

L'**énergie potentielle** décroît quand le rayon tend vers 0, mais l'**énergie cinétique** croît en raison du principe d'incertitude d'Heisenberg.

On suppose que l'électron se situe à une distance typique a du noyau.

$$\langle p^2\rangle = \langle p_x^2\rangle + \langle p_y^2\rangle + \langle p_z^2\rangle \geq \left(\frac{\hbar}{2\Delta x}\right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\Delta y}\right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\Delta z}\right)^2 \approx \boxed{\frac{3\hbar^2}{4a^2}}$$

Donc $E \approx \frac{3\hbar^2}{8\mu a^2} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a}$

$$\frac{dE}{da} \approx -\frac{3\hbar^2}{4\mu a^3} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a^2} = 0$$

$$a \approx \frac{3}{4}\frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \boxed{\frac{3}{4}\frac{\hbar}{\alpha\, m_e c}}$$

$$\boxed{E \approx -\frac{2}{3}\alpha^2 m_e c^2}$$

$$\frac{\hbar}{m_e c} = 3{,}8\times 10^{-13}\,\mathrm{m}$$

longueur d'onde de Compton

$$\frac{\hbar}{\alpha\, m_e c} = 5{,}3\times 10^{-11}\,\mathrm{m}$$

rayon de Bohr

Stabilité de l'atome

L'équation radiale

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta\psi - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\psi = E\psi$$

vecteur propre de $\hat{H}_r$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$

Laplacien en coordonnées sphériques :

$$\Delta\psi = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\boxed{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2} + \frac{1}{\tan\theta}\frac{\partial\psi}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}\right)} \qquad -\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}$$

Energie cinétique :

$$\frac{\hat{p}^2}{2\mu} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(r\,\cdot\,) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}$$

On cherche une solution de la forme : $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)\;Y_l^m(\theta,\varphi)$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rR) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}R - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}R = ER$$

La solution va dépendre du nombre quantique *l* et d'un nouveau nombre ***n***, relatif à la quantification des énergies à *l* fixé → $\boxed{R_{nl}(r)}$

L'équation radiale

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rR)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}R-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}R=ER$$

$$\boxed{\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2}\alpha^2\mu c^2 \approx 13{,}6\ \mathrm{eV} \\ a_B &= \frac{\hbar}{\alpha\mu c} \approx 0{,}53\,10^{-10}\ \mathrm{m} \end{aligned}}$$

A-dimensionnement de l'équation :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu E_0}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(rR)+\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu E_0 r^2}R-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 E_0 r}R=\frac{E}{E_0}R$$

a_B^2

$$r = a_B\,\rho \quad \rightarrow \quad -\frac{1}{\rho}\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}(\rho R_{nl})+\frac{l(l+1)}{\rho^2}R_{nl}-\frac{2}{\rho}R_{nl}=-\varepsilon_{nl}R_{nl}$$

$$u_{nl}=\rho\,R_{nl} \quad \rightarrow \quad -\frac{u''_{nl}}{\rho}+\frac{l(l+1)}{\rho^3}u_{nl}-\frac{2}{\rho^2}u_{nl}=-\varepsilon_{nl}\frac{u_{nl}}{\rho}$$

$$\boxed{u''_{nl}+\left(\frac{2}{\rho}-\frac{l(l+1)}{\rho^2}\right)u_{nl}=\varepsilon_{nl}u_{nl}}$$

Condition de normalisation : $\iiint |\psi(r,\theta,\varphi|^2 r^2 \sin\theta\, dr d\theta d\varphi =$

$$\int_0^{+\infty}|u_{nl}(r)|^2\,dr \times \iint |Y_l^m(\theta,\varphi)|^2 \sin\theta\, d\theta d\varphi = 1$$

MINES ParisTech

Les solutions normalisables

$$u''_{nl} + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) u_{nl} = \varepsilon_{nl}\, u_{nl}$$

$$u_{nl}(\rho) = F_{nl}(\rho)\, e^{-\sqrt{\varepsilon_{nl}}\,\rho} \qquad F''_{nl} - 2\sqrt{\varepsilon_{nl}}\, F'_{nl} + \left(\frac{2}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) F_{nl} = 0$$

$$F_{nl}(\rho) = \sum_k a_k^{(nl)}\, \rho^k$$

$$(k+2)(k+1)\, a_{k+2} - 2(k+1)\sqrt{\varepsilon_{nl}}\, a_{k+1} + 2a_{k+1} - l(l+1)a_{k+2} = 0$$

$$\boxed{a_{k+1} = \frac{2\left[k\sqrt{\varepsilon_{nl}} - 1\right]}{k(k+1) - l(l+1)}\; a_k}$$

$$\cancel{\frac{a_{k+1}}{a_k} \underset{+\infty}{\sim} \frac{2\sqrt{\varepsilon_{nl}}}{k}}$$

impossible !

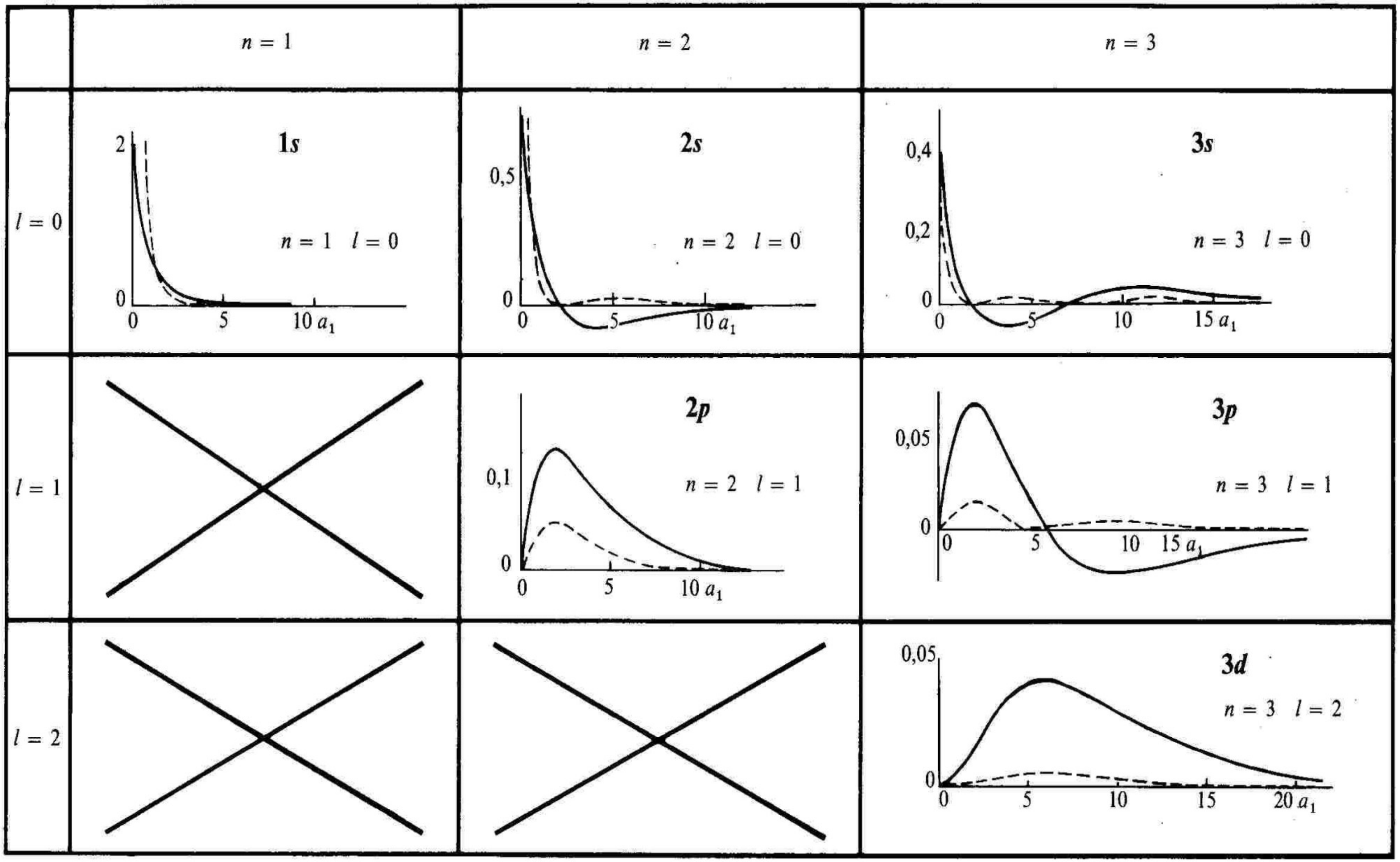
Donc il existe un entier k tel que : $\varepsilon_{nl} = \dfrac{1}{k^2}$

$$\boxed{E_{nl} = -\frac{E_0}{n^2}}$$

De plus : $a_l = 0$ et $a_k = 0 \quad \forall k \leq l$ donc $l + 1 \leq n$

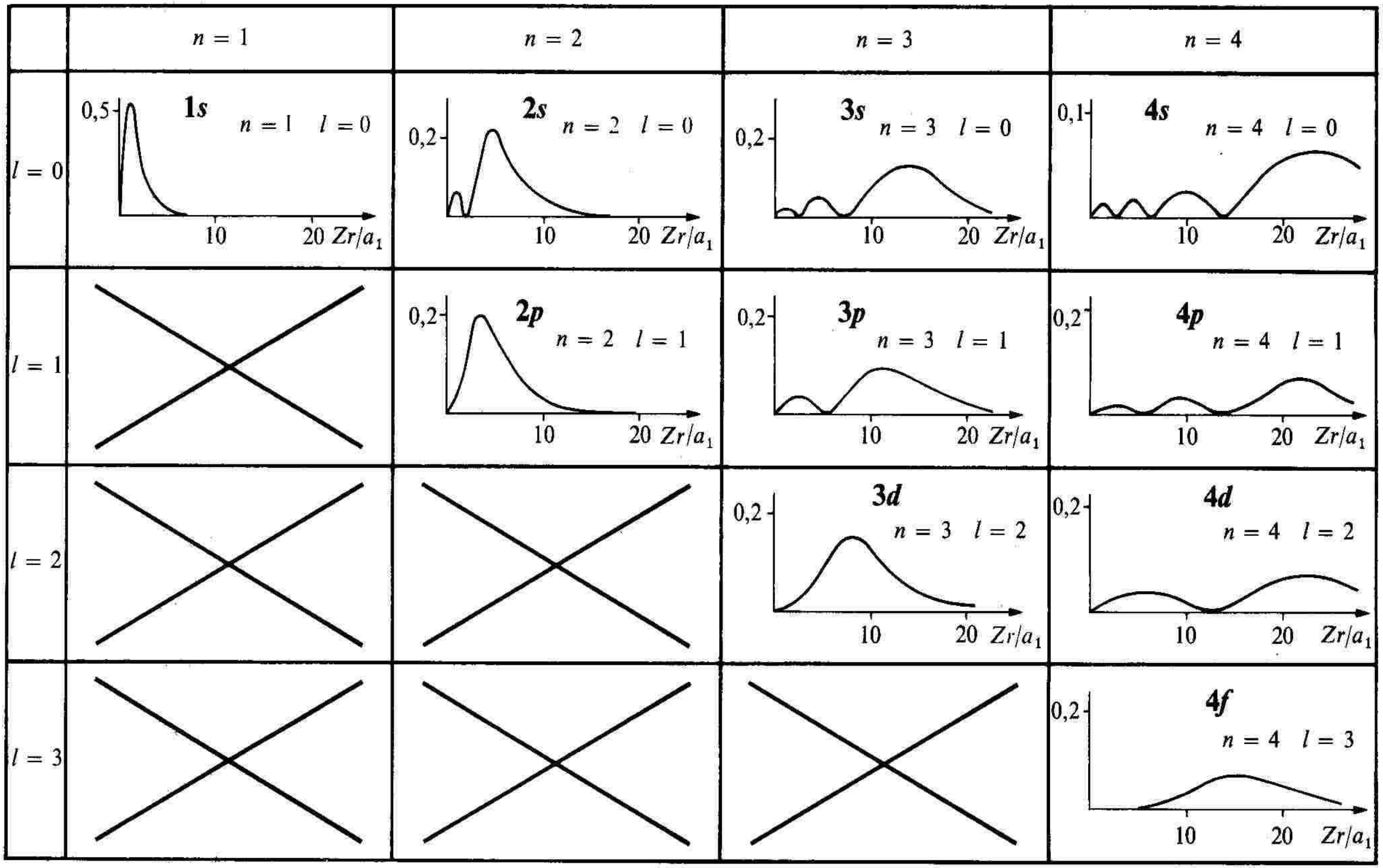
En définitive, pour n fixé, il existe n solutions correspondant à : $\boxed{0 \leq l \leq n-1}$

Les fonctions d'onde radiales R_{nl}



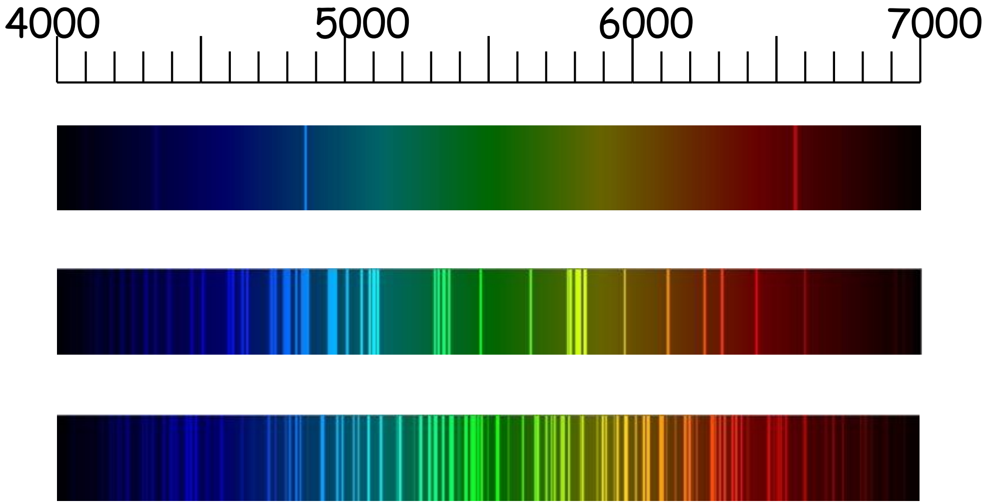
Les probabilités de présence radiales

$$P_{nl}(r) = \left| r\, R_{nl}(r) \right|^2$$



Les spectres atomiques

λ (nm)



Hydrogène (Z=1)

Potassium (Z=19)

Xénon (Z=54)

Johann Jakob Balmer
(1825 - 1898)

Pourquoi des spectres discrets ?

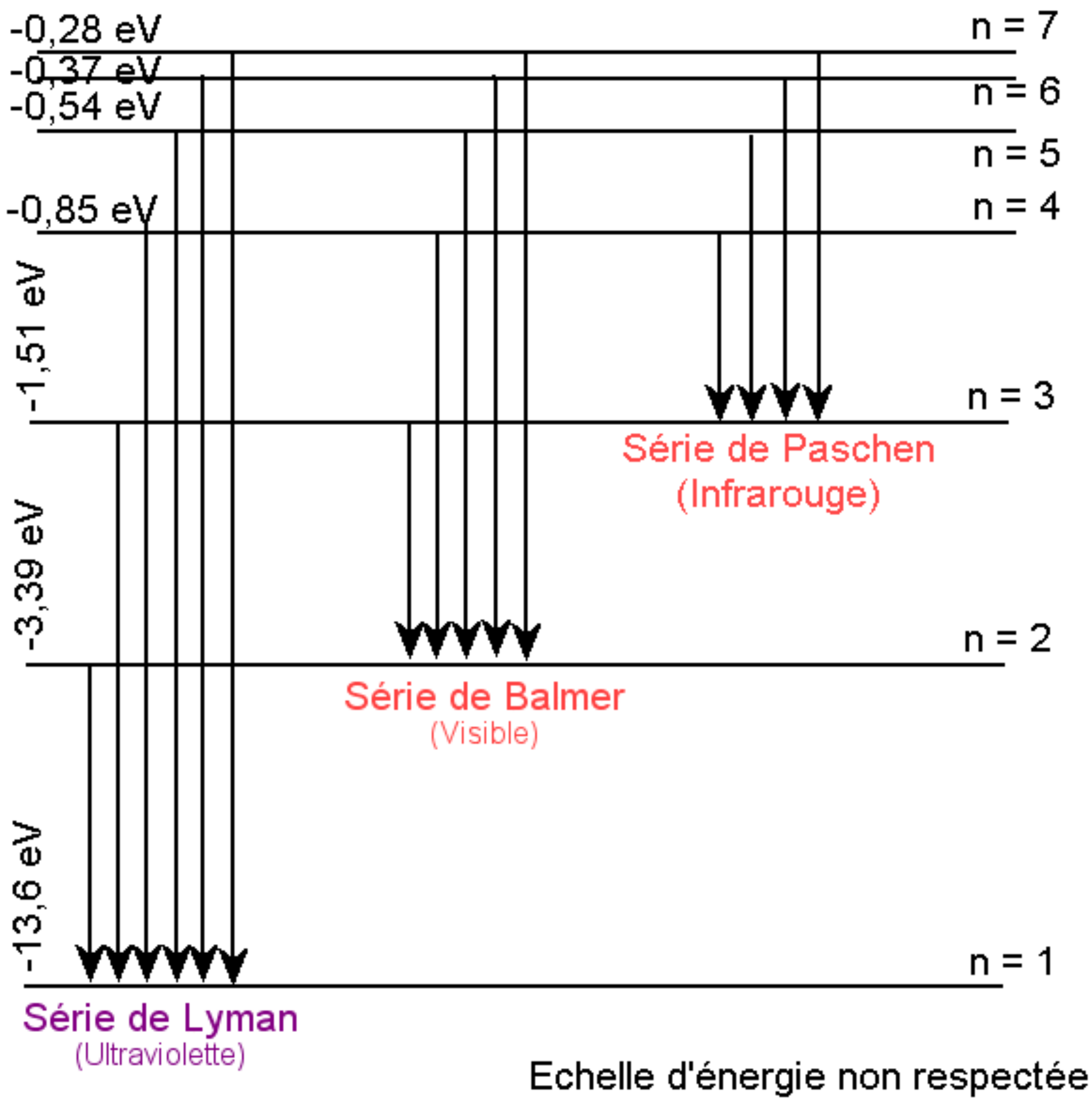
$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)}$$

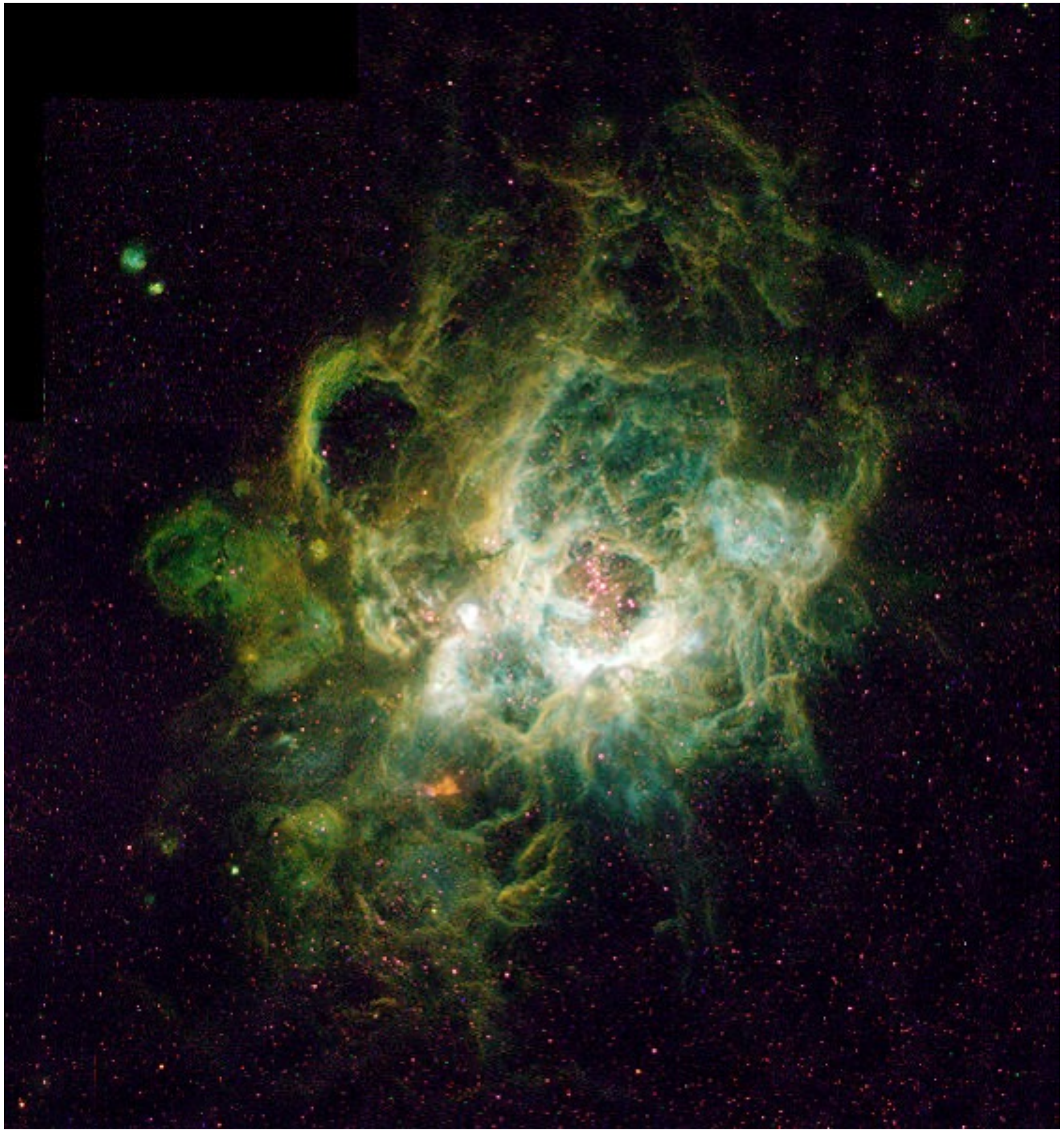
$$R_H = 10967776 \text{ m}^{-1}$$

constante de Rydberg

Johannes Rydberg
(1854 - 1919)

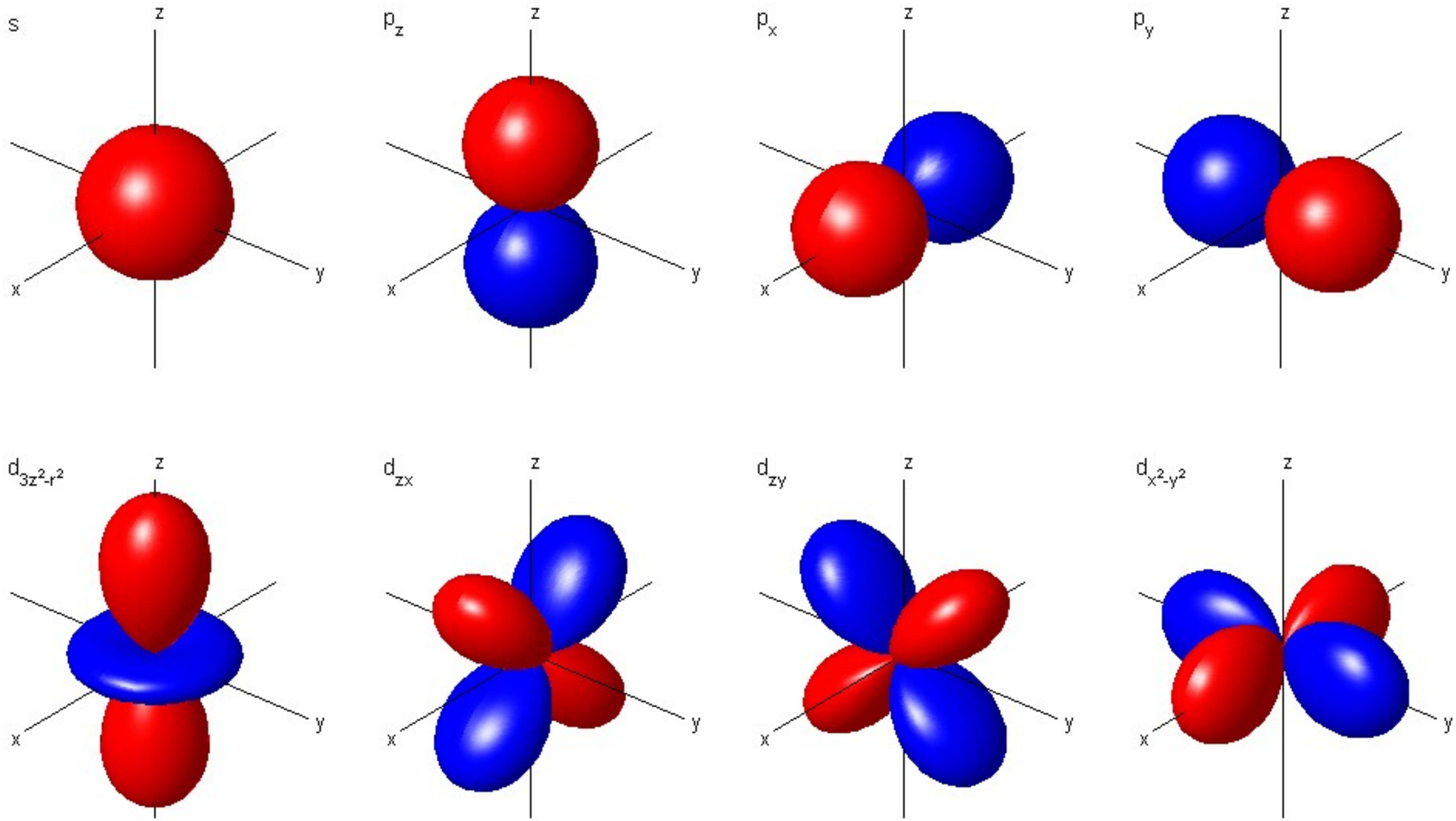
Le spectre de l'hydrogène





NGC 604, Galaxie du triangle, nébuleuse d'hydrogène ionisé

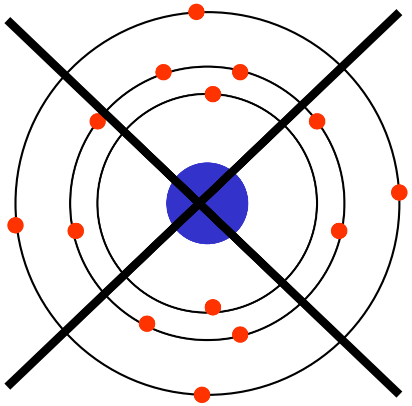
Les harmoniques sphériques

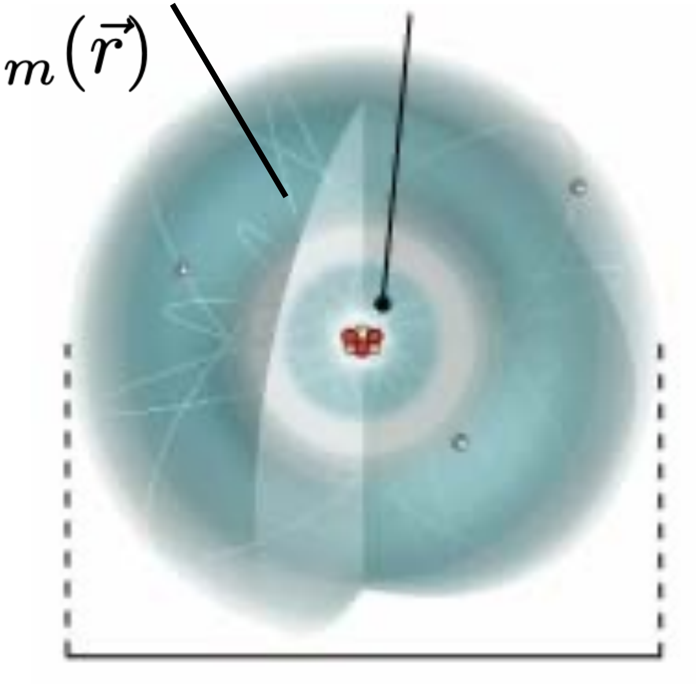


Les orbitales atomiques

Les électrons sont dans des états propres.

Malgré la représentation, ce ne sont pas des orbites !





Les orbitales atomiques

Les orbitales atomiques sont définies par 3 nombres quantiques :

$\boldsymbol{n}$: nombre quantique **principal** ($n > 0$)

n	1	2	3	4	5	6	7
couche	K	L	M	N	O	P	Q

numéro de la ligne dans le tableau périodique

$\boldsymbol{l}$: nombre quantique **azimutal** (ou secondaire) ($0 \leq l < n$)

l	0	1	2	3	4	5	6
Sous-couche	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*	*h*	*i*

définit les blocs du tableau périodique (sous-couche)

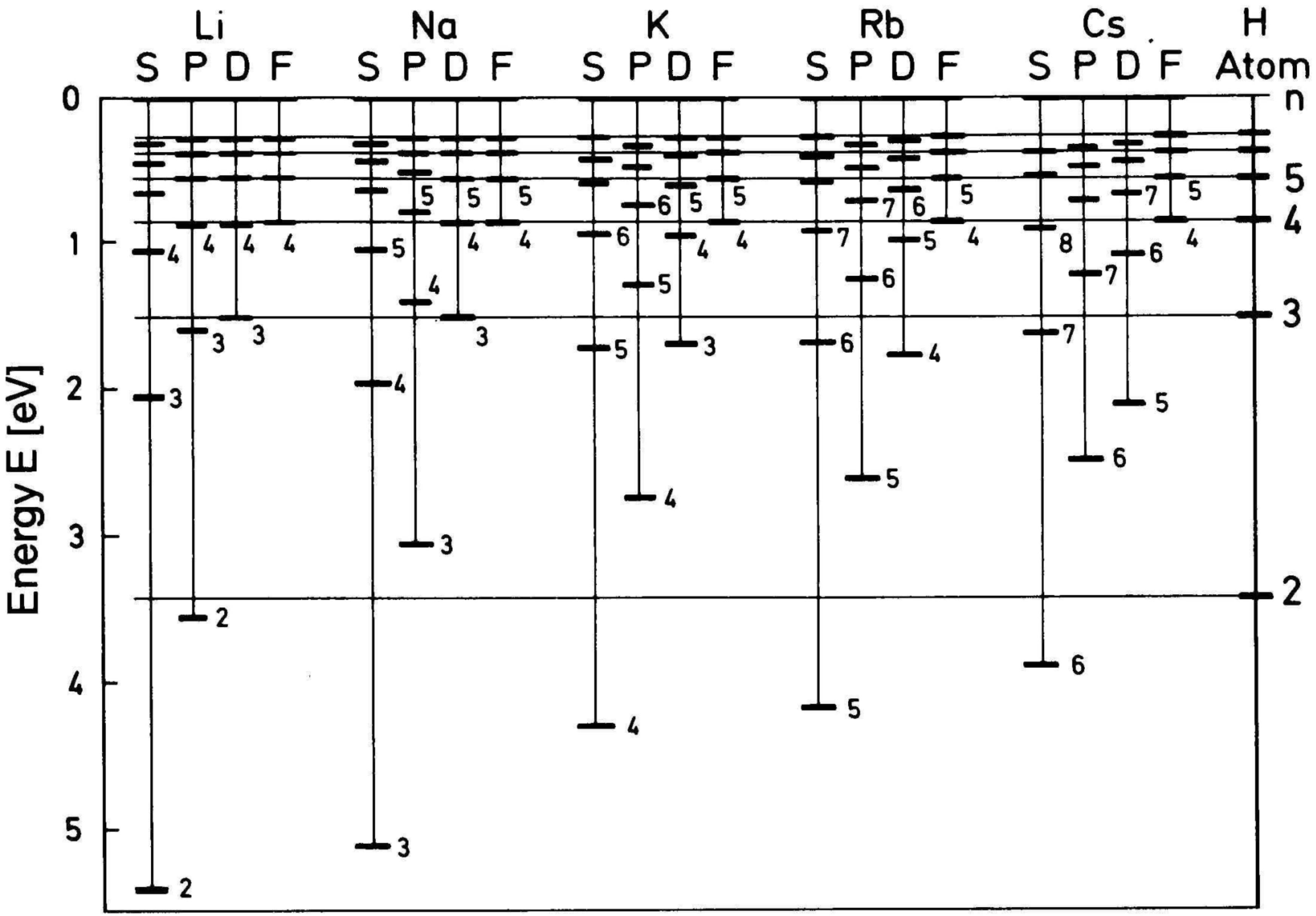
$\boldsymbol{m}$: nombre quantique **magnétique** ($-l \leq m \leq l$)

n	1	2			
l	0	0	1		
m	0	0	–1	0	1
état	1*s*	2*s*	2p_x	2p_y	2p_z

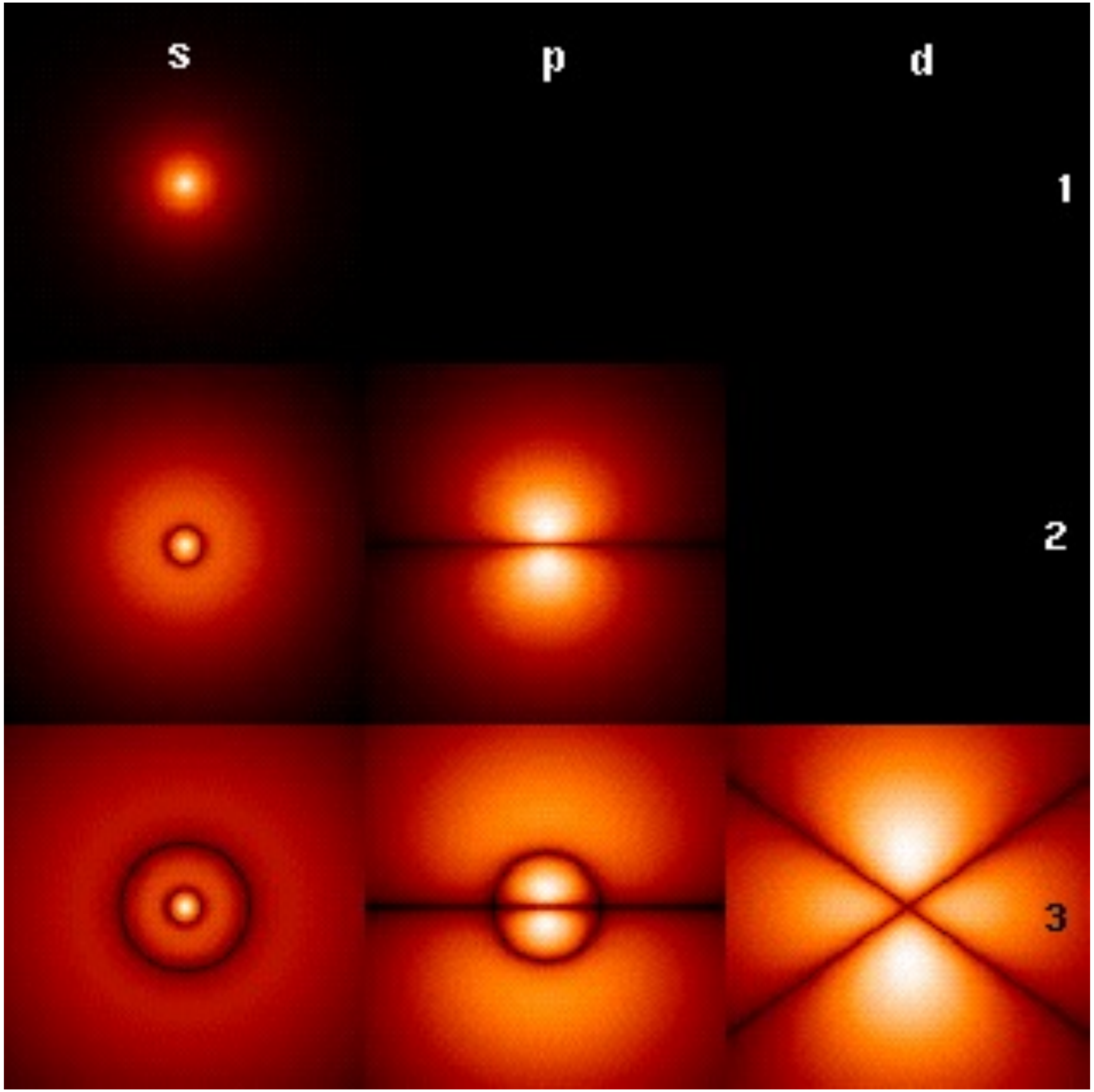
indique la dégénérescence spatiale (la largeur d'un bloc)

n^2 orbitales d'énergie E_n !!!

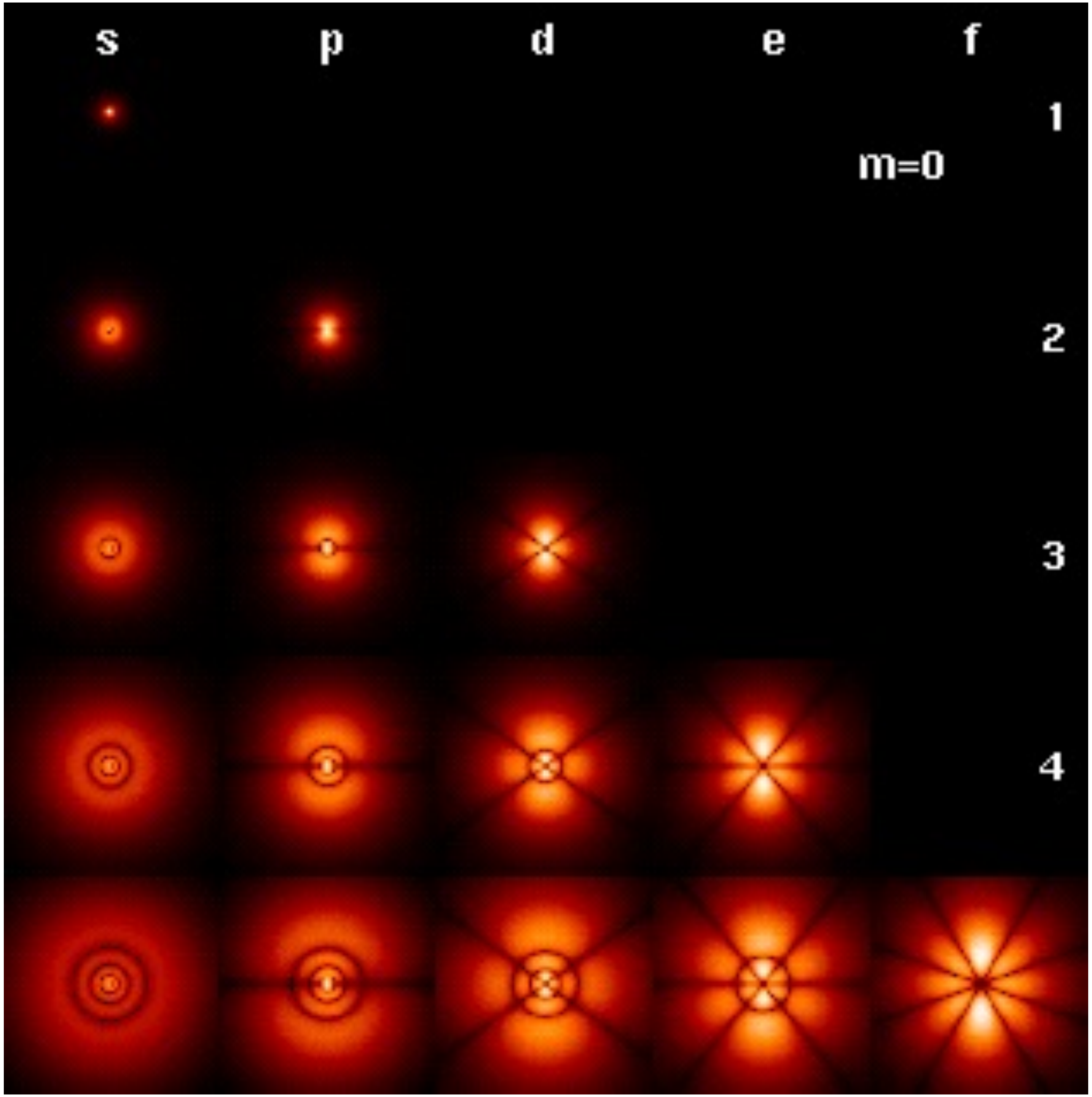
Spectre des autres atomes



Densités de probabilité de l'atome d'hydrogène



Densités de probabilité de l'atome d'hydrogène



Licence d’usage dans un contexte public, sans modification