

PHYSIQUE ATOMIQUE ET DU SOLIDE

CHAPITRE I

ATOMES HYDROGENOÏDES ET ALCALINS

Atomes hydrogénoïdes et alcalins

PMC 1

1) Rappels sur l'atome d'hydrogène et les atomes hydrogénoïdes

Dans tous les cas on considère un seul atome pour traiter le problème

L'hamiltonien pour un atome hydrogénoïde est:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - Z \frac{e^2}{r}$$

Remarques:

- L'hydrogène est constitué d'un proton et d'un électron
- H_0 est l'hamiltonien de l'électron pour un atome d'hydrogénoïde.
- Z est le nombre de charge du noyau ($Z=1$ pour l'hydrogène)
- Un hydrogénoïde est constitué d'un électron et d'un nombre Z de protons quelconque (Pour l'hélium He^+ $Z=2$; pour le lithium Li^{2+} $Z=3$)

Le moment angulaire \vec{L} commute avec l'hamiltonien H_0 :

$$[H_0, \vec{L}] = 0$$

On a donc un système de vecteurs propres communs à H_0, L^2, L_z .

On notera $|l, m\rangle$ les vecteurs propres communs à L^2 et L_z .

En utilisant les coordonnées sphériques on a:

$$|l, m\rangle = Y_l^m(\theta, \varphi)$$

L'équation de Schrödinger est:

$$H_0 |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

où $|\psi\rangle$ est un vecteur propre de H_0 . On a:

$$|\psi\rangle = |m, l, m\rangle = R_{m,l}(r) \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$$

où $R_{m,l}(r)$ est la partie radiale et $Y_l^m(\theta, \varphi)$ la partie angulaire.

On écrit:

$$|\psi\rangle = |m, l, m\rangle = \frac{u_{m,l}(r)}{r} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Nous obtenons l'équation radiale:

$$-\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{r} \right] u(r) = \frac{2m}{\hbar^2} E u(r)$$

On trouve:

relation quantique radiale

$$E = E_{k,l} = -\frac{1}{2} m c^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{(k+l)^2}$$

Le terme $k+l$ apparaît dans la relation de récurrence

On pose:

$$m = k+l$$

d'où:

$$E = E_m = -\frac{1}{2} m c^2 \alpha^2 \frac{Z^2}{m^2}$$

De plus on a:

$$u_{k,l}(r) = C \cdot e^{-r/2} r^{l+1} L^{(2l+1)}(r)$$

avec :

$$\rho = r \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2}$$

et ce les $L(\rho)$ sont les polynômes de Laguerre.

L'énergie E ne dépend pas du nombre quantique m , le spectre c'est à dire l'énergie est dégénérée $2(2l+1)$ fois, ce facteur 2 est due au spin.

Remarque. Nous avons :

$$0 \leq l \leq m-1$$

$$-l \leq m \leq +l$$

L'énergie du niveau fondamental pour l'hydrogène est obtenue pour $m=1$:

$$E_0 = -\frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 \quad (E_0 = -13,6 \text{ eV})$$

Nous avons :

$$mc^2 = 0,51 \cdot 10^6 \text{ eV} \quad (mc^2 = 0,51 \text{ MeV})$$

et :

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \quad (\alpha = 1/137)$$

α est la constante de structure fine.

On définit le rayon de Bohr :

$$a_0 = \frac{\hbar}{m c \alpha} \quad (a_0 = 0,53 \text{ \AA})$$

Remarque : ou a :

$$e^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_e^2$$

Nous aurons: (pour l fixé)

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{Z}{a_0} \cdot \frac{1}{m^2}$$

$$\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle = \frac{Z^2}{a_0^2} \cdot \frac{1}{m^2 (l + \frac{1}{2})}$$

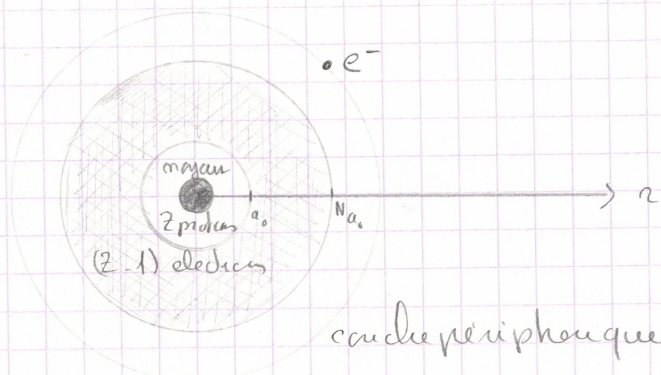
$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^3} \cdot \frac{1}{m^2 (l + \frac{1}{2}) l (l + 1)}$$

Remarque. $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ diverge pour $l = 0$. ceci est lié au comportement à l'aiguë : si on se rapproche trop du proton, il faut ajouter des termes de contact

$$\langle r \rangle = \frac{a_0}{Z} \cdot \frac{3m^2 - l(l+1)}{2}$$

2) Les atomes alcalins

Un atome alcalin est un atome ayant un électron périphérique



La charge résultante "vue" par l'électron est équivalente à celle du noyau d'hydrogène : $Z - (Z - 1) = 1$
Ou ce n'occupe que de ce que voit l'électron, c'est lui qui donne les propriétés dites atomiques du système.

En prenant comme origine le noyau, la densité de probabilité de présence de l'électron est:

$$\left| \frac{U_{nl}(r)}{r} \right|^2 \cdot |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 r^2 dr d\Omega$$

où $d\Omega$ est l'élément d'angle solide.

Remarque. Pour $n=1$ et $l=0$ ou notera $1s$ correspondant au nombre quantique l le niveau.

Pour $n=2$ et $l=0$ ou notera $2p$.

Nous avons la correspondance suivante:

$$l=0 \rightarrow s$$

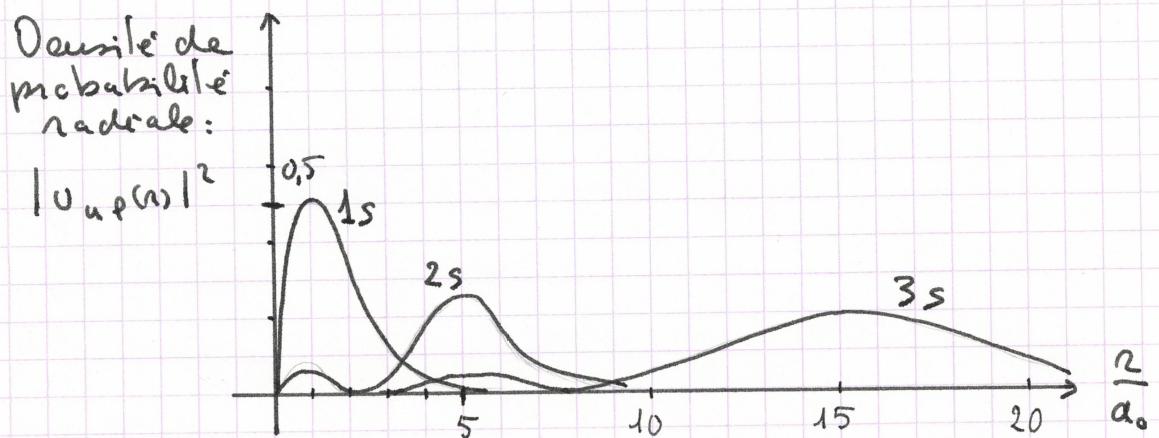
$$l=1 \rightarrow p$$

$$l=2 \rightarrow d$$

$$l=3 \rightarrow f$$

Prends le cas de l'hydrogène ($Z=1$) et considérons les états s dans les états tels que $l=0$.

Représentons $|U_{nl}(r)|^2$ en fonction de r/a_0 .



Moments de l'opérateur position. Nous avons:

$$\langle r^k \rangle = \int_0^{\infty} dr \cdot r^{k+2} \left| \frac{U_{nl}(r)}{r} \right|^2$$

La distribution de charges est à symétrie sphérique.
On va chercher un potentiel effectif $V(r)$. On aura
l'hamiltonien du système:

$$H = \frac{p^2}{2m} - qV(r)$$

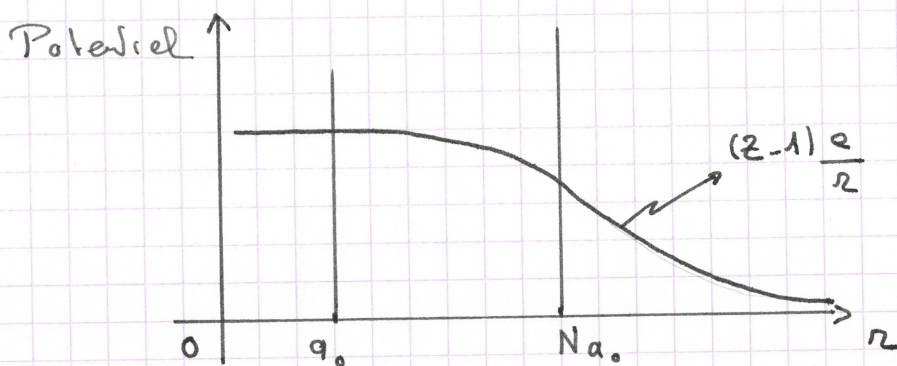
L'électron e^- de la couche périphérique est soumis
au potentiel des électrons internes et au potentiel des
protons.

Remarques: - Le potentiel effectif est différent
de l'énergie potentielle

- On a:

Énergie potentielle = charge \times potentiel

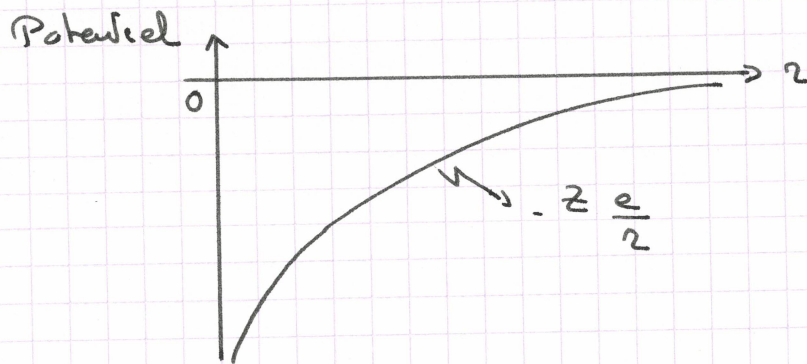
• Potentiel due aux $(Z-1)$ électrons des couches
internes:



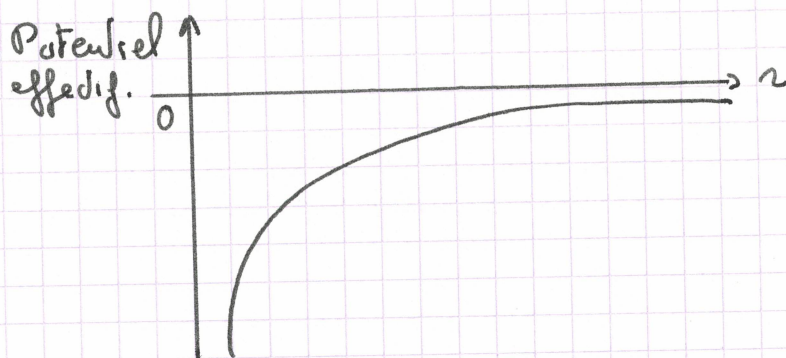
Quand $r \rightarrow \infty$ le potentiel décroît

Si l'électron est loin on peut considérer qu'il est soumis
au potentiel des $(Z-1)$ électrons à une distance de
l'ordre de a_0 du noyau.

• Potentiel du au noyau



• Le potentiel total est la somme de deux potentiels
Lorsque $r \rightarrow \infty$ on considère le potentiel $-\frac{e^2}{r}$ et lorsque
 $r \rightarrow 0$ on considère le potentiel $-\frac{z e^2}{r}$.



Energie potentielle: $V(r) = -z(r) \frac{e^2}{r}$

avec : $z(r) = 1$ par $r > Na_0$

$z(r) = z$ par $r \leq a_0$

À l'intérieur de la zone des $(z-1)$ électrons il faut trouver des modèles.

La technique est donc d'étudier les deux régions extrêmes ($r > Na_0$ et $r \leq a_0$), puis on introduit un paramètre qui permet de faire coïncider expérience et théorie.

L'hamiltonien du système est:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

avec:

$$V(r) = -z(r) \frac{e^2}{r}$$

et où:

$$z(r) = 1 \quad \text{si} \quad r > Na_0$$

$$z(r) = z \quad \text{si} \quad r \leq a_0$$

Le spectre (c'est à dire l'énergie) devient une fonction des nombres quantiques n et l :

$$E = E(n, l)$$

Pour l'hydrogène on a trouvé par le fondamental:

$$E_{\text{hyd}} = -\frac{1}{2} m c^2 \alpha^2$$

avec:

$$V(r) = -\frac{e^2}{r}$$

Pour un niveau d'énergie n quelconque on a:

$$E_n = -\frac{1}{2} m c^2 \frac{\alpha^2}{n^2}$$

Pour les atomes alcalins on remplace n par n^* :

$$n^* = n - \alpha(l)$$

d'où l'énergie:

$$E_{n^*} = -\frac{1}{2} m c^2 \frac{\alpha^2}{n^{*2}}$$

$\alpha(l)$ est une fonction décroissante de l ; c'est le terme de correction alcaline.

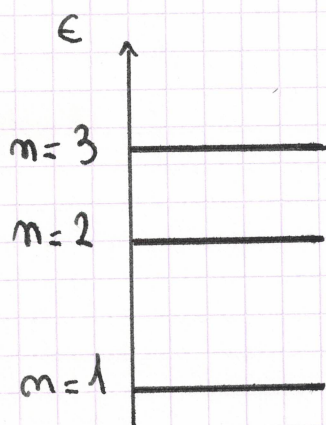
Remarque: on a $m^* = m^*(n, l) = n - \alpha(l)$. Cette expression donne une bonne approximation pour les atomes alcalins.

Remarque: il n'y a pas de théorie plus fine, mais des modèles.

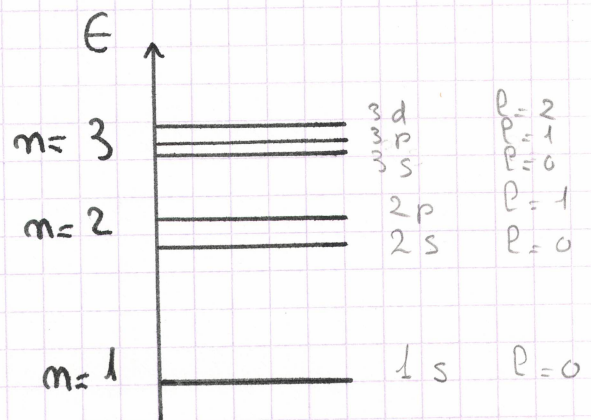
$\alpha(l)$ étant une fonction décroissante de l , on aura:

$$\alpha(l) \rightarrow 0 \text{ quand } l \rightarrow \infty$$

On en arrive à une séparation des niveaux d'énergie.

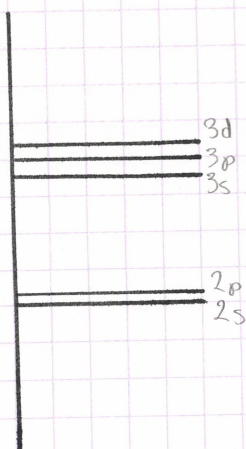


Spectre d'énergie
pour l'hydrogène
 $V \propto \frac{1}{r}$

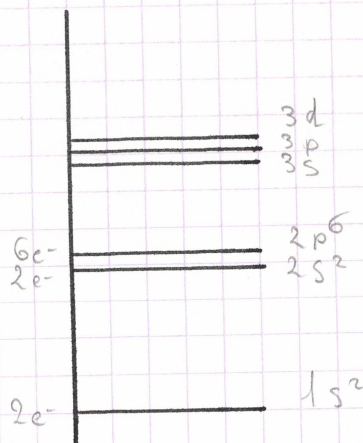


Spectre d'énergie
pour un alcalin
 $V \propto \frac{Z(r)}{r}$

Pour le Lithium et le sodium on a les spectres d'énergie qui suivent.



Spectre d'énergie
pour le Lithium
 $Z = 3$



Spectre d'énergie
pour le Sodium
 $Z = 11$

Remarque: Pour les alcalins, chaque niveau est séparé en $(2l+1)$ niveaux

Remarque: On peut avoir intercalation des différents niveaux d'énergie.

Dans le cas du Sodium par exemple, le niveau $4s$ s'intercale entre les niveaux $3p$ et $3d$. Nous avons:

- pour le niveau $3d$: $m_{3d}^* = 3 - \alpha(2)$
- pour le niveau $4s$: $m_{4s}^* = 4 - \alpha(0)$
- pour le niveau $3p$: $m_{3p}^* = 3 - \alpha(1)$

d'autre part : $\alpha(0) > \alpha(1) > \alpha(2)$

et il se trouve que :

$$3 - \alpha(2) > 4 - \alpha(0) > 3 - \alpha(1)$$

donc le niveau $4s$ est entre les niveaux $3p$ et $3d$.

Ce phénomène est très fréquent. Si on regarde dans les tables des niveaux des atomes, on constate que pour les atomes compliqués il y a un mélange des niveaux.

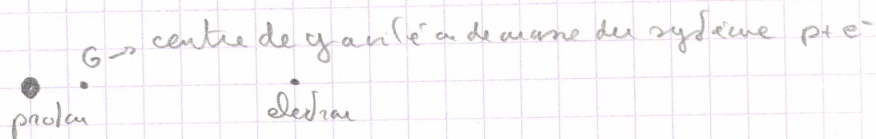
L'expérimentateur se voit donc confronté à un problème difficile pour l'interprétation des spectres.

3) Les corrections isotopique et relativiste

a) Correction isotopique (correction de masse)

Cette correction consiste à ne pas considérer que le noyau est infiniment lourd. (% à l'électron?)

Il faut travailler dans le système du centre de masse.



Le nouvel hamiltonien est alors :

$$H = \frac{P_N^2}{2M} + \frac{P_e^2}{2m} - \frac{e^2}{|\vec{r}_N - \vec{r}_e|}$$

$\frac{P_N^2}{2M}$ est le terme d'énergie cinétique du noyau

$\frac{P_e^2}{2m}$ est le terme d'énergie cinétique de l'électron

$-\frac{e^2}{|\vec{r}_N - \vec{r}_e|}$ est le terme d'énergie potentielle d'interaction entre le proton et l'électron.

Nous avons conservé de la quantité de mouvement totale :

$$\bar{P}_N + \bar{P}_e = \bar{0}$$

Où pose:

$$\bar{r} = \bar{r}_N - \bar{r}_e$$

et on introduit la masse réduite μ du système:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}$$

L'hamiltonien s'écrit donc sous la forme:

$$H_0 = \frac{P^2}{2\mu} - Z(r) \frac{e^2}{r}$$

où la quantité \bar{p} est définie par:

$$P^2 = P_N^2 + P_e^2$$

Nous voyons que la seule différence de cet hamiltonien par rapport à l'hamiltonien obtenu sans la correction isotopique est l'apparition du paramètre μ à la place de m .

Nous avons:

$$\mu = \frac{Mm}{M+m} = m \left(\frac{1}{1 + \frac{m}{M}} \right)$$

Si le rapport $\frac{m}{M}$ est petit devant 1 donc si $m \ll M$ nous avons:

$$\mu \approx m \left(1 - \frac{m}{M} \right)$$

Ce a un déplacement des énergies qui est de l'ordre relatif de $\frac{m}{M}$. L'énergie est translatée.

Exemple : pour l'hydrogène H mais avec $M \approx 2000 m$, donc $\frac{m}{M} \approx 5 \cdot 10^{-4}$.

Remarque : des isotopes sont des atomes qui diffèrent de par la constitution du noyau.

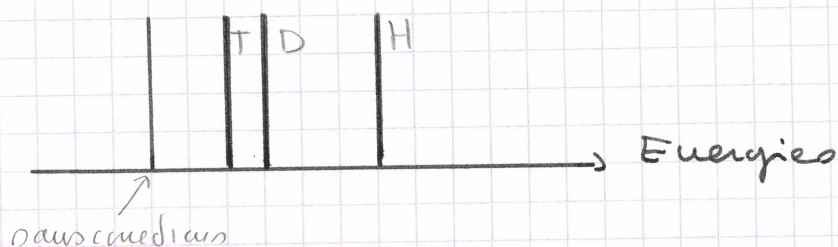
Exemples.

Pour l'hydrogène: H, (1 p⁺ + 1 e⁻) on a un déplacement des énergies de l'ordre de $\frac{m}{M}$

Pour le Deutérium: D, (1 p⁺ + 1 n + 1 e⁻) on a un déplacement des énergies de l'ordre de $\frac{m}{2M}$

Pour le Tritium: T, (1 p⁺ + 2 n + 1 e⁻) on a un déplacement des énergies de l'ordre de $\frac{m}{3M}$

A l'aide de ce déplacement des énergies on peut effectuer une séparation isotopique.



Remarque: La séparation isotopique est d'autant plus difficile que la masse du noyau est grande.

b) Correction relativiste

Pour l'hydrogène nous avons pour le fondamental:

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle \gg \frac{1}{2} m c^2 \alpha^2 = E_H$$

$n=1$ - fondamental

car $E_{\text{totale}} = U_{\text{pot.}} + E_{\text{cin.}}$

et: $U_{\text{pot}} < 0$; $E_{\text{cin.}} > 0$

Nous avons donc:

$$\frac{\langle v^2 \rangle}{c^2} \approx \alpha^2 \quad \alpha \sim 5 \cdot 10^{-5}$$

Nous avons:

$$E_{\text{cin.}} = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - m c^2$$

donc:

$$E_{\text{cin.}} = m c^2 \left(\sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}} - 1 \right) \quad \left(\frac{1+\epsilon}{2} \right)^{1/2} = 1 + \frac{1}{2}\epsilon + \frac{1}{8}\epsilon^2 + \dots$$

en effectuant un développement limité on a:

$$E_{\text{cin.}} \approx m c^2 \left(\frac{1}{2} \frac{p^2}{m^2 c^2} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^4 c^4} + \dots \right)$$

soit:

$$E_{\text{cin.}} \approx \frac{1}{2} \frac{p^2}{m} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3 c^2}$$

Le nouvel hamiltonien s'écrit donc:

$$H = \frac{p^2}{2\mu} - Z(r) \frac{e^2}{r} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{\mu^3 c^2}$$

soit en posant:

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} - Z(r) \frac{e^2}{r}$$

$$H_1 = -\frac{1}{8} \frac{p^4}{\mu^3 c^2}$$

ou alors:

$$H = H_0 + H_1$$

4) La structure fine.

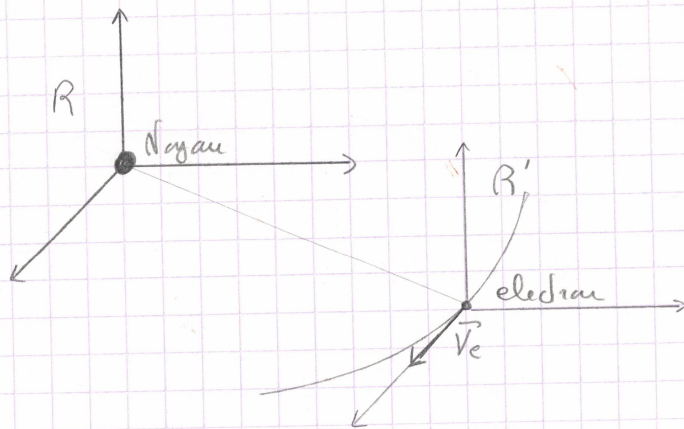
Corrections isotropique + relativiste + spin-orbite

La structure fine tient compte de la correction spin-orbite qui est due à un effet de changement de repère.

On considère les deux référentiels:

- Référentiel du noyau: R ; La vitesse de l'électron est v_e .

- Référentiel de l'électron: R' ; La vitesse de l'électron est nulle.



Dans le référentiel R il existe seulement un champ électrique statique:

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla} \phi(\vec{r})$$

avec:

$$V(\vec{r}) = q \phi(\vec{r})$$

On suppose que durant un laps de temps Δt le référentiel R' est en translation uniforme par rapport au référentiel R .

Dans le référentiel R' l'électron e^- voit un champ magnétique:

$$\vec{B}'(\vec{r}) = \frac{\vec{v}_e}{c^2} \times \vec{E}(\vec{r})$$

Le champ magnétique interagit avec le moment magnétique de l'électron.

Le moment magnétique de spin de l'électron est:

$$\vec{\mu} = - \frac{q_e}{m} \vec{S}$$

où q_e est la charge de l'électron et \vec{S} son spin.

Remarque : on a en général:

$$\vec{\mu} = \frac{q}{m} \hbar \vec{S}' \quad (\vec{S}' = \frac{1}{\hbar} \vec{S})$$

Cet électron a une énergie potentielle qui est :

$$- \vec{\mu} \cdot \vec{B}'$$

Cette énergie potentielle est due au fait que dans le référentiel R' il y a un champ magnétique créé par les charges.

Il faudra ajouter à l'hamiltonien de l'électron cette correction spin-orbite.

Nous avons:

$$- \vec{\mu} \cdot \vec{B}' = - \frac{q_e}{m} \vec{S} \cdot \frac{\vec{V}_e}{c^2} \times \vec{E}'(\vec{r}) \quad \text{en fait } \vec{E}'(r)$$

Le champ électrique étant à symétrie sphérique nous avons:

$$\vec{E}'(\vec{r}) = \frac{\vec{r}_e}{r^2} \cdot \frac{d\phi(\vec{r})}{dr}$$

d'où:

$$- \vec{\mu} \cdot \vec{B}' = - \frac{q_e}{m c^2} \vec{S} \cdot \vec{V}_e \times \vec{r}_e \frac{1}{r} \frac{d\phi(\vec{r})}{dr}$$

Nous avons :

$$\vec{V}_e = \frac{\vec{p}_e}{m}$$

et :

$$\text{potentielle } \phi(r) = \frac{1}{q} V(r)$$

← énergie potentielle

← charge

donc :

$$\vec{\mu} \cdot \vec{B}' = \frac{1}{m^2 c^2} \vec{S} \cdot (\vec{p}_e \times \vec{r}_e) \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}$$

Où reconnaît le moment orbital :

$$\vec{L} = \vec{r}_e \times \vec{p}_e$$

d'où :

$$-\vec{\mu} \cdot \vec{B}' = \frac{1}{m^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}$$

Où pourra poser :

$$F(r) = \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}$$

Avec cette correction le nouvel hamiltonien s'écrit :

$$H = \frac{p^2}{2\mu} - Z(r) \frac{e^2}{r} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{\mu^3 c^2} + \frac{1}{2} \frac{1}{\mu^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} F(r)$$

Où ajoute en effet un facteur de $\frac{1}{2}$ à cette énergie potentielle, car le référentiel R' n'est pas galiléen par rapport au référentiel R .

Où aura en posant :

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} - Z(\alpha) \frac{e^2}{r}$$

$$H_1 = -\frac{1}{8} \frac{p^4}{\mu^3 \cdot c^2}$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\mu^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} F(r)$$

avec:

$$F(r) = \frac{1}{r} \cdot \frac{dV(r)}{dr}$$

P'hamiltonien:

$$H = H_0 + H_1 + H_2$$

Remarque. Le facteur $\frac{1}{2}$ du terme H_2 s'explique en tenant compte de la mécanique de Thomas.

Remarque. Nous avons:

$$2. \vec{S} \cdot \vec{L} = (\vec{S} + \vec{L})^2 - \vec{S}^2 - \vec{L}^2$$

On pourra rarement diagonaliser P'hamiltonien H

On utilisera la théorie des perturbations indépendantes du temps.

5) Rappels sur la théorie des perturbations.

On considère un hamiltonien H somme de deux termes H_0 et H_1 . Le spectre des valeurs propres de H_0 est connu, non dégénéré et la perturbation H_1 est supposée apporter que des corrections petites à E_{0m} et $|\varphi_m\rangle$ énergie et état propre de H_0 .

Le problème est donc de déterminer l'énergie propre

E_m et l'état propre correspondant $|\psi_m\rangle$ de H :

$$H |\psi_m\rangle = E_m |\psi_m\rangle$$

à partir des états propres non perturbés et des valeurs propres correspondantes:

$$H_0 |\phi_m\rangle = E_{0m} |\phi_m\rangle$$

On pose:

$$(H_0 + \lambda H_1) |\psi_m\rangle = E_m |\psi_m\rangle$$

avec λ petit, et on développe en série de λ l'énergie perturbée E_m et l'état propre correspondant $|\psi_m\rangle$:

$$E_m = E_{0m} + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots$$

$$|\psi_m\rangle = |\phi_m\rangle + \lambda |\psi_m^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_m^{(2)}\rangle + \dots$$

avec:

$$E_{0m} = E_m^{(0)}$$

et:

$$|\phi_m\rangle = |\psi_m^{(0)}\rangle$$

On suppose par l'instant que le niveau $|\phi_m\rangle$ correspondant à la valeur propre E_{0m} de H n'est pas dégénéré, c'est à dire qu'il existe qu'un seul niveau $|\phi_m\rangle$ correspondant à la valeur propre E_{0m} .

Nous aurons:

$$(H_0 + \lambda H_1) (|\phi_m\rangle + \lambda |\psi_m^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_m^{(2)}\rangle + \dots)$$

$$= (E_{0m} + \lambda E_m^{(1)} + \lambda^2 E_m^{(2)} + \dots) (|\phi_m\rangle + \lambda |\psi_m^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_m^{(2)}\rangle + \dots)$$

En égalant les termes de même puissance en λ , nous obtenons :

$$\text{Ordre 0 : } H_0 |\phi_m\rangle = E_{0,m} |\phi_m\rangle$$

$$\text{Ordre 1 : } H_I |\phi_m\rangle + H_0 |\psi_m^{(1)}\rangle = E_m^{(1)} |\phi_m\rangle + E_{0,m} |\psi_m^{(1)}\rangle$$

$$\text{Ordre 2 : } H_I |\psi_m^{(1)}\rangle + H_0 |\psi_m^{(2)}\rangle = E_m^{(2)} |\phi_m\rangle + E_m^{(1)} |\psi_m^{(1)}\rangle + E_{0,m} |\psi_m^{(2)}\rangle$$

On multiplie à gauche par le bras $\langle \phi_m |$ chacune des relations précédentes, et nous aurons alors :

$$E_{0,m} = \langle \phi_m | H_0 | \phi_m \rangle$$

$$E_m^{(1)} = \langle \phi_m | H_I | \phi_m \rangle$$

$$E_m^{(2)} = \langle \phi_m | H_I | \psi_m^{(1)} \rangle - \langle \phi_m | E_m^{(1)} | \psi_m^{(1)} \rangle$$

Nous avons d'une part :

$$\begin{aligned} \langle \phi_m | E_m^{(1)} | \psi_m^{(1)} \rangle &= E_m^{(1)} \langle \phi_m | \psi_m^{(1)} \rangle \\ &= \langle \phi_m | H_I | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \psi_m^{(1)} \rangle \end{aligned}$$

et d'autre part :

$$|\psi_m^{(1)}\rangle = \sum_k C_k^{(1)} |\phi_k\rangle$$

d'où :

$$\langle \phi_m | \psi_m^{(1)} \rangle = \sum_k C_k^{(1)} \langle \phi_m | \phi_k \rangle = C_m^{(1)}$$

et :

$$\langle \phi_m | H_I | \psi_m^{(1)} \rangle = \sum_k C_k^{(1)} \langle \phi_m | H_I | \phi_k \rangle$$

Nous en déduisons alors :

$$E_m^{(2)} = \sum_k C_k^{(1)} \langle \phi_m | H_I | \phi_k \rangle - C_m^{(1)} \langle \phi_m | H_I | \phi_m \rangle$$

c'est à dire :

$$E_m^{(2)} = \sum_{k \neq m} C_k^{(1)} \langle \phi_m | H_I | \phi_k \rangle$$

Il reste à exprimer le coefficient $C_k^{(1)}$. Nous avons :

$$H_I | \phi_m \rangle + H_0 | \Psi_m^{(1)} \rangle = E_m^{(1)} | \phi_m \rangle + E_{0m} | \Psi_m^{(1)} \rangle$$

d'où en multipliant à gauche par le bras $\langle \phi_k |$, nous aurons pour $k \neq m$:

$$\langle \phi_k | H_I | \phi_m \rangle + \langle \phi_k | H_0 | \Psi_m^{(1)} \rangle = \langle \phi_k | E_m^{(1)} | \phi_m \rangle + \langle \phi_k | E_{0m} | \Psi_m^{(1)} \rangle$$

c'est à dire :

$$\langle \phi_k | H_I | \phi_m \rangle + C_k^{(1)} E_{0k} = C_k^{(1)} E_{0m}$$

d'où le coefficient $C_k^{(1)}$:

$$C_k^{(1)} = \frac{\langle \phi_k | H_I | \phi_m \rangle}{E_{0m} - E_{0k}}$$

On en déduit par $E_m^{(2)}$:

$$E_m^{(2)} = \sum_{k \neq m} \frac{|\langle \phi_k | H_I | \phi_m \rangle|^2}{E_{0m} - E_{0k}}$$

Jusqu'à présent on a supposé que les niveaux n'étaient pas dégénérés.

C'est au niveau du produit scalaire (multiplication à gauche par un bras) que la dégénérescence peut jouer

Supposons que le niveau $|\phi_m\rangle$ correspondant à la valeur propre E_{0m} soit dégénéré.

Il existe toujours un sous-espace propre \mathcal{H}_m qui est engendré par cette valeur propre, et on peut alors bâtir une base (cela est toujours possible par orthogonalisation).

Un vecteur propre $|\phi_m\rangle$ peut être mis sous la forme d'une superposition:

$$|\phi_m\rangle = \sum_{i=1}^d c_i |\phi_{m,i}\rangle$$

où d indique le degré de dégénérescence.

Nous aurons les relations:

$$H_0 |\phi_{m,i}\rangle = E_{0m} |\phi_{m,i}\rangle$$

Les $\{|\phi_{m,i}\rangle\}_i$ forment une base d'un sous-espace de Hilbert de dimension d , qui est le sous-espace propre de la valeur propre E_{0m} .

Remarque. $|\phi_m\rangle$ étant normé nous aurons donc la relation: $\sum_i c_i^* c_i = 1$

Nous avons la relation

$$H_I |\phi_m\rangle + H_0 |\psi_m^{(1)}\rangle = E_m^{(1)} |\phi_m\rangle + E_{0m} |\psi_m^{(1)}\rangle$$

c'est à dire:

$$\sum_i c_i H_I |\phi_{m,i}\rangle + H_0 |\psi_m^{(1)}\rangle = \sum_i c_i E_m^{(1)} |\phi_{m,i}\rangle + E_{0m} |\psi_m^{(1)}\rangle$$

On multiplie à gauche par le bras $\langle\phi_m|$ avec:

$$\langle\phi_m| = \sum_j c_j^* \langle\phi_{m,j}|$$

Nous aurons alors :

$$E_m^{(1)} = \sum_{i,j} C_j^* C_i \langle \phi_{mj} | H_I | \phi_{mi} \rangle$$

puisque :

$$\sum_{i,j} C_j^* C_i E_m^{(1)} \langle \phi_{mj} | \phi_{mi} \rangle = E_m^{(1)} \cdot \sum_{i,j} C_j^* C_i = E_m^{(1)}$$

Il nous faut connaître la quantité $\langle \phi_{mj} | H_I | \phi_{mi} \rangle$ par la résolution, elle se calcule en diagonalisant H_I dans un sous-espace propre.

Si H_I est diagonale on se trouve dans une situation analogue à celle des cas non dégénérés.

6) Calcul des corrections. La structure fine.

Le hamiltonien de structure fine est :

$$H = H_0 + H_1 + H_2$$

avec :

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} - Z(r) \frac{e^2}{r}$$

$$H_1 = -\frac{1}{8} \cdot \frac{p^4}{\mu^3 c^2}$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\mu^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \cdot F(r)$$

où :

$$F(r) = \frac{1}{r} \cdot \frac{dV(r)}{dr}$$

Le hamiltonien de masse H_0 translate tous les niveaux de la même quantité, qui n'est pas liée au

potentiel mais au rapport des masses entre le noyau et l'électron.

Le hamiltonien de correction relativiste H_1 ne décale pas tous les niveaux de la même façon.

Le hamiltonien de correction spin-orbite décale et sépare à la fois les niveaux.

a) Correction relativiste

Le hamiltonien de correction relativiste est:

$$H_1 = -\frac{1}{8} \frac{p^4}{\mu^3 c^2}$$

Le hamiltonien H_1 commute avec le moment angulaire orbital \vec{L} :

$$[H_1, \vec{L}] = 0$$

et:

$$[H_1, \vec{L}^2] = 0$$

$$[H_1, L_z] = 0$$

$$[H_1, L_{\pm}] = 0$$

Les valeurs moyennes de H_1 sont indépendantes du nombre quantique m .

L'énergie $E_{n,l}$ est dégénérée $2 \cdot (2l + 1)$ fois.

Pour les alcalins l'énergie dépend à priori du nombre quantique l .

Nous avons:

$$\langle l, m' | H_1 | l, m \rangle = \delta_{m, m'} \langle l, m | H_1 | l, m \rangle$$

tel non pas l' car l'énergie est $E_{n,l}$.

or la valeur moyenne de H_1 ne dépend pas du nombre quantique m , d'où :

$$\langle \ell m' | H_1 | \ell m \rangle = \delta_{mm'} \langle \ell | H_1 | \ell \rangle$$

Remarque. Nous avons la relation de commutation :

$$[H_1, L_+] = 0$$

d'où :

$$\langle \ell m' | H_1 L_+ | \ell m \rangle = \langle \ell m' | L_+ H_1 | \ell m \rangle$$

et :

$$A \langle \ell m' | H_1 | \ell m+1 \rangle = B \langle \ell m' | H_1 | \ell m-1 \rangle$$

Le hamiltonien H_1 s'écrit :

$$H_1 = -\frac{1}{2\mu c^2} \left(\frac{p^2}{2\mu} \right)^2$$

donc :

$$H_1 = -\frac{1}{2\mu c^2} (H_0 - V(r))^2$$

Les vecteurs propres sont de la forme :

$$|\phi_{n\ell m}\rangle = \frac{u_{n\ell}(r)}{r} | \ell, m_\ell \rangle \otimes | s, m_s \rangle$$

On écrit par simplification :

$$|\phi_{\ell m \ell m}\rangle = | \ell m \ell m \rangle$$

Le déplacement d'énergie $\Delta E_{\text{rel}}(m, \ell)$ est donc :

$$\Delta E_{\text{rel}}(m, \ell) = \langle \ell m \ell | H_1 | \ell m \ell \rangle$$

donc :

$$\Delta E_{\text{rel}}(m, \ell) = \langle \ell m \ell | (H_0 - V(r))^2 | \ell m \ell \rangle$$

Nous avons:

$$\Delta E_{\text{rel}}(m, l) = \langle m l | H_0^2 | m l \rangle + \langle m l | V(r)^2 | m l \rangle - 2 \langle m l | H_0 | m l \rangle \langle m l | V(r) | m l \rangle$$

Et comme:

$$\langle m l | H_0 | m l \rangle = E_{m l}$$

alors nous avons:

$$\Delta E_{\text{rel}}(m, l) = E_{m l}^2 - 2 E_{m l} \langle m l | V(r) | m l \rangle + \langle m l | V(r)^2 | m l \rangle$$

b) Correction spin-orbite

Le hamiltonien de correction spin-orbite est:

$$H_2 = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \vec{S} \cdot \vec{L} \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right)$$

Cet hamiltonien commute avec \vec{L}^2 et \vec{S}^2 :

$$[H_2, \vec{L}^2] = 0$$

$$[H_2, \vec{S}^2] = 0$$

mais pas avec L_z et S_z :

$$[H_2, L_z] \neq 0$$

$$[H_2, S_z] \neq 0$$

Cet hamiltonien n'est donc pas diagonal dans la base $|m l m_s m_s\rangle$:

$$|m l m_s m_s\rangle = |\phi_{m l m}\rangle = \frac{u_{m l}(r)}{r} |l m\rangle \otimes |s m_s\rangle$$

Diagonaliser H_2 dans cette base revient à diagonaliser une matrice de dimension $4(2l+1)^2$.

On se trouve en effet dans une situation dans laquelle l'énergie est $2(2l+1)$ fois dégénérée, d'où la dimension de la matrice.

On utilise une base dans laquelle le hamiltonien H_2 est diagonal.

On définit le moment angulaire total par :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Les quantités J^2 et J_z sont définies par les nombres quantiques J et M , d'où la nouvelle base que l'on écrit :

$$|l, s, J, M\rangle$$

Les valeurs possibles des nombre quantique J seront donc :

$$J = l + \frac{1}{2} \quad \swarrow s$$

$$J = l - \frac{1}{2} \quad \swarrow s$$

et le nombre quantique M pourra prendre pour un J fixé les $2J+1$ valeurs définies par :

$$-J \leq M \leq J$$

Nous aurons donc pour un l donné, 2 valeurs possibles pour J , et $2(2J+1)$ valeurs possibles pour M .

Dans la nouvelle base on aura $2 \cdot (2l+1)$ vecteurs.

On a d'une manière tout à fait générale :

$$|l, s, J, M\rangle = \sum_{m, m_s} c_{m, m_s} |l, m, s, m_s\rangle$$

Dans cette base le hamiltonien H_2 est diagonal
Nous avons la relation de commutation:

$$[H_2, \vec{J}] = 0$$

Nous avons:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

d'où:

$$\vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}$$

donc:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$$

Nous avons:

$$H_2 \propto \vec{L} \cdot \vec{S}$$

donc écrire la relation de commutation $[H_2, \vec{J}]$ revient à écrire:

$$[\vec{L} \cdot \vec{S}, \vec{J}] = 0$$

Nous avons les relations de commutation:

$$[J, L^2] = 0 ; [S, J^2] = 0 ; [J, S^2] = 0$$

et:

$$[H_2, J^2] = 0 ; [H_2, S_z] = 0 ; [H_2, L^2] = 0$$

Nous avons:

$$H_2 |n l s J M\rangle = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{2} \frac{dV(r)}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L} |n l s J M\rangle$$

et comme:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$$

alors:

$$H_2 |n l s J M\rangle = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \frac{1}{2} \frac{dV(r)}{dr} \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) |n l s J M\rangle$$

donc:

$$H_2 |m l s J M\rangle = \frac{1}{2} \cdot \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \cdot \frac{1}{2} \frac{dV(r)}{dr} (J(J+1) - L(L+1) - s(s+1)) |m l s J M\rangle$$

La correction d'énergie spin-orbite ΔE_{so} est donc:

$$\Delta E_{so} (m, l, s, J) = \langle m l s J M | H_2 | m l s J M \rangle \quad \text{ne dépend pas de } l$$

c'est à dire:

$$\Delta E_{so} (m, l, s, J) = \frac{\hbar^2}{4\mu^2 c^2} (J(J+1) - L(L+1) - s(s+1)) \cdot \langle m l | \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} | m l \rangle$$

partie radiale

Remarques: Pour un potentiel $V(r)$ donné la quantité $\langle m l | \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} | m l \rangle$ dépend de l pour les atomes alcalins.
Tous les états à l donné, sont séparés en deux états.

Pour un l donné il y a deux valeurs possibles pour J :

$$J = l + \frac{1}{2}$$

$$J = l - \frac{1}{2}$$

donc deux valeurs possibles pour l'énergie. Nous aurons donc, pour un l donné les deux relations:

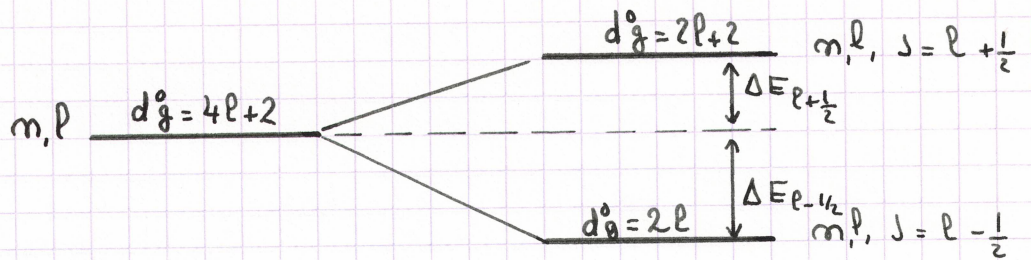
$$H_2 |m l s J = l + \frac{1}{2} M\rangle = E_2^{l + \frac{1}{2}} |m l s J = l + \frac{1}{2} M\rangle$$

$$H_2 |m l s J = l - \frac{1}{2} M\rangle = E_2^{l - \frac{1}{2}} |m l s J = l - \frac{1}{2} M\rangle$$

Chacun des états pour un l donné est double.

Le niveau correspondant à $J = l + \frac{1}{2}$ est dégénéré $2J+1 = 2l+2$ fois et celui correspondant à $J = l - \frac{1}{2}$ est dégénéré $2J+1 = 2l$ fois.

Nous pouvons faire une représentation schématique



Pour l'hydrogène ou pour le niveau p ($l=1$):

$$\Delta E_{3/2} + \Delta E_{1/2} \approx 10^{-3} \text{ eV}$$

Pour le Sodium ou pour le niveau p ($l=1$):

$$\Delta E_{3/2} + \Delta E_{1/2} \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ eV.}$$

Remarque. Notation des niveaux d'énergie:

$$n^{2s+1} L_J$$

avec: $L = s$ pour $l=0$; $L = p$ pour $l=1$; $L = d$ pour $l=2$.

Application: cas de l'atome d'hydrogène.

Nous avons:

$$V(r) = \frac{e^2}{r}$$

donc:

$$\langle ml | \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} | ml \rangle = \frac{e^2}{m^3} \cdot \frac{1}{l(l+1)(l+1/2)} \cdot \frac{1}{a_0^3}$$

Les corrections d'énergie sont alors:

$$\text{pour } J = l + \frac{1}{2}: \quad \Delta E_{s_0} = \frac{1}{4} mc^2 \alpha^4 \frac{1}{m^3 (l+1)(l+1/2)}$$

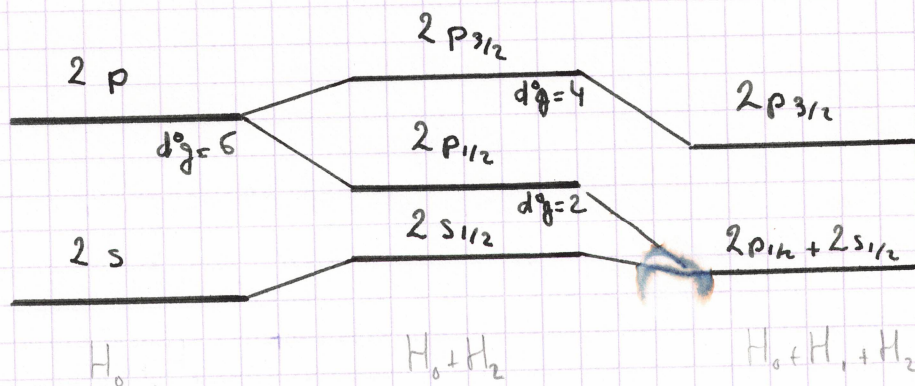
$$\text{pour } J = l - \frac{1}{2}: \quad \Delta E_{s_0} = -\frac{1}{4} mc^2 \alpha^4 \frac{1}{m^3 l(l+1/2)}$$

Nous avons donc:

$$\Delta E_{s_0} > 0 \quad \text{si } J = l + \frac{1}{2}$$

$$\Delta E_{s_0} < 0 \quad \text{si } J = l - \frac{1}{2}$$

Nous pouvons faire une représentation schématique.



La correction spin-orbite lève en partie la dégénérescence.

On a une dégénérescence accidentelle par recouvrement des niveaux $2p_{1/2}$ et $2s_{1/2}$ (effet Lamb)

Cette dégénérescence n'existe que pour l'hydrogène.

Pour les atomes alcalins on n'a pas cet effet.

Pour les alcalins on aura:

$$\langle ml | \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} | ml \rangle = \frac{e^2}{m^* a_0^3} \cdot \frac{1}{P(L+1)(L+1/2)} \cdot \frac{1}{a_0^3}$$

↳ dépend de Z

7) Théorème de Wigner-Eckart. Rappels.

On considère un opérateur vectoriel \vec{V} de composantes V_x, V_y, V_z . On définit les opérateurs V_+ et V_- :

$$V_+ = V_x + iV_y$$

$$V_- = V_x - iV_y$$

Un opérateur vectoriel \vec{V} vérifie la relation de commutation :

$$[J_i, V_i] = 0$$

et on a :

$$[J_i, V_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} V_k$$

Le but du problème est de calculer la quantité :

$$\langle JM | \bar{V} | J'M' \rangle$$

Le théorème de Wigner Eckart permet d'exprimer la valeur moyenne $\langle \bar{V} \rangle$ en fonction des éléments de matrice de $\bar{J} \cdot \bar{V}$ et de \bar{J} , et de déterminer des règles de sélection :

1) Nous avons les relations :

$$[J_i, V_i] = 0$$

$$[J_i, V_j] = i \hbar \epsilon_{ijk} V_k$$

desquelles on en déduit les relations :

$$[J_x, V_{\pm}] = \mp \hbar V_z$$

$$[J_y, V_{\pm}] = -i \hbar V_z$$

$$[J_z, V_{\pm}] = \pm \hbar V_{\pm}$$

$$[J_+, V_+] = 0$$

$$[J_+, V_-] = 2 \hbar V_z$$

$$[J_-, V_+] = -2 \hbar V_z$$

$$[J_-, V_-] = 0$$

Ces relations limitent le nombre d'éléments de matrice non nuls de V_+ , V_- , et V_z dans une représentation $|JM\rangle$

Comme V_z commute avec J_z il n'a d'élément de matrice non nuls qu'entre des vecteurs $|JM\rangle$ et $|J'M\rangle$ associés à la même valeur propre M de J_z . Nous avons :

$$\langle JM | V_z | J'M' \rangle \neq 0 \quad \text{si } M' = M$$

c'est à dire :

$$\langle JM | V_z | J'M' \rangle = \langle JM | V_z | J'M \rangle \delta_{MM'}$$

D'autre part V_{\pm} est égal, au signe et à une constante près

au commutateur de J_z avec V_{\pm} :

$$V_{\pm} = \pm \frac{1}{\hbar} [J_z, V_{\pm}]$$

ce qui implique :

$$\langle JM | V_{\pm} | J' M' \rangle = \pm \frac{1}{\hbar} \{ \langle JM | J_z V_{\pm} | J' M' \rangle - \langle JM | V_{\pm} J_z | J' M' \rangle \}$$

donc :

$$\langle JM | V_{\pm} | J' M' \rangle = \pm (M - M') \langle JM | V_{\pm} | J' M' \rangle$$

Nous avons donc :

$$\langle JM | V_{\pm} | J' M' \rangle \neq 0 \quad \text{si } M - M' = \pm 1$$

c'est à dire :

$$\langle JM | V_{\pm} | J' M' \rangle = \langle JM | V_{\pm} | J' M \mp 1 \rangle \delta_{MM \mp 1}$$

2) Calculons le commutateur :

$$[J^2, \vec{V}]$$

On commence par calculer le commutateur $[J^2, V_k]$, où $k = x, y, z$, et on en déduira $[J^2, \vec{V}]$. Nous avons :

$$\begin{aligned} [J^2, V_k] &= [\sum_{k'} J_{k'}^2, V_k] = \sum_{k'} [J_{k'}^2, V_k] \\ &= \sum_{k'} \{ J_{k'} [J_{k'}, V_k] + [J_{k'}, V_k] J_{k'} \} \\ &= i\hbar \sum_{k'} \{ J_{k'} V_j \epsilon_{k'k_j} + V_j J_{k'} \epsilon_{k'k_j} \} \end{aligned}$$

Pour $k = x, y, z$ on aura les relations :

$$[J^2, V_x] = i\hbar \{ (V_y J_z - V_z J_y) - (J_y V_z - J_z V_y) \}$$

$$[J^2, V_y] = i\hbar \{ (V_x J_z - V_z J_x) - (J_x V_z - J_z V_x) \}$$

$$[J^2, V_z] = i\hbar \{ (V_x J_y - V_y J_x) - (J_x V_y - J_y V_x) \}$$

Ces dernières relations s'écrivent sous la forme plus générale:

$$[J^2, \vec{V}] = i\hbar (\vec{V} \times \vec{J} - \vec{J} \times \vec{V})$$

Calculons le commutateur $[J^2, [J^2, \vec{V}]]$. Nous avons:

$$\begin{aligned} [J^2, [J^2, \vec{V}]] &= i\hbar \{ [J^2, \vec{V}] \times \vec{J} - \vec{J} \times [J^2, \vec{V}] \} \\ &= -\hbar^2 \{ (\vec{V} \times \vec{J}) \times \vec{J} - (\vec{J} \times \vec{V}) \times \vec{J} - \vec{J} \times (\vec{V} \times \vec{J}) + \vec{J} \times (\vec{J} \times \vec{V}) \} \end{aligned}$$

Il nous faut calculer les quantités $(\vec{V} \times \vec{J}) \times \vec{J}$; $(\vec{J} \times \vec{V}) \times \vec{J}$; $\vec{J} \times (\vec{V} \times \vec{J})$; $\vec{J} \times (\vec{J} \times \vec{V})$. Nous avons:

$$(\vec{V} \times \vec{J}) = (V_y J_z - V_z J_y) \hat{x} + (V_z J_x - V_x J_z) \hat{y} + (V_x J_y - V_y J_x) \hat{z}$$

et:

$$\begin{aligned} (\vec{V} \times \vec{J}) \times \vec{J} &= (V_z J_x J_z - V_x J_z^2 - V_x J_y^2 + V_y J_x J_y) \hat{x} \\ &\quad + (V_x J_y J_x - V_y J_x^2 - V_y J_z^2 + V_z J_y J_z) \hat{y} \\ &\quad + (V_y J_z J_y - V_z J_y^2 - V_z J_x^2 + V_x J_z J_x) \hat{z} \end{aligned}$$

Pour $k = x, y, z$ nous avons:

$$V_k \cdot J^2 = V_k J_x^2 + V_k J_y^2 + V_k J_z^2$$

puisque:

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$$

Nous avons la relation de commutation:

$$[J_k, J_p] = i\hbar \epsilon_{kpm} J_m$$

d'où on en déduit:

$$V_p J_k J_p = V_p J_p J_k + i\hbar \epsilon_{kpm} V_p J_m$$

Nous avons de plus la relation:

$$[V_i, J_i] = V_i J_i - J_i V_i = 0$$

Nous avons alors la relation.

$$(\vec{V} \times \vec{J}) \times \vec{J} = -\vec{V} J^2 + i\hbar(\vec{V} \times \vec{J}) + \vec{J}(\vec{V} \cdot \vec{J})$$

Nous obtenons en faisant un calcul identique les trois autres relations:

$$(\vec{J} \times \vec{V}) \times \vec{J} = \vec{V} J^2 + i\hbar(\vec{V} \times \vec{J}) - \vec{J}(\vec{V} \cdot \vec{J})$$

$$\vec{J} \times (\vec{V} \times \vec{J}) = J^2 \vec{V} + i\hbar(\vec{J} \times \vec{V}) - \vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V})$$

$$\vec{J} \times (\vec{J} \times \vec{V}) = -J^2 \vec{V} + i\hbar(\vec{J} \times \vec{V}) + \vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V})$$

Nous avons donc par $[J^2, [J^2, \vec{V}]]$:

$$[J^2, [J^2, \vec{V}]] = -\hbar^2 \{ -2\vec{V} \cdot J^2 - 2J^2 \vec{V} + 2\vec{J}(\vec{V} \cdot \vec{J}) + 2\vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) \}$$

Nous avons :

$$\vec{J} \cdot \vec{V} = \vec{V} \cdot \vec{J}$$

puisque :

$$[J_i, V_i] = 0$$

D'où :

$$[J^2, [J^2, \vec{V}]] = 2\hbar^2 \{ \vec{V} \cdot J^2 + J^2 \vec{V} - 2\vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) \}$$

Nous avons en développant le commutateur $[J^2, [J^2, \vec{V}]]$ la relation :

$$[J^2, [J^2, \vec{V}]] = J^4 \vec{V} - 2J^2 \vec{V} J^2 + \vec{V} J^4$$

En égalant les deux dernières relations nous obtenons alors la relation :

$$J^4 \vec{V} - 2J^2 \vec{V} J^2 + \vec{V} J^4 = 2\hbar^2 \{ \vec{V} J^2 + J^2 \vec{V} - 2\vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) \}$$

3) Considérons cette dernière relation. Nous pouvons l'écrire sous la forme:

$$4\hbar^2 \vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) = 2\hbar^2 \{ \vec{V} J^2 + J^2 \vec{V} \} + 2J^2 \vec{V} J^2 - J^4 \vec{V} - \vec{V} J^4$$

Nous en déduisons la relation:

$$4\hbar^2 \langle JM | \vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) | J'M' \rangle = \left[2\hbar^4 \{ J'(J'+1) + J(J+1) \} + 2\hbar^4 J(J+1) J'(J'+1) - \hbar^4 \{ J(J+1) \}^2 - \hbar^4 \{ J'(J'+1) \}^2 \right] \langle JM | \vec{V} | J'M' \rangle$$

soit:

$$4 \langle JM | \vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) | J'M' \rangle = \hbar^2 \left[2 \{ J'(J'+1) + J(J+1) \} - \{ J(J+1) J'(J'+1) \}^2 \right] \langle JM | \vec{V} | J'M' \rangle$$

4) Calculons la quantité $\langle JM | \vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) | J'M' \rangle$. Nous avons:

$$\langle JM | \vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) | J'M' \rangle = \sum_{J''M''} \langle JM | \vec{J} | J''M'' \rangle \langle J''M'' | \vec{J} \cdot \vec{V} | J'M' \rangle$$

en utilisant la relation de fermeture:

$$\sum_{J''M''} |J''M''\rangle \langle J''M''| = 1$$

Nous avons:

$$\langle J''M'' | \vec{J} \cdot \vec{V} | J'M' \rangle = \langle J'' | \vec{J} \cdot \vec{V} | J' \rangle \cdot \delta_{J''J'} \cdot \delta_{M''M'}$$

indépendant de M''

La qualité scalaire de l'opérateur $\vec{J} \cdot \vec{V}$ a comme conséquence que la valeur moyenne $\langle J | \vec{J} \cdot \vec{V} | J \rangle$ est indépendante de M .

L'élément de matrice $\langle J''M'' | \vec{J} \cdot \vec{V} | J'M' \rangle$ est différent de 0 si ou a $J'' = J'$ et $M'' = M'$.

Nous aurons alors:

$$\langle JM | \vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) | J'M' \rangle = \sum_{J''M''} \langle JM | \vec{J} | J''M'' \rangle \langle J''M'' | \vec{J} \cdot \vec{V} | J'M' \rangle \delta_{J''J'} \delta_{M''M'}$$

• Si $J'' \neq J'$ alors :

$$\langle JM | \vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) | J'M' \rangle = 0$$

d'où :

$$\langle JM | \vec{V} | J'M' \rangle = 0$$

• Si $J'' = J'$ alors :

$$\langle JM | \vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) | J'M' \rangle = \sum_{M''} \langle JM | \vec{J} | J'M'' \rangle \langle J' | \vec{J} \cdot \vec{V} | J' \rangle \delta_{M''M'}$$

• Si $M'' \neq M'$ alors :

$$\langle JM | \vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) | J'M' \rangle = 0$$

d'où :

$$\langle JM | \vec{V} | J'M' \rangle = 0$$

• Si $M'' = M'$ alors :

$$\langle JM | \vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) | J'M' \rangle = \sum_{M'} \langle JM | \vec{J} | J'M' \rangle \langle J' | \vec{J} \cdot \vec{V} | J' \rangle$$

où M' prend les valeurs :

$$M' = M$$

$$M' = M - 1$$

$$M' = M + 1$$

• Prenons le cas où $J'' = J'$ et $M'' = M'$

- Si $J' = J$. Nous aurons pour M' donné la relation :

$$\langle JM | \vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) | JM' \rangle = \langle JM | \vec{J} | JM' \rangle \langle J | \vec{J} \cdot \vec{V} | J \rangle$$

et aussi la relation :

$$\langle JM | \vec{J}(\vec{J} \cdot \vec{V}) | JM' \rangle = \hbar^2 J(J+1) \langle JM | \vec{V} | JM' \rangle$$

Nous en déduisons alors la relation :

$$\langle JM | \vec{V} | JM' \rangle = \frac{1}{J(J+1)\hbar^2} \langle JM | J^2 | JM' \rangle \langle J | J_z | J \rangle$$

où M' peut prendre les valeurs:

$$M' = M$$

$$M' = M - 1$$

$$M' = M + 1$$

- Si $J' \neq J$. L'élément de matrice $\langle JM | \vec{V} | J'M' \rangle$ est nul si $J' = J - 1$ ou $J' = J + 1$:

$$\langle JM | \vec{V} | J'M' \rangle \neq 0$$

par:

$$J' = J - 1$$

$$J' = J + 1$$

Conclusion: L'élément de matrice:

$$\langle JM | \vec{V} | JM' \rangle$$

est différent de 0 si:

$$J' = J \quad ; \quad J' = J - 1 \quad ; \quad J' = J + 1$$

et:

$$M' = M \quad ; \quad M' = M - 1 \quad ; \quad M' = M + 1$$

Avec dans le cas particulier où $J' = J$:

$$\langle JM | \vec{V} | JM' \rangle = \frac{1}{J(J+1)\hbar^2} \langle JM | J^2 | JM' \rangle \langle J | J_z | J \rangle$$

8) La structure hyperfine. *Hydrogène et alcalin*

Le hamiltonien de structure hyperfine est de la forme :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3$$

où :

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} - Z(r) \frac{e^2}{r}$$

$$H_1 = -\frac{1}{8} \frac{p^4}{\mu^3 c^2}$$

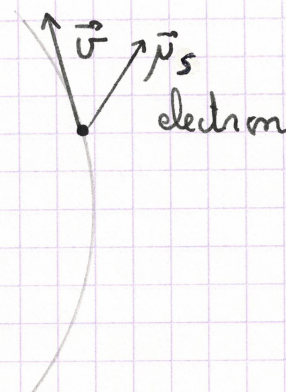
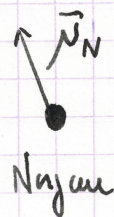
$$H_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\mu^2 c^2} \cdot \vec{S} \cdot \vec{L} \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \right)$$

et H_3 est le hamiltonien hyperfin, qui tient compte du moment magnétique du noyau.

Le noyau est composé de proton et de neutron, chacun d'eux ayant un spin.

Les moments magnétiques des particules composant un atome, interagissent entre eux.

On notera les moments magnétiques des protons, neutrons et électrons respectivement par $\vec{\mu}_p$, $\vec{\mu}_n$ et $\vec{\mu}_e$.



Pour le noyau et l'électron on notera leur moment magnétique par $\vec{\mu}_N$ et $\vec{\mu}_s$

L'électron se déplace à une vitesse \vec{v} .

Le mouvement de l'électron autour du noyau crée un champ magnétique \vec{B} .

On a deux types d'interaction :

- Interaction spin - spin ($\vec{\mu}_N - \vec{\mu}_S$)
- Interaction du moment magnétique $\vec{\mu}_N$ du noyau avec le champ magnétique \vec{B} créé par le mouvement de l'électron.

Nous avons pour les moments magnétiques :

$$\vec{\mu}_e = \vec{\mu}_s = -\frac{q}{m_e} \vec{S}$$

$$\vec{\mu}_p = \frac{q}{m_p} \eta_p \vec{S} \quad \eta_p \approx 2.79$$

$$\vec{\mu}_n = \frac{q}{m_n} \eta_n \vec{S} \quad \eta_n \approx -1.91$$

où η_p et η_n sont des constantes de l'ordre de l'unité.

Remarque. La correction de structure hyperfine est de l'ordre du 1/2000 de celle de la structure fine.

a) Le moment magnétique du noyau.

Le moment magnétique du noyau est donné par la formule générale :

$$\vec{\mu}_N = \frac{q}{M} \frac{g_N \vec{I}}{2}$$

où \vec{I} est le spin nucléaire, et $\frac{g_N}{2}$ une constante dépendant des noyaux (origine historique).

Dans un noyau ayant A nucléons on aura Z protons et $A-Z$ neutrons.

Si A est pair alors le moment magnétique I du

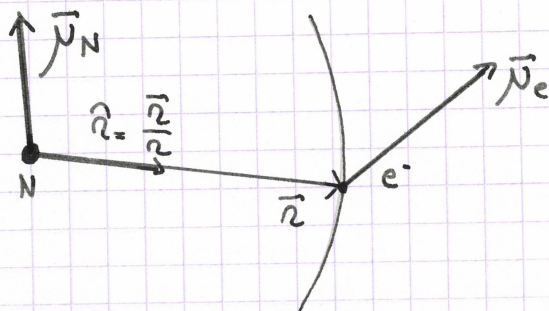
noyau est "pair" ($I = \frac{2m}{2}$ où m est entier) et si A est impair alors le moment magnétique I du noyau est "impair" ($I = \frac{2m+1}{2}$ où m est un entier).

Exemples. Nous avons les différents moments magnétiques :

Hydrogène	H	$I = \frac{1}{2} \times \hbar$
Helium	He	$I = 0 \times \hbar$
Lithium	Li	$I = \frac{1}{2} \times \hbar$
Sodium	Na	$I = \frac{1}{2} \times \hbar$
Cesium	Cs	$I = \frac{7}{2} \times \hbar$

Il existe deux types d'interaction avec le moment magnétique nucléaire.

i) Interaction du moment magnétique du noyau avec celui de l'électron.



L'énergie d'interaction entre les deux moments magnétiques $\vec{\mu}_N$ et $\vec{\mu}_e$ est :

$$E_{\text{int}} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left(\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_N - 3 (\vec{\mu}_e \cdot \vec{r}) (\vec{\mu}_N \cdot \vec{r}) \right)$$

d'où en faisant intervenir les quantités \vec{I} et \vec{S} :

$$E_{\text{int}} = -\frac{\mu_0}{4\pi r^3} \frac{q^2 \mu_N}{mM2} \left(\vec{S} \cdot \vec{I} - 3 (\vec{S} \cdot \vec{r}) (\vec{I} \cdot \vec{r}) \right)$$

Nous avons:

$$e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$$

et:

$$\frac{\mu_0}{4\pi} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2}$$

d'où par l'énergie d'interaction entre les deux moments magnétiques:

$$E_{\text{int}} = - \frac{e^2}{c^2} \cdot \frac{g_N}{2mM} \cdot \frac{1}{r^3} (\vec{S} \cdot \vec{I} - 3(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r}))$$

ii) Interaction entre le moment magnétique du noyau et le champ magnétique \vec{B} créé par le déplacement de l'électron.

L'électron se déplaçant autour du noyau crée un courant \vec{J} , donc il y a création d'un champ magnétique \vec{B} dans lequel se trouve plongé le noyau.

Nous avons les équations de Maxwell reliant le champ magnétique \vec{B} , le courant électrique \vec{J} et le potentiel vecteur \vec{A} :

$$\begin{aligned} \text{Rot } \vec{B} &= \vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} \\ \vec{B} &= \text{Rot } \vec{A} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \end{aligned}$$

Nous en déduisons la relation:

$$\Delta \vec{A} = -\mu_0 \vec{J}$$

Par intégration on aura:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int \frac{\vec{J}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}'$$

avec:

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = -q \vec{v}_e \delta(\vec{r} - \vec{r}_e(t))$$

d'où:

$$\vec{A}(\vec{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} q \vec{v}_e \cdot \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_e|}$$

Au point \vec{r} le champ magnétique $\vec{B}(\vec{r})$ est donné par:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r})$$

d'où:

$$\vec{B}(\vec{r}) = -\frac{\mu_0 q}{4\pi} \cdot \vec{v}_e \times \frac{\vec{r} - \vec{r}_e}{|\vec{r} - \vec{r}_e|^3}$$

Nous avons en particulier pour $\vec{r} = \vec{0}$, le champ magnétique:

$$\vec{B}(\vec{r} = \vec{0}) = -\frac{\mu_0 q}{4\pi} \frac{\vec{r}_e \times \vec{v}_e}{|\vec{r}_e|^3}$$

L'énergie d'interaction est alors:

$$E_{\text{int}} = -\vec{\mu}_N \cdot \vec{B}(\vec{r} = \vec{0})$$

sait avec:

$$\vec{\mu}_N = \frac{q}{M} \frac{g_N}{2} \vec{I}$$

et:

$$\vec{B}(\vec{r} = \vec{0}) = -\frac{\mu_0 q}{4\pi} \frac{\vec{r}_e \times \vec{v}_e}{|\vec{r}_e|^3}$$

$$E'_{\text{int}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{q^2}{M} \cdot \frac{g_N}{2} \cdot \frac{1}{r^3} \vec{I} \cdot (\vec{r}_e \times \vec{V}_e)$$

Nous avons pour le moment angulaire orbital de l'élec-
tron :

$$\vec{L} = \vec{r}_e \times m \vec{V}_e$$

et comme :

$$\frac{\mu_0}{4\pi} = \frac{e^2}{q^2 \cdot c^2}$$

alors l'énergie d'interaction s'écrit :

$$E'_{\text{int}} = \frac{e^2}{c^2} \cdot \frac{g_N}{2mM} \cdot \frac{1}{r^3} \cdot \vec{L} \cdot \vec{I}$$

Le hamiltonien hyperfin H_3 est alors :

$$H_3 = E_{\text{int}} + E'_{\text{int}}$$

c'est à dire :

$$H_3 = \frac{e^2}{c^2} \frac{g_N}{2mM} \frac{1}{r^3} (\vec{L} \cdot \vec{I} - \vec{S} \cdot \vec{I} + 3(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r}))$$

En toute rigueur, le hamiltonien total statique
(sans influence extérieure) de l'atome hydrogénoïde
s'écrit :

$$H = H_0^{\text{classique}} + H_1^{\text{relativiste}} + H_2^{\text{spin-orbite}} + H_3^{\text{hyperfin}}$$

On doit considérer le hamiltonien hyperfin H_3
comme une perturbation par rapport au hamiltonien
de structure fine $H = H_0 + H_1 + H_2$.

b) Hamiltonien équivalent H'_3 .

Pour le système complet, les états libres sont :

$$|m l s J M_s\rangle \otimes |I M_I\rangle$$

Le hamiltonien de structure hyperfine H_3 commute avec L^2, S^2, I^2 mais ne commute pas avec L_z, I_z, J^2 .

Calculons la quantité :

$$\langle m l s J M' | H_3 | m l s J M \rangle$$

Nous avons :

$$\langle m l s J M' | H_3 | m l s J M \rangle = \frac{e^2 g_N}{c^2 2mM} \bar{I} \cdot \langle m l s J M' | \frac{1}{r^3} (\bar{L} \cdot \bar{S} + 3\bar{r} (\bar{S} \cdot \bar{r})) | m l s J M \rangle$$

On utilise le théorème de Wigner-Eckart. Soit \bar{O} un opérateur vectoriel, vérifiant la relation de commutation :

$$[J_i, O_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} O_k$$

Nous avons :

$$\langle J M' | \bar{O} | J M \rangle = \frac{1}{J(J+1)\hbar^2} \langle J M' | \bar{J} | J M \rangle \langle J | \bar{O} | J \rangle$$

Les quantités \bar{L}, \bar{S} et \bar{r} sont des opérateurs vectoriels et nous avons :

$$[\bar{S} \cdot \bar{r}, \bar{J}] = 0$$

donc la quantité $\frac{3\bar{r} (\bar{S} \cdot \bar{r})}{r^3} = \frac{3\bar{r} (\bar{S} \cdot \bar{r})}{r^5}$ est aussi un opérateur vectoriel.

D'après le théorème de Wigner Eckart, nous avons :

$$\langle m_P s J M' | \frac{\vec{L}}{r^3} | m_P s J M \rangle = \frac{1}{J(J+1)\hbar^2} \langle m_P | \frac{1}{r^3} | m_P \rangle \langle s J M' | \vec{J} | s J M \rangle \langle s J | \vec{J} | s J \rangle$$

or nous avons :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

donc :

$$\langle s J | \vec{J} \cdot \vec{L} | s J \rangle = \langle s J | \vec{L}^2 + \vec{S} \cdot \vec{L} | s J \rangle$$

et alors :

$$\langle m_P s J M' | \frac{\vec{L}}{r^3} | m_P s J M \rangle = \frac{1}{J(J+1)\hbar^2} \langle m_P | \frac{1}{r^3} | m_P \rangle \langle s J M' | \vec{J} | s J M \rangle \left\{ \langle s J | \vec{L}^2 | s J \rangle + \langle s J | \vec{S} \cdot \vec{L} | s J \rangle \right\}$$

Nous avons de la même manière :

$$\langle m_P s J M' | \frac{\vec{S}}{r^3} | m_P s J M \rangle = \frac{1}{J(J+1)\hbar^2} \langle m_P | \frac{1}{r^3} | m_P \rangle \langle s J M' | \vec{J} | s J M \rangle \left\{ \langle s J | \vec{S}^2 | s J \rangle + \langle s J | \vec{S} \cdot \vec{L} | s J \rangle \right\}$$

Nous avons :

$$(\vec{J} \cdot \vec{n}) \cdot (\vec{S} \cdot \vec{n}) = (\vec{L} \cdot \vec{n}) \cdot (\vec{S} \cdot \vec{n}) + (\vec{S} \cdot \vec{n}) (\vec{S} \cdot \vec{n})$$

or :

$$(\vec{L} \cdot \vec{n}) (\vec{S} \cdot \vec{n}) = 0 \quad \vec{L} \perp \vec{n}$$

et :

$$(\vec{S} \cdot \vec{n}) (\vec{S} \cdot \vec{n}) = (\vec{S} \cdot \vec{n})^2 = \frac{\hbar^2}{4} \vec{n}^2$$

puisque :

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma} \quad (\text{Pauli})$$

donc :

$$(\vec{S} \cdot \vec{n})^2 = \hbar^2 (\vec{\sigma} \cdot \vec{n})^2 = \frac{\hbar^2}{4} \vec{n}^2 \quad (\sigma^2 = 1)$$

Nous avons donc:

$$\langle m l s J M' | \frac{3\vec{z}(\vec{S}\cdot\vec{z})}{2^5} | m l s J M \rangle = \frac{1}{J(J+1)\hbar^2} \langle m l | \frac{1}{2^3} | m l \rangle \langle s J M' | \vec{J} | s J M \rangle \\ \times \langle s J | \frac{3}{4} \hbar^2 | s J \rangle$$

La valeur moyenne de l'hamiltonien hyperfin H_3 est donc:

$$\langle m l s J M' | H_3 | m l s J M \rangle = \frac{e^2 g_N}{c^2 2mM} \frac{1}{J(J+1)\hbar^2} \vec{I} \cdot \langle m l | \frac{1}{2^3} | m l \rangle \\ \times \langle s J M' | \vec{J} | s J M \rangle \cdot \langle s J | \vec{L}^2 - \vec{S}^2 + \frac{3}{4} \hbar^2 | s J \rangle$$

or nous avons:

$$\langle s J | \vec{L}^2 - \vec{S}^2 + \frac{3}{4} \hbar^2 | s J \rangle = l(l+1)\hbar^2 - s(s+1)\hbar^2 + \frac{3}{4} \hbar^2$$

et comme $s = \frac{1}{2}$ alors:

$$\langle s J | \vec{L}^2 - \vec{S}^2 + \frac{3}{4} \hbar^2 | s J \rangle = l(l+1)\hbar^2$$

Nous avons donc:

$$\langle m l s J M' | H_3 | m l s J M \rangle = \frac{e^2 g_N}{c^2 2mM} \frac{l(l+1)\vec{I}^2}{J(J+1)} \langle m l | \frac{1}{2^3} | m l \rangle \langle s J M' | \vec{J} | s J M \rangle$$

On définit le hamiltonien équivalent H_3' par:

$$H_3'^{l \neq 0} = \frac{e^2 g_N}{c^2 2mM} \frac{l(l+1)}{J(J+1)} \left\langle \frac{1}{2^3} \right\rangle \vec{I} \cdot \vec{J} \quad \text{si } l \neq 0$$

$$H_3'^{l=0} = \frac{e^2 g_N}{c^2 2mM} \left(\frac{8\pi}{3} \langle J \cdot \vec{z} \rangle \right) \vec{I} \cdot \vec{S} \quad \text{si } l = 0 \quad (\vec{J} = \vec{S})$$

Nous avons dans la base $|m l s J M\rangle$:

$$\langle m l s J M' | H_3 | m l s J M \rangle = \langle m l s J M' | H_3' | m l s J M \rangle$$

Pour l et J donnés le hamiltonien equivalent H'_3 est donc de la forme:

$$H'_3 = K \vec{I} \cdot \vec{J}$$

On définit le moment angulaire total hyperfin \vec{F} par la relation:

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$$

On utilisera les opérateurs \vec{F}^2 et \vec{F}_z avec les vecteurs propres $|m_l, s, J, I, F, M_F\rangle$.

Nous avons:

$$\vec{I} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2} (F^2 - J^2 - I^2)$$

Dans la base $|m_l, s, J, I, F, M_F\rangle$ nous aurons:

$$\vec{I} \cdot \vec{J} |m_l, s, J, I, F, M_F\rangle = \frac{1}{2} \hbar^2 (F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)) |m_l, s, J, I, F, M_F\rangle$$

La correction d'énergie ΔE_3 est donc:

$$\Delta E_3 = \Delta E_3(m_l, s, J, I, F) = \langle m_l, s, J, I, F, M_F | H'_3 | m_l, s, J, I, F, M_F \rangle$$

c'est à dire:

$$\Delta E_3 = \frac{e^2 g_N}{c^2 2mM} \frac{P(P+1)}{J(J+1)} \langle m_l | \frac{1}{r^3} | m_l \rangle \langle J, I, F, M_F | \vec{I} \cdot \vec{J} | J, I, F, M_F \rangle$$

Nous avons:

$$a = \frac{e^2}{\hbar c}$$

$$a_0 = \frac{\hbar}{m c a}$$

donc:

$$\frac{e^2}{c^2} \frac{g_N}{2mM} = a^4 \cdot m c^2 \frac{m}{M} \frac{g_N}{2} \cdot \frac{1}{\hbar^2}$$

La correction d'énergie ΔE_3 est alors pour $l \neq 0$:

$$\Delta E_3^{l \neq 0} = \frac{1}{2} (F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)) \frac{P(l+1)}{J(J+1)} \frac{g_N}{2} \alpha^4 m c^2 \frac{m}{M} \langle m_l | \frac{a_0^3}{2^3} | m_l \rangle$$

et la correction d'énergie ΔE_3 pour $l=0$:

$$\Delta E_3^{l=0} = \frac{1}{2} (F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)) \frac{g_N}{2} \alpha^4 m c^2 \frac{m}{M} a_0^3 \frac{8\pi}{3} \langle m_l | \delta(\vec{r}) | m_l \rangle$$

Nous avons:

$$\langle m_l | \delta(\vec{r}) | m_l \rangle = \int |R_{m_l}(\vec{r}) Y_l^m(\theta, \varphi)|^2 \delta(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

donc:

$$\langle m_l | \delta(\vec{r}) | m_l \rangle = \frac{1}{4\pi} |R_{m_0}(\vec{r}=\vec{0})|^2$$

Remarque. Le nombre quantique F est tel que

$$|I - J| \leq F \leq I + J$$

selon la sélection $\Delta F = 0$

c) Exemples.

i) Hydrogène.

Pour le niveau fondamental 1s nous avons:

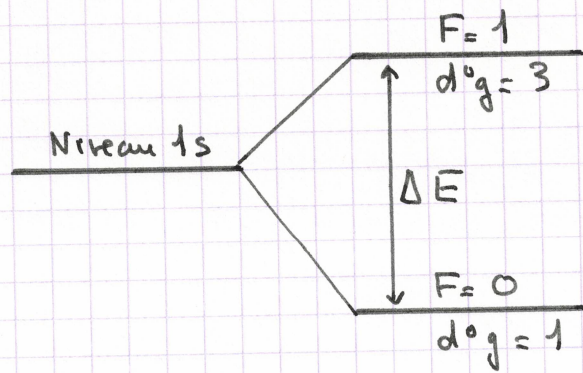
$$\left\{ \begin{array}{l} J = S = \frac{1}{2} \\ I = \frac{1}{2} \\ F = 0 \text{ ou } F = 1 \end{array} \right. \quad (d^{\circ} = 2F + 1)$$

Si $F=0$ le niveau n'est pas dégénéré

Si $F=1$ le niveau est dégénéré 3 fois

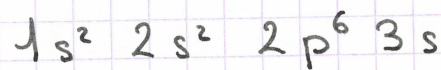
L'écart entre les deux niveaux ΔE est de l'ordre de $5,9 \cdot 10^{-6}$ eV ce qui correspond à une longueur d'onde de 21,4 nm (utilisée en astrophysique)

Nous avons la représentation schématique suivante.



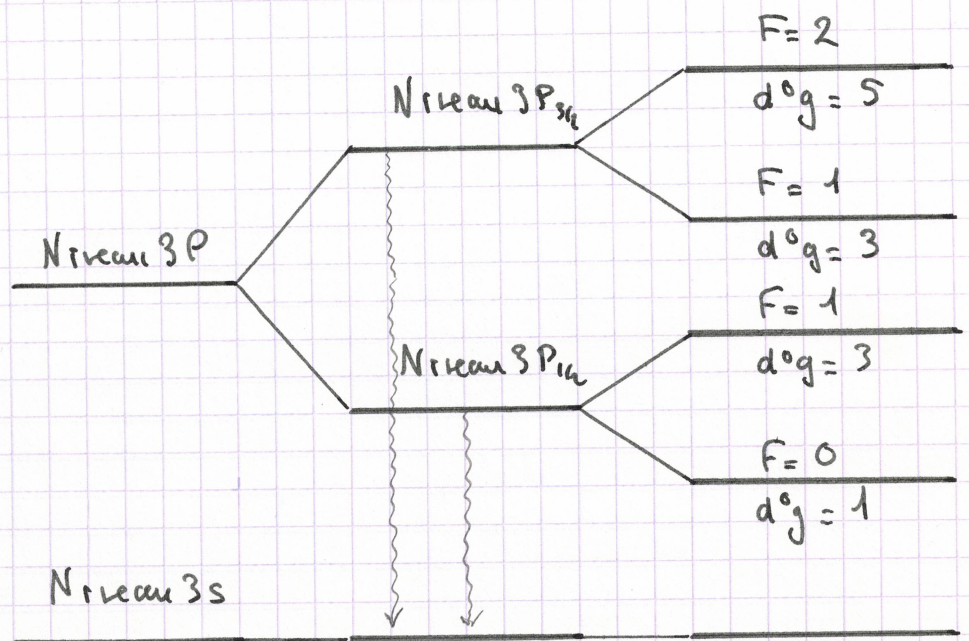
ii) Lithium. ($I = \frac{1}{2}$)

Dans l'état fondamental ($m = 3$ et $l = 0$) la structure électronique du Lithium est :



Pour $l = 1$, J prend les valeurs $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$

Nous avons la représentation schématique suivante.



Le doublet du Lithium est due aux transitions entre les niveaux $3P_{3/2}$ et $3P_{1/2}$ vers le niveau $3s$.

9) Atomes dans des champs statiques: effets Zeeman et Stark

La situation la plus générale pour un système atomique, c'est d'être dans un champ électromagnétique variable, ce qui introduit des transitions entre les différents niveaux.

Nous ne considérerons que des champs statiques (c'est à dire indépendant du temps) et homogènes.

Nous aurons alors des interactions entre ces champs et les moments dipolaires (magnétique ou électrique) du système atomique.

Le hamiltonien sera alors de la forme :

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_3 + H_{\text{statique}}$$

où $H_0 + H_1 + H_2$ est le hamiltonien de structure fine et

$H_0 + H_1 + H_2 + H_3$ est le hamiltonien de structure hyperfine.

Le hamiltonien statique H_{statique} est fonction du champ statique.

On considérera le hamiltonien statique H_{statique} comme étant une perturbation du hamiltonien de structure hyperfine.

Pour le hamiltonien complet H on aura plusieurs bases possibles. On n'utilisera pas de nouvelle base.

Nous utiliserons l'une des trois bases suivantes :

$$|m, l, s, m_l, m_s\rangle$$

$$|m, l, s, J, M\rangle$$

$$|m, l, J, I, F, M_F\rangle$$

Pour des calculs rigoureux, c'est à dire en tenant compte de tous les termes du Hamiltonien complet, on doit utiliser la base $|m, p, J, M\rangle$.

Mais dans cette base les calculs sont difficiles. Nous choisirons alors la base à utiliser selon l'ordre de grandeur de la perturbation de H_{statique} devant le Hamiltonien H_2 de correction spin-orbite.

Remarque. On négligera le Hamiltonien de correction hyperfine H_3 dans le Hamiltonien complet H .

Le choix de la base se faisant suivant les ordres de grandeurs entre les deux Hamiltonien H_2 et H_{statique} nous avons donc trois cas à considérer.

Si on a :

$$H_{\text{statique}} \ll H_2$$

on choisira la base dans laquelle H_2 sera diagonal, c'est à dire la base $|m, p, s, J, M\rangle$

Si on a :

$$H_{\text{statique}} \gg H_2$$

on choisira la base $|m, p, s, m_p, m_s\rangle$

Si H_{statique} et H_2 sont du même ordre de grandeur, alors on devra diagonaliser le Hamiltonien $H_2 + H_{\text{statique}}$.

Le choix de la base dépend du choix du champ statique.

Si le champ statique est un champ magnétique \vec{B} , nous avons deux cas à distinguer :

- $H_{\text{statique}} < H_z$: effet Zeeman
- $H_{\text{statique}} > H_z$: effet Paschen-Back

Si le champ statique est un champ électrique \vec{E} on a l'effet Stark.

a) Champ magnétique statique.

On considère un champ magnétique \vec{B} statique et homogène. Soit $\vec{\mu}$ le moment magnétique total de l'atome. Nous avons :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S + \vec{\mu}_N$$

où $\vec{\mu}_L$, $\vec{\mu}_S$ et $\vec{\mu}_N$ sont respectivement les moments angulaires orbital, de spin et du noyau. Nous avons :

$$\vec{\mu}_L = -\frac{q}{2m} \vec{L}$$

$$\vec{\mu}_S = -\frac{q}{m} \vec{S}$$

On pourra négliger le moment angulaire du noyau devant les autres moments angulaires orbital et de spin.

(Si on avait à calculer sans $\vec{\mu}_N$ le pb dans un cas où il est pris en compte avec $\vec{\mu}_N$)
Nous avons donc :

$$\vec{\mu} \sim \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$$

Le hamiltonien statique H_{statique} est donc défini par :

$$H_{\text{statique}} = H_B = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Nous avons donc : (avec $\hbar = 1$)

$$H_B = \frac{q}{2m} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}$$

d'où en choisissant l'axe de quantification selon l'axe Oz :

$$H_B = \frac{q}{2m} (L_z + 2S_z) \cdot B_z$$

Le hamiltonien statique H_B commute avec les opérateurs L_z , S_z , L^2 , S^2 et J_z , mais ne commute pas avec l'opérateur J^2 . Nous avons donc les relations de commutation :

$$\begin{aligned} [H_B, L_z] &= 0 \\ [H_B, S_z] &= 0 \\ [H_B, L^2] &= 0 \\ [H_B, S^2] &= 0 \\ J_z = L_z + S_z &\rightarrow [H_B, J_z] = 0 \\ [H_B, J^2] &\neq 0 \end{aligned}$$

La base naturelle pour le hamiltonien H_B (c'est à dire la base dans laquelle il est diagonal) est donc la base $|m, l, s, m_s\rangle$

a.1) Effet Zeeman.

On considère le cas où on a $H_B \ll H_2$, c'est à dire le cas où l'atome est en champ faible.

On utilisera la base qui diagonalise le hamiltonien H_2 , c'est à dire la base $|m, l, s, JM\rangle$.

Remarque. La valeur du champ magnétique \vec{B} telle que l'on ait $H_B = H_2$ est de l'ordre du Tesla (10^4 Gauss).

La correction d'énergie ΔE_B au premier ordre est donc :

$$\Delta E_B = \langle m' P_s' J M' | H_B | m P_s J M \rangle$$

On nous aurons une levée de la dégénérescence car les valeurs moyennes pour deux nombres quantiques M différents sont différentes. Nous écrivons donc pour la correction d'énergie ΔE_B :

$$\Delta E_B = \Delta E_B^{MM'} = \langle m P_s J M' | H_B | m P_s J M \rangle$$

c'est à dire :

$$\Delta E_B = \frac{q}{2m} B_z \langle m P_s J M' | L_z + 2S_z | m P_s J M \rangle$$

soit :

$$\Delta E_B = \frac{q}{2m} B_z J_{MM'} \langle m P_s J M | L_z + 2S_z | m P_s J M \rangle$$

On a une levée de la dégénérescence. En effet, aux opérateurs L_z et S_z correspondent les nombres quantiques M_L et M_S , et nous avons $M = M_L + M_S$, donc pour chaque valeur de M nous aurons une valeur de la correction d'énergie ΔE_B , d'où la levée de la dégénérescence.

Pour calculer la quantité $\langle m P_s J M | L_z + 2S_z | m P_s J M \rangle$ nous utilisons le théorème de Wigner-Eckart.

Nous avons :

$$\langle m P_s J M | L_z + 2S_z | m P_s J M \rangle = \frac{\langle m P_s J M | J | m P_s J M \rangle \langle m P_s J M | J(L_z + 2S_z) | m P_s J M \rangle}{J(J+1)\hbar^2}$$

Nous avons :

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

$$S \cdot S = L \cdot S = \frac{1}{2} (L^2 + S^2 + J^2)$$

d'où :

$$J(\mathbf{J} + \mathbf{S}) = L^2 + J \cdot S = J^2 + \frac{1}{2} (L^2 + S^2 + J^2)$$

$$J(\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \frac{1}{2} (3J^2 - L^2 + S^2)$$

Nous aurons alors :

$$\langle m_P s J M | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | m_P s J M \rangle = \frac{\langle m_P s J M | J | m_P s J M \rangle}{2J(J+1)\hbar^2} \cdot \langle m_P s J M | 3J^2 - L^2 + S^2 | m_P s J M \rangle$$

c'est à dire :

$$\langle m_P s J M | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | m_P s J M \rangle = \frac{3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \langle m_P s J M | J | m_P s J M \rangle$$

d'où avec l'axe de quantification selon l'axe Oz :

$$\langle m_P s J M | L_z + 2S_z | m_P s J M \rangle = M \hbar \frac{3J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

puisque l'on a :

$$\langle m_P s J M | J_z | m_P s J M \rangle = M \hbar$$

On définit le facteur de Landé, qui est un terme de structure, par la relation :

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Nous aurons donc :

$$\langle m_P s J M | L_z + 2S_z | m_P s J M' \rangle = g \cdot M \hbar \delta_{n,n'}$$

La correction d'énergie ΔE_B est alors :

$$\Delta E_B = \frac{q}{2m} \hbar B_z M \left(\frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right)$$

c'est à dire :

$$\Delta E_B = \frac{q}{2m} \hbar B_z M g$$

Pour un nombre quantique J donné ($|L-S| \leq J \leq L+S$) il y a ena $2J+1$ valeurs possibles pour le nombre quantique M ($-J \leq M \leq J$).

Remarque. Notation des niveaux d'énergie :

$$n \quad {}^{2S+1}L_J$$

Le facteur de Landé se calcul facilement. Nous avons :

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

ΔS \ J	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
$2S \quad L=0$	2	/	/	/
$2P \quad L=1$	$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3}$	/	/
$2D \quad L=2$	/	$\frac{4}{5}$	$\frac{6}{5}$	/
$2F \quad L=3$	/	/	$\frac{6}{7}$	$\frac{8}{7}$

Remarque. Le facteur de Landé est un facteur qui tend vers 1 lorsque l'on monte dans les états excités (c'est à dire lorsque J augmente).

Remarque. Des transitions entre les différents niveaux d'énergie vont apparaître. On admettra que ces transitions obéissent à l'une des relations :

$$\Delta M = 0$$

$$\Delta M = -1$$

$$\Delta M = 1$$

(Règle de sélection que l'on admet)

Exemple: Doublet de Sodium.

Pour un champ magnétique \vec{B} nul les niveaux se séparent en plusieurs sous-niveaux.

Pour un champ magnétique \vec{B} de 1 Gauss nous avons :

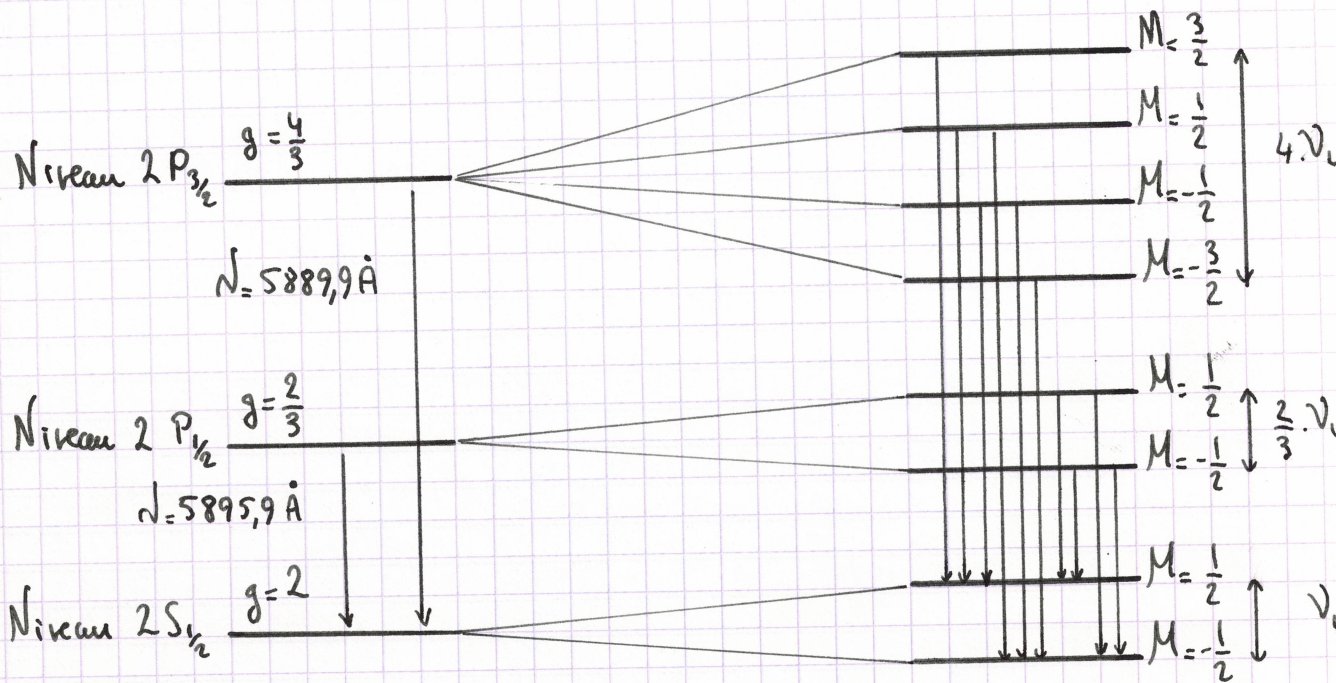
$$\frac{qB_z \hbar}{2m} = 1,15 \cdot 10^{-8} \text{ eV}$$

et pour un champ magnétique \vec{B} de 10^4 Gauss (1 Tesla) nous avons :

$$\frac{qB_z \hbar}{2m} = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$$

Si le champ magnétique \vec{B} augmente des niveaux d'énergie peuvent se croiser, d'où une dégénérescence accidentelle.

Nous avons la représentation schématisée ci-dessous.



Structure fine : $B=0$

Effet Zeeman : $B \neq 0$
champ faible

On définit la fréquence de Lanza ν_L par :

$$\nu_L = \frac{q B_z}{m}$$

Pour un calcul plus précis on aurait pu ajouter le fait que le Sodium possède un spin nucléaire.

Si on avait tenu compte du hamiltonien hyperfin H_3 dans les calculs, on aurait eu un dédoublement des niveaux.

Remarque. Lorsque le facteur de Landé g est égal à l'unité ($g=1$) on a ce que l'on appelle "l'effet Zeeman normal", dans les autres cas ($g \neq 1$) on a ce que l'on appelle "l'effet Zeeman anormal". (Onque remarque)

a.2) Effet Paschen-Back.

On considère le cas où on a $H_3 \gg H_2$, c'est à dire le cas où l'on est en champ fort.

On utilise la base $|m_l s m_s\rangle$ dans laquelle le hamiltonien H_3 est diagonal.

La correction d'énergie ΔE_3 est:

$$\Delta E_3 = \langle m_l s m_s | H_3 | m_l s m_s \rangle$$

d'où :

$$\Delta E_3 = \frac{g}{2m} \hbar B_z (m_l + 2m_s)$$

Remarque. Pour obtenir cette valeur de la correction d'énergie ΔE_3 on a négligé le hamiltonien de correction spin-orbite H_2 par rapport au hamiltonien statique H_3 . En effet si l'on est en champ très fort on peut négliger le hamiltonien H_2 devant le hamiltonien H_3 .

Nous avons toujours une levée de la dégénérescence pour l'effet Paschen-Back (valeurs différentes de la correction d'énergie selon les valeurs de m_l et m_s), mais elle n'est pas du même type que celle que l'on avait obtenue pour l'effet Zeeman.

Lorsque l'on est en champ très fort on peut négliger le hamiltonien H_2 de correction spin-orbite devant le hamiltonien statique H_0 .

Exemple. Doublet du Sodium

Si on est en champ très fort on peut négliger H_2 devant H_0 , et dès lors il y a plus séparation du niveau $2P$ en deux niveaux $2P_{3/2}$ et $2P_{1/2}$.

Pour le niveau $2P$ on a : $l=1$, $s=1/2$; les nombres quantiques m_l et m_s pouvant prendre les valeurs respectives : $-1, 0, +1$ et $-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$.

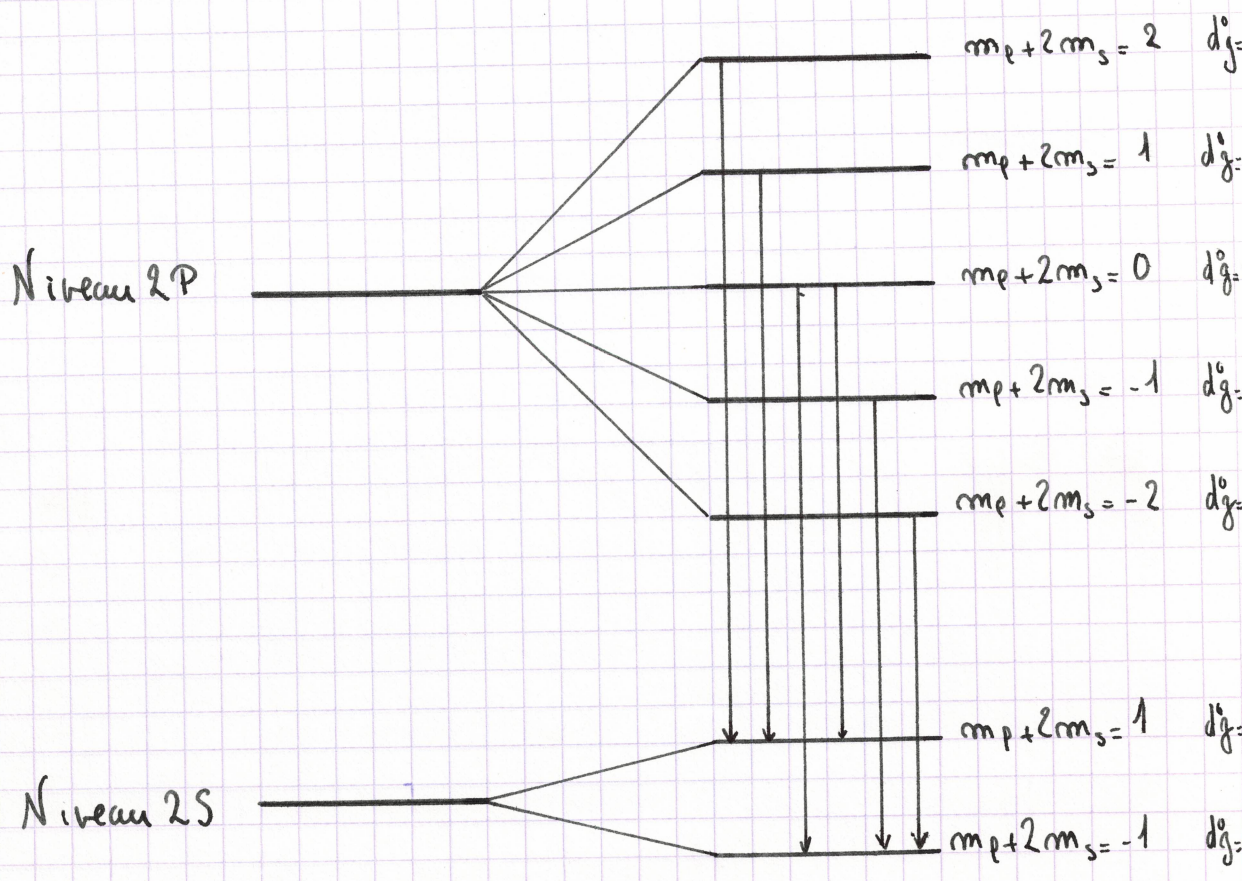
Le hamiltonien H_2 de correction spin-orbite introduit la séparation du niveau $2P$ en deux sous-niveaux $2P_{3/2}$ et $2P_{1/2}$. Le niveau $2P_{3/2}$ est dégénéré 4 fois ($M = m_l + m_s$ peut prendre les valeurs $-\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ et $\frac{3}{2}$) et le niveau $2P_{1/2}$ est dégénéré 2 fois ($M = m_l + m_s$ peut prendre les valeurs $-\frac{1}{2}$ et $+\frac{1}{2}$).

En champ très fort le niveau $2P$ est séparé en cinq sous-niveaux correspondant à des valeurs de $m_l + 2m_s$ bien définies ($-2, -1, 0, +1, +2$).

La correspondance entre ces deux séparations est représentée dans le tableau ci-après.

niveau	etats $m_l + m_s$	etats $m_l + 2m_s$
$P_{3/2}$	- 3/2	-2 ($m_l = -1 ; m_s = -\frac{1}{2}$)
	- 1/2	0 ($m_l = -1 ; m_s = +\frac{1}{2}$) ; -1 ($m_l = 0 ; m_s = -\frac{1}{2}$)
	+ 1/2	0 ($m_l = 1 ; m_s = -\frac{1}{2}$) ; 1 ($m_l = 0 ; m_s = \frac{1}{2}$)
	+ 3/2	2 ($m_l = 1 ; m_s = \frac{1}{2}$)
$P_{1/2}$	- 1/2	0 ($m_l = -1 ; m_s = \frac{1}{2}$) ; -1 ($m_l = 0 ; m_s = -\frac{1}{2}$)
	+ 1/2	0 ($m_l = 1 ; m_s = -\frac{1}{2}$) ; 1 ($m_l = 0 ; m_s = \frac{1}{2}$)

Nous avons schématiquement la représentation, pour les niveaux, comme ci dessous.



Structure fine $B=0$
avec $H_z = 0$

Effet Paschen-Back : $B \neq 0$
d'impact

Les transitions entre les niveaux obéissent à la règle de sélection suivante:

$$\Delta m_p = 0, \pm 1 \quad ; \quad \Delta m_s = 0 \quad ; \quad \Delta M = 0, \pm 1$$

Lors de l'effet Zeeman on a 10 raies de transition entre le niveau 2P et le niveau 2S, le niveau 2P étant séparé en deux sous-niveaux $2P_{1/2}$ et $2P_{3/2}$.

Lors de l'effet Paschen-Back on a plus que 6 raies de transition entre le niveau 2P et le niveau 2S.

Lorsque l'on passe du champ faible au champ fort on a donc une réduction du nombre de raies de transition.

Dans les deux effets on a un comportement linéaire en B, mais on a fait des approximations.

Dans la zone intermédiaire c'est à dire lorsque les termes de grandeurs des deux hamiltoniens de structure fine H_1 et statique H_0 sont identiques, alors il faut rechercher une base commune dans laquelle le hamiltonien H est diagonal.

L'énergie E est une fonction du champ magnétique B,

Si B est faible on retrouvera l'effet Zeeman.

Si B est grand on retrouvera l'effet Paschen-Back.

Dans l'effet Paschen-Back la diminution du nombre de raies est due à la dégénérescence.

Dans l'effet Paschen-Back on peut ne pas négliger totalement le hamiltonien de correction spin-orbite.

On fera un calcul par la méthode des perturbations dans la base $|n l s m_l m_s\rangle$ dans laquelle H_0 est diagonal.

Remarque. Pour que le hamiltonien H_2 ne soit pas négligeable par rapport au hamiltonien H_0 , il faut utiliser un champ magnétique statique B qui ne soit pas trop fort.

Nous sommes dans cette base :

$$\langle m_l s m_l m_s | H_2 | m_l s m_l m_s \rangle = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \langle m_l s m_l m_s | \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L} | m_l s m_l m_s \rangle$$

donc :

$$\langle m_l s m_l m_s | H_2 | m_l s m_l m_s \rangle = \frac{1}{2\mu^2 c^2} m_l m_s \hbar^2 \langle m_l | \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} | m_l \rangle$$

$\vec{S} \cdot \vec{L} \approx \underbrace{S_x L_x}_{\sim 0} + \underbrace{S_y L_y}_{\sim 0} + \underbrace{S_z L_z}_{m_l m_s \hbar^2}$

d'où :

$$\langle m_l s m_l m_s | H_2 | m_l s m_l m_s \rangle = A m_l m_s$$

avec :

$$A = \frac{1}{2\mu^2 c^2} \langle m_l | \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} | m_l \rangle \hbar^2$$

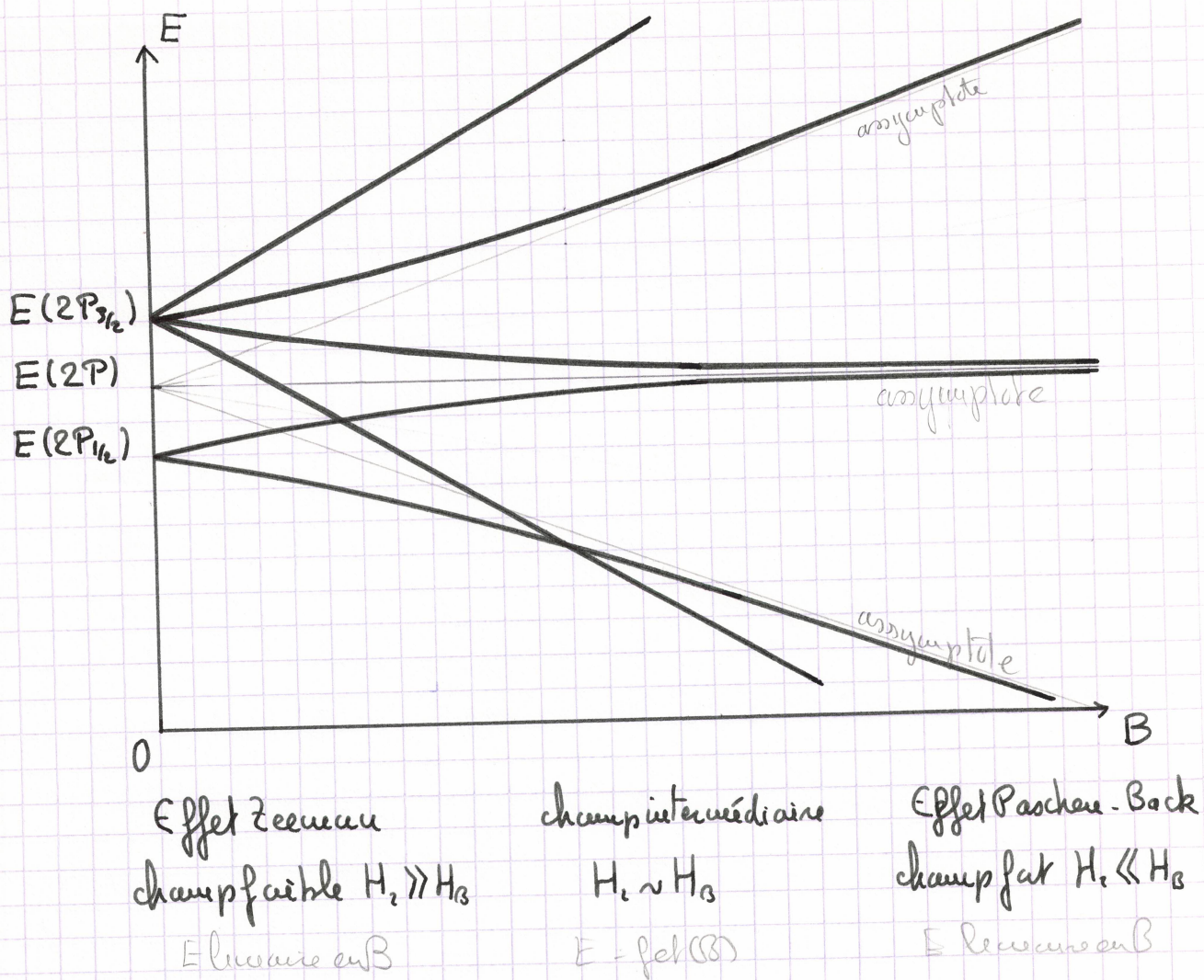
La nouvelle correction d'énergie ΔE sera alors de la forme :

$$\Delta E = \frac{q}{2m} \hbar B_z (m_l + 2m_s) + A m_l m_s$$

Remarque. On a une levée de la dégénérescence. Mais on peut très bien ne pas avoir la levée de toutes les dégénérescences. (Il peut subsister des dégénérescences accidentelles)

On peut représenter la variation des niveaux d'énergie en fonction du champ magnétique statique B .

Pour les niveaux 2P du Sodium on a le schéma suivant.



b) Champ électrique statique. Effet Stark.

On considère un champ électrique \vec{E} statique et homogène. Considérons un atome placé dans le champ électrique statique uniforme \vec{E} . On définit le hamiltonien Stark H_S qui décrit l'énergie d'interaction du moment dipolaire électrique :

$$\vec{d} = \sum_i q_i \cdot \vec{r}_i$$

de l'atome avec le champ électrique \vec{E} par la relation :

$$H_S = - \vec{d} \cdot \vec{E}$$

Si le champ électrique \vec{E} est suivant l'axe Oz , cet

axe sera l'axe de quantification. Nous aurons alors:

$$H_5 = -d_z \cdot E$$

avec:

$$d_z = q \cdot z$$

pour un atome avec un électron de valence.

Nous supposons que le champ électrique \vec{E} est assez grand pour que l'effet de H_5 soit beaucoup plus important que celui de H_3 . Nous calculerons donc directement par la théorie des perturbations, l'effet de H_5 sur les états propres de $H = H_0 + H_1 + H_2$ (l'étape suivante consisterait à évaluer l'effet de H_3 sur les états propres de $H_0 + H_1 + H_2 + H_5$)

Remarque. H_5 n'agit pas sur les variables de spin.

La base libre choisie est la base $|m l s J M\rangle$; les calculs seront donc fait dans cette base.

Au premier ordre, la correction d'énergie $\Delta E_s^{(1)}$ est

$$\Delta E_s^{(1)} = \langle m l s J M | H_5 | m l s J M \rangle$$

c'est à dire:

$$\Delta E_s^{(1)} = -qE \langle m l s J M | z | m l s J M \rangle$$

Nous avons en coordonnées cartésiennes:

$$\Delta E_s^{(1)} = -qE \int \psi_{mp}^*(x, y, z) z \psi_{mp}(x, y, z) dx dy dz$$

car cette intégrale est nulle car elle est impaire en z .

Nous avons donc au premier ordre :

$$\Delta E_s^{(1)} = 0$$

La théorie des perturbations au premier ordre ne suffit pas, on doit donc l'utiliser au second ordre.

Au second ordre, la correction d'énergie $\Delta E_s^{(2)}$ est :

$$\Delta E_s^{(2)} = \sum \frac{|\langle m'l's'j'm' | H_s | mlp_s j m \rangle|^2}{E(m, l) - E(m', l')}$$

on nous a :

$$H_s = -\vec{d} \cdot \vec{E}$$

donc :

$$\Delta E_s^{(2)} = \sum \frac{|\langle m'l's'j'm' | \vec{d} | mlp_s j m \rangle|^2}{E(m, l) - E(m', l')} E^2$$

Posons :

$$\alpha = mlp_s, \quad \alpha' = m'l's' \quad \hbar = 1$$

L'élément de matrice $\langle \alpha' j m' | \vec{d} | \alpha j m \rangle$ se calcule en utilisant le théorème de Wigner-Eckart. Nous aurons

$$\langle \alpha' j m' | \vec{d} | \alpha j m \rangle = \frac{\langle \alpha' j m' | \vec{J} | \alpha j m \rangle}{j(j+1)} \cdot \langle \alpha' j m' | \vec{J} \cdot \vec{d} | \alpha j m \rangle$$

Nous aurons en reportant dans l'expression de la correction d'énergie, par un α donné, la relation :

$$\Delta E_S^{(2)}(\alpha) = \sum_{\alpha'} \frac{\bar{E}^2}{E(\alpha) - E(\alpha')} \left| \frac{\langle \alpha' J M | J_x | \alpha J M \rangle \langle \alpha' J M | J_z | \alpha J M \rangle}{J(J+1)} \right|^2$$

Il faut en fait utiliser le calcul intégral. La correction d'énergie ΔE_S dépendra de la forme de la fonction d'onde $\Psi_{me}(x, y, z)$.

Remarque. Dans l'intégration il faudra intégrer avec des indices m, l et m', l' différents.

Le résultat global de la correction d'énergie ΔE_S est de la forme:

$$\Delta E_S = (A - B \cdot M^2) \bar{E}^2$$

où A et B sont des constantes dépendant de $\alpha = m, l$, ces constantes sont positives.

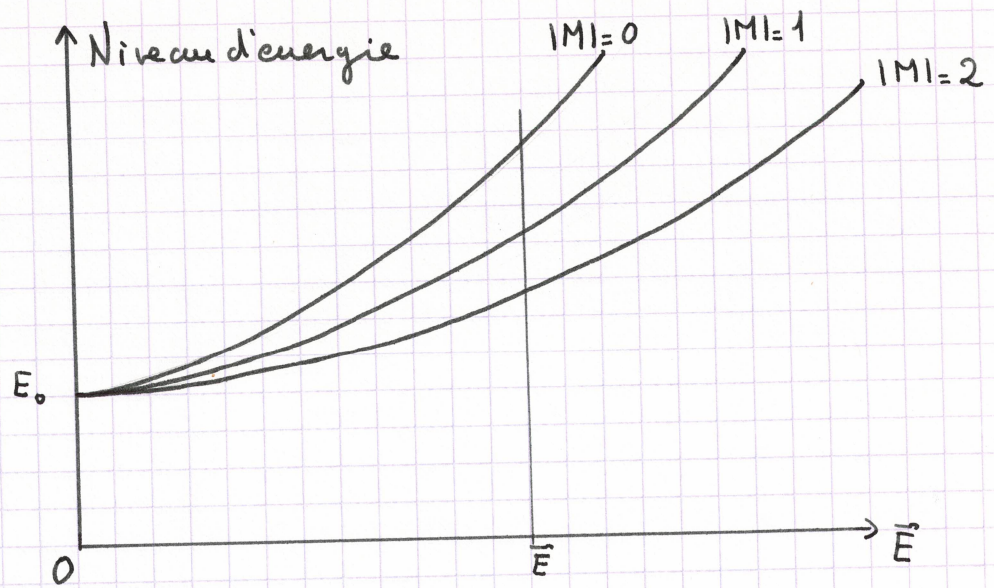
Le nombre quantique M vient de l'élément de matrice $\langle \alpha' J M | J_z | \alpha J M \rangle$.

Remarque. La forme de la correction d'énergie n'est pas explicitement liée au fait que l'on ait un alcalin, c'est une forme générale.

La présence d'un champ électrique \bar{E} introduit une séparation des niveaux d'énergie.

Lors de l'effet Stark il y a apparition de raies satellites et décalage des niveaux d'énergie.

Nous pourrions avoir la représentation schématisée comme ci-dessous.



Pour $S = 2$, le niveau d'énergie est dégénéré $2S + 1 = 5$ fois donc M peut prendre les valeurs $-2, -1, 0, 1, 2$.

Pour $\vec{E} = 0$ on a une seule raie de transition et pour \vec{E} quelconque on aura 3 raies de transition possibles.

Remarque. Si le champ électrique \vec{E} n'est pas trop grand, et que les effets de H_s et H_z sont du même ordre de grandeur, il faudrait traiter le problème dans toute sa généralité. (Diagonalisation de H)