

## Atomes à deux électrons.

Nous désignerons sous cette appellation un atome formé de sous couches complètes à l'exception de deux électrons. Outre l'atome d'hélium, nous trouverons en particulier les atomes formés de couches internes complètes ayant deux électrons de valence tels que les alcalino-terreux (magnésium, calcium, baryum, strontium), le zinc, le cadmium, le mercure. D'autres systèmes atomiques entrent dans cette catégorie, tels en particulier que des ions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{C}^{++}$ ,  $\text{N}^{+++}$ , ... etc.).

### 1) La théorie élémentaire de l'état fondamental des atomes à deux électrons.

On considère un atome à deux électrons, tel l'atome d'hélium, dans un état fondamental. On veut calculer l'énergie de cet atome dans son état fondamental.

#### a) Hamiltonien du système.

Si on néglige l'interaction spin-orbite nous pouvons écrire l'hamiltonien du système sous la forme :

$$H = H_0(1,2) + V_{1,2}$$

où :

$$H_0(1,2) = \frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - Z \frac{e^2}{r_1} - Z \frac{e^2}{r_2}$$

est l'hamiltonien des deux électrons dans le champ coulombien créé par le noyau ; et où :

$$V_{1,2} = \frac{e^2}{r_{1,2}} = \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

est l'hamiltonien d'interaction entre les deux électrons.

L'opérateur hamiltonien du système s'écrit donc en représentation  $|\vec{r}\rangle$  :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\Delta_1 + \Delta_2) - Ze^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{1,2}}$$

Si l'on se place dans un système d'unités atomiques tel que :

$$e^2 = 1 \quad \hbar = 1 \quad m = 1 \quad a_0 = 1$$

L'opérateur hamiltonien du système s'écrit sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} (\Delta_1 + \Delta_2) - Z \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{r_{1,2}}$$

L'opérateur Laplacien  $\Delta_i$  est défini par la relation

$$\Delta_i = \frac{1}{r_i} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} r_i + \frac{1}{r_i^2 \sin \theta_i} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \left( \sin \theta_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} \right) + \frac{1}{r_i^2 \sin^2 \theta_i} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2}$$

### b) Énergie de l'état fondamental. Théorie des perturbations.

Dans l'approximation d'ordre zéro, quand on néglige l'interaction entre les électrons, on est ramené au problème de deux électrons indépendants, chaque électron étant dans le champ coulombien  $-\frac{Ze^2}{r}$ . L'énergie de chacun des électrons est dans ce cas donnée par la relation :

$$E_m = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{m^2} \frac{e^2}{a_0}$$

c'est à dire, dans le système d'unités atomiques utilisé :

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

où  $m$  est le nombre quantique principal.

Les niveaux d'énergie  $E_m$  correspondent aux fonctions d'onde qui sont de la forme :

$$\Psi_{m\ell m}(\vec{r}) = R_{m\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$$

où  $R_{m\ell}(r)$  est la partie radiale, et  $Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$  la partie angulaire de la fonction d'onde.

L'état fondamental du système, dans l'approximation d'ordre zéro, correspond à l'état dans lequel les deux électrons se trouvent dans l'état  $1s$ . L'énergie de cet état est égale à :

$$E_0 = 2E_1$$

donc :

$$E_0 = -Z^2 \frac{e^2}{a_0}$$

c'est à dire, dans le système d'unités atomiques utilisé :

$$E_0 = -Z^2$$

et la fonction d'onde de cet état est :

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \Psi_{100}(\vec{r}_2)$$

Chaque des fonctions d'onde  $\Psi_{100}(\vec{r}_i)$  étant normalisée, la fonction d'onde  $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  sera normalisée.

Nous avons :

$$\Psi_{100}(\vec{r}_i) = R_{10}(r_i) \cdot Y_0^0(\theta_i, \varphi_i)$$

avec :

$$R_{10}(r_i) = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\frac{Z}{a_0} r_i}$$

et :

$$Y_0^0(\theta_i, \varphi_i) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Nous avons ainsi la fonction d'onde de l'état fondamental :

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{Z}{a_0} (r_1 + r_2)}$$

c'est à dire dans le système d'unités atomiques utilisé :

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} Z^3 e^{-Z(r_1 + r_2)}$$

La fonction d'onde totale du système :

$$\Psi_0(1, 2) = \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot X_0(1, 2)$$

doit être antisymétrique pour satisfaire au principe de Pauli. La fonction d'onde spatiale  $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  est symétrique, donc la fonction d'onde de spin, qui correspond à un spin total nul ( $S=0$ ), doit être antisymétrique. La fonction d'onde de spin  $X_0(1, 2)$  est de la forme :

$$X_0(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |+-\rangle - |-+\rangle \}$$

Au premier ordre de la théorie des perturbations, l'énergie

que de l'état fondamental est égal à :

$$E = E_0 + Q$$

où :

$$Q = \int \Psi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{1,2}} \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

est la valeur moyenne de l'énergie d'interaction de Coulomb des deux électrons dans l'état fondamental.

Pour calculer cette intégrale, il est préférable d'exprimer la quantité  $\frac{1}{r_{1,2}}$  en termes d'harmoniques sphériques :

$$\frac{1}{r_{1,2}} = \frac{4\pi}{r_1} \sum_{l', m'} \frac{1}{2l'+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{l'} Y_{l', m'}^{*}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l', m'}(\theta_2, \varphi_2) \quad \text{si } r_1 > r_2$$

$$\frac{1}{r_{1,2}} = \frac{4\pi}{r_2} \sum_{l', m'} \frac{1}{2l'+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{l'} Y_{l', m'}^{*}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l', m'}(\theta_2, \varphi_2) \quad \text{si } r_1 < r_2$$

où  $\theta_1, \varphi_1$  et  $\theta_2, \varphi_2$  sont respectivement les angles polaires des vecteurs positions  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$ .

Dans l'expression de  $Q$  apparaissent des intégrales angulaires de la forme :

$$\int Y_0^*(\theta_i, \varphi_i) \cdot Y_{l', m'}(\theta_i, \varphi_i) d\Omega_i$$

avec :

$$d\Omega_i = \sin\theta_i d\theta_i d\varphi_i$$

Ces intégrales angulaires sont différentes de zéro que si l'on a la règle de sélection :

$$m' = 0$$

$$l' = 0$$

Nous avons ainsi pour la quantité  $\frac{1}{r_{1,2}}$  :

$$\frac{1}{r_{1,2}} = \frac{1}{r_1} \quad \text{si } r_1 > r_2$$

$$\frac{1}{r_{1,2}} = \frac{1}{r_2} \quad \text{si } r_1 < r_2$$

La valeur moyenne de l'énergie d'interaction de Coulomb  $Q$  des deux électrons dans l'état fondamental est donnée par la relation :

$$Q = \int_0^{\infty} R_{1,0}^2(r_1) \left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} R_{1,0}^2(r_2) r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} R_{1,0}^2(r_2) r_2 dr_2 \right] r_1^2 dr_1$$

or nous avons dans le système d'unités atomiques utilisé :

$$R_{1,0}(r_i) = 2Z^{3/2} e^{-Zr_i}$$

donc :

$$Q = 2^4 Z^6 \int_0^{\infty} e^{-2Zr_1} \left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} e^{-2Zr_2} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} e^{-2Zr_2} r_2 dr_2 \right] r_1^2 dr_1$$

Nous obtenons ainsi la valeur moyenne de l'énergie d'interaction de Coulomb des deux électrons dans l'état fondamental :

$$Q = \frac{5}{8} Z$$

L'énergie de l'état fondamental du système atomique au premier ordre de la théorie des perturbations est donc donnée par la relation :

$$E = -Z \left( Z - \frac{5}{8} \right)$$

c'est à dire en restituant les unités atomiques :

$$E = -Z \left( Z - \frac{5}{8} \right) \frac{e^2}{a}$$

L'énergie d'ionisation de l'atome est l'énergie nécessaire pour supprimer un des électrons. Elle est égale à la différence entre l'énergie d'un électron qui se déplace dans le champ du noyau de charge  $Zq_e$ , et l'énergie de l'état fondamental du système atomique. Nous avons donc pour l'énergie d'ionisation de l'atome :

$$E_I = -\frac{1}{2} Z^2 - E_0$$

d'où :

$$E_I = \frac{1}{2} Z \left( Z - \frac{5}{4} \right)$$

c'est à dire en restituant les unités :

$$E_I = \frac{1}{2} Z \left( Z - \frac{5}{4} \right) \frac{e^2}{a_0}$$

### c) Énergie de l'état fondamental. Méthode variationnelle.

Nous pouvons obtenir une meilleure valeur de la fonction d'onde et de l'énergie de l'état fondamental d'un système atomique à deux électrons en utilisant une méthode variationnelle directe.

La fonction d'onde d'essai s'obtient en remplaçant dans la fonction d'onde  $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  la charge nucléaire  $Z$  par la charge nucléaire effective  $Z^* = Z - \sigma$  où  $\sigma$  est un paramètre d'écran. Nous aurons donc la fonction d'onde d'essai :

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z^*}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{Z^*}{a_0}(r_1 + r_2)}$$

c'est à dire dans le système d'unités atomiques utilisé :

$$\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} Z^{*3} e^{-Z^*(r_1 + r_2)}$$

L'énergie de l'état fondamental est donnée par la relation:

$$E_0(Z^*) = \int \Psi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot H \cdot \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

où  $H$  est l'opérateur hamiltonien:

$$H = -\frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2) - Z\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{1}{r_{12}}$$

Nous pouvons écrire l'énergie de l'état fondamental  $E_0(Z^*)$  comme étant la somme de trois termes:

$$E_0(Z^*) = E^{(1)}(Z^*) + E^{(2)}(Z^*) + E^{(3)}(Z^*)$$

avec:

$$E^{(1)}(Z^*) = -\frac{1}{2} \int \Psi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\Delta_1 + \Delta_2) \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

$$E^{(2)}(Z^*) = -Z \int \Psi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

$$E^{(3)}(Z^*) = \int \Psi_0^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

Nous avons:

$$E^{(1)}(Z^*) = Z^{*2}$$

$$E^{(2)}(Z^*) = -2ZZ^*$$

$$E^{(3)}(Z^*) = \frac{5}{8} Z^*$$

L'énergie de l'état fondamental est donc:

$$E_0(Z^*) = Z^{*2} - \left(2Z - \frac{5}{8}\right) Z^*$$

La valeur minimale de l'énergie  $E_0(Z^*)$  est obtenue

pour une valeur  $Z_0^*$  de  $Z^*$  telle que:

$$\left( \frac{dE_0(Z^*)}{dZ^*} \right)_{Z^* = Z_0^*} = 0$$

Nous avons:

$$\frac{dE_0(Z^*)}{dZ^*} = 2Z^* - \left(2Z - \frac{5}{8}\right)$$

d'où on en déduit la valeur  $Z_0^*$  de  $Z^*$  annulant la dérivée de  $E_0(Z^*)$ :

$$Z_0^* = Z - \frac{5}{16}$$

La valeur minimale de l'énergie  $E_0(Z_0^*)$  correspond à l'énergie de l'état fondamental du système atomique. L'énergie de l'état fondamental du système est donc:

$$E_0 = E_0(Z_0^*)$$

soit:

$$E_0 = - \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2$$

c'est à dire en restituant les unités:

$$E_0 = - \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a_0}$$

La fonction d'onde de l'état fondamental est:

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\pi} \left( \frac{Z^*}{a_0} \right)^3 e^{-\frac{Z^*}{a_0}(r_1 + r_2)}$$

où  $Z^*$  est la charge nucléaire effective:

$$Z^* = Z - \sigma$$

et où  $\sigma$  est un paramètre d'écran:

$$\sigma = \frac{5}{16}$$

La fonction d'onde de l'état fondamental de l'atome d'hélium diffère de la fonction d'onde de l'état fondamental de l'atome hydrogénoïde de par le fait que la charge nucléaire effective  $Z^*$  est inférieure à la charge nucléaire  $Z$ . Cela est dû au fait que chacun des électrons est partiellement caché du noyau par l'autre électron.

L'énergie d'ionisation de l'atome d'hélium est donnée par la relation:

$$E_I = -E_0 - \frac{1}{2} Z^2$$

donc:

$$E_I = \frac{1}{2} \left( Z^2 - \frac{5}{4} Z + \frac{25}{128} \right)$$

c'est à dire en restituant les unités:

$$E_I = \frac{1}{2} \left( Z^2 - \frac{5}{4} Z + \frac{25}{128} \right) \frac{e^2}{a_0}$$

La valeur théorique de l'énergie d'ionisation de l'atome d'hélium est:

$$E_I^{th} = 23,12 \text{ eV}$$

et la valeur expérimentale est:

$$E_I^{ex} = 24,58 \text{ eV}$$

Remarque. En utilisant une fonction d'onde d'essai avec plusieurs paramètres variationnels on peut obtenir une énergie théorique de l'état fondamental avec une plus grande précision.

## 2) Les états excités des atomes à deux électrons. (Helium)

On suppose qu'un des électrons de l'atome d'hélium est dans l'état fondamental  $1s$  tandis que l'autre est dans un état excité  $nl$ , avec  $n \gg 2$  et  $l \gg 1$ .

### a) Fonction d'onde de l'atome d'hélium.

La fonction d'onde de l'atome d'hélium, lorsque l'un des électrons est dans l'état fondamental  $1s$  tandis que l'autre est dans un état excité  $nl$ , est de la forme:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \Psi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \Psi_{nlm}(\vec{r}_2) + \varepsilon \Psi_{100}(\vec{r}_2) \Psi_{nlm}(\vec{r}_1) \right\}$$

avec:

$$\varepsilon = \pm 1.$$

Par application du principe de Pauli, la fonction d'onde totale du système atomique:

$$\Psi(1, 2) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \cdot X(1, 2)$$

doit être antisymétrique.

Si les spins des deux électrons sont antiparallèles, alors le spin total du système est nul:

$$S = 0$$

Nous aurons alors une seule valeur possible pour le nombre quantique  $m_s$ :

$$m_s = 0$$

Nous aurons donc un seul état possible, qui correspond à la

fonction d'aide de spin antisymétrique :

$$\chi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |+-\rangle - |-+\rangle \}$$

Cet état qui est un état singulet est appelé état para. A cet état correspond la fonction d'aide spatiale du système pour laquelle  $E = +1$ . On notera  $\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  cette fonction d'aide :

$$\psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \psi_{mlm}(\vec{r}_2) + \psi_{100}(\vec{r}_2) \cdot \psi_{mlm}(\vec{r}_1) \}$$

Si les spins des deux électrons sont parallèles, alors le spin total du système est égal à un :

$$S = 1$$

Nous aurons alors trois valeurs possibles pour le nombre quantique  $m_s$  :

$$m_s = -1$$

$$m_s = 0$$

$$m_s = 1$$

Nous aurons donc trois états possibles, qui correspondent aux fonctions d'aide de spin symétriques :

$$\chi_{S,1}(1,2) = |--\rangle$$

$$\chi_{S,0}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |+-\rangle + |-+\rangle \}$$

$$\chi_{S,1}(1,2) = |++\rangle$$

Ces états qui sont des états triplets sont appelés états ortho. A ces états correspond la fonction d'aide spatiale du système pour laquelle  $E = -1$ . On notera  $\psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  cette fonction d'aide :

$$\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \Psi_{100}(\vec{r}_1) \cdot \Psi_{mlm}(\vec{r}_2) - \Psi_{100}(\vec{r}_2) \cdot \Psi_{mlm}(\vec{r}_1) \right\}$$

Les états para et ortho de fonction d'onde  $\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  et  $\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  ont dans l'approximation zéro la même énergie. Toutefois, si l'on tient compte de l'interaction entre les électrons, les énergies de ces états ne sont plus égales; l'énergie de l'état para est plus grande que celle de l'état ortho.

Lorsque les coordonnées des deux électrons sont les mêmes, la fonction d'onde de l'état ortho  $\Psi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  s'annule tandis que la fonction d'onde de l'état para  $\Psi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  prend sa valeur maximale. Les deux électrons sont donc plus éloignés l'un de l'autre dans un état ortho que dans un état para. L'énergie moyenne correspondant à la répulsion coulombienne des électrons est donc plus faible pour un état ortho que pour un état para. La différence d'énergie entre les états para et ortho est une conséquence de la symétrie des fonctions d'onde par rapport aux variables d'espace.

Les fonctions d'onde spatiales sont donc de la forme:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \Psi_{100}(\vec{r}_1) \Psi_{mlm}(\vec{r}_2) + \varepsilon \Psi_{100}(\vec{r}_2) \Psi_{mlm}(\vec{r}_1) \right\}$$

avec  $\varepsilon = +1$  pour les états para, et  $\varepsilon = -1$  pour les états ortho.

Remarque. Pour l'électron se trouvant dans l'état fondamental 1s la charge nucléaire est  $Z$ , tandis que pour l'électron se trouvant dans l'état excité  $nl$  la charge nucléaire effective est  $Z^* = Z - 1$ . Nous supposons donc pour l'électron se trouvant dans l'état excité  $nl$  un effet d'écran maximum.

## b) Expression générale de l'énergie

L'énergie du système atomique, au premier ordre de la théorie des perturbations est donnée par l'expression :

$$E = \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) H \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

où  $H$  est l'opérateur hamiltonien du système atomique :

$$H = -\frac{1}{2}(\Delta_1 + \Delta_2) - Z\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) + \frac{1}{r_{12}}$$

Nous pouvons écrire l'énergie du système atomique comme étant la somme de quatre termes :

$$E = E_{1s} + E_{ml} + Q + \varepsilon A$$

où  $E_{1s}$  est l'énergie de l'électron dans l'état fondamental  $1s$  ; où  $E_{ml}$  est l'énergie de l'électron dans l'état excité  $ml$  ; où  $Q$  est l'énergie de Coulomb ; et où  $A$  est l'énergie d'échange. Les énergies  $E_{1s}$ ,  $E_{ml}$ ,  $Q$  et  $A$  sont données par les intégrales suivantes :

$$E_{1s} = - \int \Psi_{100}^*(\vec{r}_i) \left( \frac{1}{2} \Delta_i + \frac{Z}{r_i} \right) \Psi_{100}(\vec{r}_i) d^3\vec{r}_i$$

$$E_{ml} = - \int \Psi_{mlm}^*(\vec{r}_i) \left( \frac{1}{2} \Delta_i + \frac{Z}{r_i} \right) \Psi_{mlm}(\vec{r}_i) d^3\vec{r}_i$$

$$Q = \int \Psi_{100}^*(\vec{r}_1) \Psi_{mlm}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_{100}(\vec{r}_1) \Psi_{mlm}(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

$$A = \int \Psi_{100}^*(\vec{r}_1) \Psi_{mlm}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_{100}(\vec{r}_2) \Psi_{mlm}(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

Pour calculer les intégrales donnant les énergies  $Q$  et  $A$ , il est préférable d'exprimer la quantité  $\frac{1}{r}$  en termes d'harmo.

miques sphériques :

$$\frac{1}{r_{1,2}} = \frac{4\pi}{r_1} \sum_{l', m'} \frac{1}{2l'+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^{l'} Y_{l', m'}^{m'^*}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l', m'}(\theta_2, \varphi_2) \quad \text{si } r_1 > r_2$$

$$\frac{1}{r_{1,2}} = \frac{4\pi}{r_2} \sum_{l', m'} \frac{1}{2l'+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^{l'} Y_{l', m'}^{m'^*}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l', m'}(\theta_2, \varphi_2) \quad \text{si } r_1 < r_2$$

où  $\theta_1, \varphi_1$  et  $\theta_2, \varphi_2$  sont respectivement les angles polaires des vecteurs positifs  $\vec{r}_1$  et  $\vec{r}_2$

Dans l'expression de  $Q$  apparaissent des intégrales angulaires de la forme :

$$\int Y_0^{m'^*}(\theta_1, \varphi_1) Y_{l', m'}^{m'^*}(\theta_1, \varphi_1) Y_0^m(\theta_1, \varphi_1) d\Omega_1 \cdot \int Y_0^{m'^*}(\theta_2, \varphi_2) Y_{l', m'}^{m'^*}(\theta_2, \varphi_2) Y_0^m(\theta_2, \varphi_2) d\Omega_2$$

Ces intégrales angulaires sont différentes de zéro que si l'on a la règle de sélection :

$$m' = 0$$

$$l' = 0$$

Nous aurons ainsi pour la quantité  $\frac{1}{r_{1,2}}$  :

$$\frac{1}{r_{1,2}} = \frac{1}{r_1} \quad \text{si } r_1 > r_2$$

$$\frac{1}{r_{1,2}} = \frac{1}{r_2} \quad \text{si } r_1 < r_2$$

L'énergie de Coulomb  $Q$  est donnée par la relation :

$$Q = \int_0^\infty |R_{l_0}^z(r_1)|^2 \left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} |R_{l_m}^{z^*}(r_2)|^2 r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^\infty |R_{l_m}^{z^*}(r_2)|^2 r_2 dr_2 \right] r_1^2 dr_1$$

Dans l'expression de  $A$  apparaissent des intégrales angulaires de la forme :

$$\int Y_0^* (\theta_1, \varphi_1) Y_{\rho'}^{m'*} (\theta_1, \varphi_1) Y_{\rho}^m (\theta_1, \varphi_1) d\Omega_1 \dots \int Y_{\rho}^{m*} (\theta_2, \varphi_2) Y_{\rho'}^{m'} (\theta_2, \varphi_2) Y_0 (\theta_2, \varphi_2) d\Omega_2$$

Ces intégrales angulaires sont différentes de zéro que si l'on a la règle de sélection:

$$m' = m$$

$$l' = l$$

Nous avons ainsi pour la quantité  $\frac{1}{r_{12}}$ :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{4\pi}{r_1} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l Y_l^{m*} (\theta_1, \varphi_1) Y_l^m (\theta_1, \varphi_2) \quad \text{si } r_1 > r_2$$

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{4\pi}{r_2} \frac{1}{2l+1} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l Y_l^{m*} (\theta_1, \varphi_1) Y_l^m (\theta_1, \varphi_2) \quad \text{si } r_1 < r_2$$

L'énergie d'échange  $A$  est donnée par la relation:

$$A = \frac{1}{2l+1} \int_0^{\infty} R_{10}^z(r_1) R_{m\rho}^{z^*}(r_1) \left[ \frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} R_{10}^z(r_2) R_{m\rho}^{z^*}(r_2) \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^l r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} R_{10}^z(r_2) R_{m\rho}^{z^*}(r_2) \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l r_2 dr_2 \right] r_1^2 dr_1$$

c) Cas particulier où  $m=2$  et  $l=0$

Nous avons les fonctions d'aide:

$$\Psi_{100}^z(\vec{r}_i) = R_{10}^z(r_i) \cdot Y_0^0(\theta_i, \varphi_i)$$

$$\Psi_{200}^{z^*}(\vec{r}_i) = R_{20}^{z^*}(r_i) \cdot Y_0^0(\theta_i, \varphi_i)$$

avec pour les parties radiales:

$$R_{10}^z(r_i) = 2 Z^{3/2} e^{-Zr_i}$$

$$R_{20}^{z^*}(r_i) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{Zr_i}{2}\right) e^{-\frac{Z^*r_i}{2}}$$

et pour les parties angulaires:

$$Y_0^0(\theta_i, \varphi_i) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Nous aurons :

$$E_{1s} = -\frac{Z^2}{2}$$

$$E_{2s} = \text{à calculer}$$

$$Q = \text{à calculer}$$

$$A = \text{à calculer}$$

Pour l'atome d'hélium, la charge nucléaire  $Z$  est égale à 2 et la charge nucléaire effective  $Z^*$  est égale à 1. Nous aurons alors :

$$E_{1s} = -2$$

$$E_{2s} = \text{à calculer}$$

$$Q = \text{à calculer}$$

$$A = 0,015 \quad \text{à vérifier}$$

L'énergie du système atomique est donc donnée par la relation :

$$E = -2,161 + 0,015 \varepsilon$$

c'est à dire en restituant les unités :

$$E = (-2,161 + 0,015 \varepsilon) \frac{e^2}{a_0}$$

Nous aurons donc pour les états para :

$$E_s = -58,4 \text{ eV}$$

et pour les états ortho :

$$E_A = -59,2 \text{ eV}$$

L'énergie d'ionisation est donnée par la relation :

$$E_I = -E - 2$$

soit :

$$E_I = 0,161 - 0,015 \cdot \xi$$

c'est à dire en restituant les unités :

$$E_I = (0,161 - 0,015 \cdot \xi) \frac{e^2}{a_0}$$

Nous avons donc pour les états para la valeur théorique :

$$E_{IS}^{th} = 4,0 \text{ eV}$$

et pour les états ortho la valeur théorique :

$$E_{IA}^{th} = 4,9 \text{ eV}$$

d) Cas particuliers où  $m = 2$  et  $l = 1$

Nous avons les fonctions d'onde :

$$\Psi_{100}^2(\vec{r}_i) = R_{10}^2(r_i) \cdot Y_0^0(\theta_i, \varphi_i)$$

$$\Psi_{21m}^{2*}(\vec{r}_i) = R_{21}^{2*}(r_i) \cdot Y_1^m(\theta_i, \varphi_i)$$

avec pour les parties radiales :

$$R_{10}^2(r_i) = 2 Z^{3/2} e^{-Zr_i}$$

$$R_{21}^{2*}(r_i) = \frac{1}{\sqrt{24}} Z^{5/2} r_i e^{-\frac{Z^* r_i}{2}}$$

et pour les parties angulaires :

$$Y_0^0(\theta_i, \varphi_i) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_1^0(\theta_i, \varphi_i) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta_i$$

$$Y_1^{\pm 1}(\theta_i, \varphi_i) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta_i e^{\pm i\varphi_i}$$

Nous avons:

$$E_{1s} = -\frac{Z^2}{2}$$

$$E_{2p} = \frac{1}{8} Z^{*2} - \frac{1}{4} Z Z^*$$

$$Q = Z - \frac{4Z^3}{(2Z+Z^*)^2} - \frac{6Z^3 Z^*}{(2Z+Z^*)^3} - \frac{6Z^3 Z^{*2}}{(2Z+Z^*)^4} - \frac{4Z^3 Z^{*3}}{(2Z+Z^*)^5}$$

$$A = \frac{7}{24} \frac{Z^3 Z^{*5}}{(Z^*/2 + Z)^2}$$

Pour l'atome d'hélium, la charge nucléaire  $Z$  est égale à 2 et la charge nucléaire effective  $Z^*$  est égale à 1. Nous avons alors:

$$E_{1s} = -2$$

$$E_{2p} = -0,375$$

$$Q = 0,24896$$

$$A = 0,00382$$

L'énergie du système atomique est donc donnée par la relation:

$$E = -2,12604 + 0,00382 \varepsilon$$

c'est à dire en restituant les unités:

$$E = (-2,12604 + 0,00382 \varepsilon) \frac{e^2}{a_0}$$

Nous avons donc pour les états para:

$$E_s = -57,7 \text{ eV}$$

et pour les états ortho:

$$E_A = -57,9 \text{ eV}$$

L'énergie d'ionisation est donnée par la relation:

$$E_I = -E - 2$$

soit:

$$E_I = 0,12604 - 0,00382.E$$

c'est à dire en restituant les unités:

$$E_I = (0,12604 - 0,00382.E) \frac{e^2}{a_0}$$

Nous avons donc pour les états para la valeur théorique:

$$E_{IS}^{th} = 3,3 \text{ eV}$$

et pour les états ortho la valeur théorique:

$$E_{IA}^{th} = 3,5 \text{ eV}$$

Les valeurs expérimentales sont:

$$E_{IS}^{ex} = 3,368 \text{ eV}$$

et:

$$E_{IA}^{ex} = 3,623 \text{ eV}$$

### 3) Les corrections isotopique et relativiste.

#### a) Correction isotopique.

Lorsque l'on tient compte de la correction isotopique, c'est à dire si l'on suppose que le noyau de l'atome n'est pas infiniment lourd, l'hamiltonien du système atomique à deux électrons est de la forme:

$$H = H_1 + H_2 + V_{1,2}$$

où  $V_{1,2}$  est le terme d'interaction électrostatique entre les deux électrons:

$$V_{1,2} = \frac{e^2}{r_{1,2}}$$

et où  $H_1$  et  $H_2$  sont définis par les relations:

$$H_1 = \frac{\vec{p}_1^2}{2\mu} - Z \frac{e^2}{r_1}$$

$$H_2 = \frac{\vec{p}_2^2}{2\mu} - Z \frac{e^2}{r_2}$$

Les termes  $H_1$  et  $H_2$  de l'hamiltonien du système atomique représentent l'énergie associée au mouvement relatif des deux électrons.  $\vec{p}_1$  et  $\vec{p}_2$  sont les impulsions relatives des deux électrons.  $\mu$  est la masse réduite du système noyau-électrons.

L'hamiltonien du système atomique à deux électrons, compte tenu de la correction isotopique s'écrit donc:

$$H = \frac{\vec{p}_1^2}{2\mu} + \frac{\vec{p}_2^2}{2\mu} - Z \frac{e^2}{r_1} - Z \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{1,2}}$$

Nous voyons que la seule différence de cet hamiltonien par rapport à l'hamiltonien obtenu sans la correction isotopique

est la présence de la masse réduite du système noyau - électron.  
Si la masse de l'électron est petite devant la masse du noyau,  
nous avons:

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

Si nous tenons compte de la correction isotopique, on aura un déplacement des niveaux d'énergie.

### b) Correction relativiste.

Lorsque l'on tient compte de la correction relativiste, c'est à dire si l'on suppose que chaque électron a une vitesse relativiste, l'hamiltonien du système atomique à deux électrons est de la forme :

$$H = H_1 + H_2 + V_{1,2}$$

où  $V_{1,2}$  est le terme d'interaction électrostatique entre les deux électrons:

$$V_{1,2} = \frac{e^2}{r_{1,2}}$$

et où  $H_1$  et  $H_2$  sont définies par les relations:

$$H_1 = \frac{\bar{p}_1^2}{2m} - \frac{\bar{p}_1^4}{8m^3c^2} - Z \frac{e^2}{r_1}$$

$$H_2 = \frac{\bar{p}_2^2}{2m} - \frac{\bar{p}_2^4}{8m^3c^2} - Z \frac{e^2}{r_2}$$

Si nous tenons compte de la correction relativiste, l'hamiltonien du système atomique à deux électrons s'écrit donc:

$$H = \frac{\bar{p}_1^2}{2m} + \frac{\bar{p}_2^2}{2m} - \frac{\bar{p}_1^4}{8m^3c^2} - \frac{\bar{p}_2^4}{8m^3c^2} - Z \frac{e^2}{r_1} - Z \frac{e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{1,2}}$$

Nous avons ainsi un déplacement des niveaux d'énergie.

### c) Effet des corrections isotopique et relativiste

Lorsque l'on tient compte des corrections isotopique et relativiste, l'hamiltonien du système atomique à deux électrons est de la forme :

$$H = \frac{1}{2\mu} (\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) - \frac{1}{8m^3c^2} (\vec{p}_1^4 + \vec{p}_2^4) - Ze^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{e^2}{r_{1,2}}$$

Ces deux corrections entraînent un déplacement des niveaux d'énergie.

### 4) La structure fine. (corrections isotopique + relativiste + spin-orbite)

La structure fine tient compte de la correction spin-orbite qui est due à un effet de changement de repère. Cette correction spin-orbite va décaler et séparer les niveaux d'énergie.

#### a) Hamiltonien de correction spin-orbite

En première approximation l'hamiltonien de correction spin-orbite est donné par la relation :

$$H_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \vec{S}_1 \cdot \vec{L}_1 \left( \frac{1}{r_1} \frac{\partial V(r_1)}{\partial r_1} \right) + \frac{1}{2m^2c^2} \vec{S}_2 \cdot \vec{L}_2 \left( \frac{1}{r_2} \frac{\partial V(r_2)}{\partial r_2} \right)$$

A cet hamiltonien nous devons ajouter un terme de couplage tenant compte de la vitesse relative des deux électrons :

$$H_{VR} = \frac{e^2}{m^2c^2} (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \cdot \left[ \frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{r_{12}^3} \times (\vec{p}_1 - \vec{p}_2) \right]$$

A cet hamiltonien nous devons ajouter un terme correctif qui tient compte de la précession de Thomas :

$$H_{PT} = \frac{e^2}{m^2c^2} (\vec{S}_1 \times \vec{p}_2 - \vec{S}_2 \times \vec{p}_1) \cdot \frac{\vec{r}_1 - \vec{r}_2}{r_{12}^3}$$

La distance  $r_{1,2}$  entre les deux électrons est d'autant plus grande que la charge nucléaire  $Z$  du système atomique est grande. Les termes  $H_{VR}$  et  $H_{PT}$  sont donc fortement croissant par  $Z$  décroissant.

Le terme correctif tenant compte de la précession de Thomas a un effet négligeable par rapport aux autres termes présents dans l'hamiltonien d'interaction spin-orbite du système atomique.

L'hamiltonien d'interaction spin-orbite du système atomique est donné par la relation:

$$H_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \vec{S}_1 \cdot \vec{L}_1 \left( \frac{1}{r_1} \frac{\partial V(r_1)}{\partial r_1} \right) + \frac{1}{2m^2c^2} \vec{S}_2 \cdot \vec{L}_2 \left( \frac{1}{r_2} \frac{\partial V(r_2)}{\partial r_2} \right) + \frac{e^2}{m^2c^2} (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \times (\vec{p}_1 - \vec{p}_2)}{r_{1,2}^3}$$

### b) Hamiltonien de structure fine

Si l'on ne tient pas compte des termes de correction isotopique et relativiste, l'hamiltonien de structure fine du système atomique à deux électrons est de la forme:

$$H = H_0 + H_{so}$$

où  $H_0$  est l'hamiltonien libre du système atomique:

$$H_0 = \frac{1}{2m} (\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2) - Ze^2 \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

et où  $H_{so}$  est l'hamiltonien d'interaction spin-orbite du système atomique:

$$H_{so} = \frac{1}{2m^2c^2} \left( \vec{S}_1 \cdot \vec{L}_1 \frac{1}{r_1} \frac{\partial V(r_1)}{\partial r_1} + \vec{S}_2 \cdot \vec{L}_2 \frac{1}{r_2} \frac{\partial V(r_2)}{\partial r_2} \right) + \frac{e^2}{m^2c^2} (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \times (\vec{p}_1 - \vec{p}_2)}{r_{1,2}^3}$$

c) Effets de la correction spin-orbite niveaux caractérisés  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Les énergies  $E$  des différents niveaux de la configuration électronique du système atomique sont de la forme:

$$E = E_0 + \Delta E_{so}$$

où  $E_0$  est l'énergie d'un niveau lorsque l'on ne tient pas compte de l'interaction spin-orbite; et où  $\Delta E_{so}$  est la correction à apporter à ce niveau lorsque l'on tient compte de l'interaction spin-orbite.

Lorsque la charge nucléaire  $Z$  du système atomique est faible l'effet du terme de couplage tenant compte de la vitesse relative des deux électrons est plus important que les autres termes de l'hamiltonien d'interaction spin-orbite. Nous avons donc:

$$H_{so} \approx \frac{e^2}{m^2 c^2} (\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \times (\vec{p}_1 - \vec{p}_2)}{r_{12}^3}$$

L'hamiltonien total du système atomique commute avec le spin total:

$$[H, \vec{S}] = 0$$

La correction à apporter aux niveaux d'énergie est de la forme:

$$\Delta E_{so} = A \cdot \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{A}{2} (J^2 - L^2 - S^2)$$

$J = L + S$

$= \frac{A\hbar^2}{2} (S(S+1) - L(L+1) - S(S+1))$

où  $A$  est une constante caractéristique du niveau  $S$ .

La correction spin-orbite lève la dégénérescence en  $S$  des niveaux d'énergie.

Lorsque la charge nucléaire  $Z$  du système atomique est assez importante, par que l'effet du terme de couplage tenant compte de la vitesse relative des deux électrons est négligeable par rapport aux autres termes de l'hamiltonien d'interaction spin-orbite,

alors l'hamiltonien total du système atomique ne commute pas avec le spin total, et il y aura un mélange statistique des états  $S=0$  et  $S=1$ .

## 5) La structure hyperfine.

La structure hyperfine tient compte des interactions entre le moment magnétique du noyau et les moments magnétiques des électrons. Cette correction hyperfine va décaler et séparer les niveaux d'énergie.

### a) Hamiltonien hyperfin.

En première approximation l'hamiltonien hyperfin est donné par la relation:

$$H_{\text{hyp}} = \frac{e^2 g_N}{c^2 2mM} \vec{I} \left( \frac{\vec{L}_1 - \vec{S}_1}{r_1^3} + \frac{\vec{L}_2 - \vec{S}_2}{r_2^3} + \frac{3\vec{r}_1(\vec{S}_1 \cdot \vec{r}_1)}{r_1^5} + \frac{3\vec{r}_2(\vec{S}_2 \cdot \vec{r}_2)}{r_2^5} \right)$$

A cet hamiltonien nous devons ajouter un terme correctif qui tient compte de l'interaction des moments magnétiques des deux électrons:

$$H_{e_1, e_2} = \frac{e^2}{m^2 c^2} \left( \frac{\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\vec{S}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\vec{S}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^5} \right)$$

### b) Hamiltonienne de structure hyperfine.

Si l'on ne tient pas compte des termes de correction isotopique et relativiste, l'hamiltonien de structure hyperfine du système atomique à deux électrons est de la forme:

$$H = H_0 + H_{s_0} + H_{\text{hyp}}$$

où  $H_0$  est l'hamiltonien libre du système atomique; où  $H_{s_0}$  est l'hamiltonien d'interaction spin-orbite du système atomique; et

où  $H_{hyp}$  est l'hamiltonien hyperfin du système atomique.

c) Effets de la correction hyperfine. niveau caractérisé par  $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$   
- levée de la dégénérescence

Les énergies  $E$  des différents niveaux de la configuration électronique du système atomique sont de la forme :

$$E = E_0 + \Delta E_{so} + \Delta E_{hyp}$$

où  $E_0$  est l'énergie d'un niveau lorsque l'on ne tient pas compte des différentes interactions ; où  $\Delta E_{so}$  est la correction spin-orbite ; et où  $\Delta E_{hyp}$  est la correction hyperfine.

La correction hyperfine est de la forme :

$$\Delta E_{hyp} = A' \cdot \vec{I} \cdot \vec{J} = \frac{A' h^2}{2} (F(F+1) - I(I+1) - J(J+1))$$

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

où  $A'$  est une constante caractéristique du niveau  $J$ .

La correction hyperfine lève la dégénérescence en  $J$  des niveaux d'énergie.

Règle de sélection :  $\Delta F = 0, \pm 1$  (Dipôles électriques)

## 6) Atomes dans des champs statiques

Lorsqu'un système atomique se trouve dans un champ statique il y aura des interactions entre ce champ statique et les différents moments dipolaires de ce système atomique.

L'hamiltonien d'un système atomique se trouvant dans un champ statique est de la forme :

$$H = H_0 + H_{so} + H_{hyp} + H_{stat}$$

où  $H_0$  est l'hamiltonien libre ; où  $H_{so}$  est l'hamiltonien de correction spin-orbite ; où  $H_{hyp}$  est l'hamiltonien hyperfin ; et où  $H_{stat}$

est l'hamiltonien statique du à l'interaction entre le champ statique et les différents moments dipolaires du système atomique.

On considère l'hamiltonien statique  $H_{\text{stat}}$  comme étant une perturbation de l'hamiltonien de structure hyperfine  $H_0 + H_{\text{so}} + H_{\text{hyp}}$ .

### a) Champ magnétique statique.

On considère un champ magnétique statique et homogène  $\vec{B}$  que nous supposons dirigé suivant l'axe des  $z$ . Soit  $\vec{\mu}$  le moment magnétique total du système atomique:

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

où  $\vec{\mu}_L$  est le moment angulaire orbital:

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

où  $\vec{\mu}_S$  est le moment angulaire intrinsèque:

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

et où  $\vec{\mu}_N$  est le moment angulaire du noyau:

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

avec:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^Z \vec{p}_i \quad \vec{S} = \sum_{i=1}^Z \vec{s}_i$$

En première approximation on peut négliger le moment angulaire du noyau par rapport aux moments angulaires orbital et intrinsèque. Nous avons donc:

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

L'hamiltonien statique est défini par:

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

Nous avons donc:

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

c'est à dire en choisissant l'axe Oz comme axe de quantification.

$$H_{\text{stat.}} = \frac{q}{2m} (L_z + 2S_z) \cdot B_z$$

Nous négligeons l'hamiltonien hyperfin  $H_{\text{hyp}}$  dans l'hamiltonien du système atomique. Nous aurons donc :

$$H = H_0 + H_{S_0} + H_{\text{stat}}$$

L'hamiltonien  $H$  décrivant l'atome en présence d'un champ magnétique statique ne peut être étudié de façon rigoureuse. La résolution se fera en utilisant des méthodes d'approximation ; suivant l'importance relative des termes  $H_{S_0}$  et  $H_{\text{stat}}$  la procédure utilisée sera différente.

### b) Effet Zeeman en champ faible dans le cas du couplage L.S

Nous dirons que nous sommes dans les conditions de champ faible puisque le terme  $H_{\text{stat}}$  sera petit devant  $H_{S_0}$  :

$$H_{\text{stat}} \ll H_{S_0}$$

Le terme  $H_{\text{stat}}$  pourra être considéré comme une perturbation sur le système décrit par l'hamiltonien  $H_0 + H_{S_0}$ .

Nous utiliserons la base qui diagonalise l'hamiltonien de correction spin-orbite  $H_{S_0}$ , c'est à dire la base :  $|m, l, m_z, S, L, J, M_J\rangle$

Nous aurons l'égalité vectorielle :

$$\vec{L} + 2\vec{S} = g\vec{J}$$

où  $g$  est le facteur de Landé défini par la relation :

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

Si nous avons  $S=0$  alors  $J=L$  et  $g=1$  ; on a un moment

orbital pur.

Si nous avons  $L=0$  alors  $J=S$  et  $g=2$ ; on a un moment de spin pur.

La correction au premier ordre de l'énergie est :

$$\Delta E_z = \beta \cdot B_z \cdot M_s \cdot g$$

où  $\beta$  est le magnéton de Bohr :

$$\beta = \frac{q\hbar}{2m}$$

La présence du champ magnétique statique lève la dégénérescence, et il apparaît pour un niveau  $J$  donné,  $2J+1$  sous-niveaux Zeeman, qui pour un champ magnétique donné sont équidistants, la distance entre deux sous-niveaux consécutifs est  $g \cdot \beta \cdot B_z$ . règle de sélection  $\Delta M = 0$   
 $\Delta M = \pm 1$

c) Effet Paschen-Back en champ fort dans le cas du couplage L-S.

Nous dirons que nous sommes dans les conditions du champ fort lorsque le terme  $H_{stat}$  sera grand devant  $H_{so}$  :

$$H_{stat} \gg H_{so}$$

Le terme  $H_{so}$  pourra être considéré comme une perturbation sur le système décrit par l'hamiltonien  $H_0 + H_{stat}$ .

Nous utiliserons la base dans laquelle l'hamiltonien statique  $H_{stat}$  est diagonal, c'est à dire la base :  $|m, l, m_l, l_z, L, S, M_L, M_S\rangle$

La correction de l'énergie due à l'hamiltonien statique est au premier ordre :

$$\Delta E_{PB} = \beta \cdot B_z (M_L + 2M_S)$$

où  $\beta$  est le magnéton de Bohr :

$$\beta = \frac{q\hbar}{2m}$$

On doit tenir compte de l'hamiltonien de correction spin-orbite.

Dans le cas du couplage L-S on démontre par application du théorème de Wigner Eckart que l'hamiltonien d'interaction spin-orbite :

$$H_{so} = \sum_{i=1}^Z \frac{1}{2m^2 c^2} \vec{S}_i \cdot \vec{L}_i \left( \frac{1}{r_i} \frac{\partial V(r_i)}{\partial r_i} \right)$$

peut se mettre sous la forme :

$$H_{so} = A \vec{L} \cdot \vec{S}$$

où A est une constante.

La correction d'énergie, due à l'hamiltonien de correction spin-orbite, est au premier ordre de la théorie des perturbations :

$$\Delta E'_{so} = A M_L M_S$$

L'écart d'énergie  $\Delta E_{PB}$  définissant les différents sous-niveaux en champ fort est donc donné par la relation :

$$\Delta E_{PB} = \beta B_z (M_L + 2M_S) + A M_L M_S$$

*regle de sélection*  
 $\Delta M_L = 0; \pm 1$   
 $\Delta M_S = 0$

Remarque. La perturbation  $A \vec{L} \cdot \vec{S}$  ne lève pas toujours complètement la dégénérescence de tous les niveaux, solution de  $H_0 + H_{stat}$ . En champ intense certains des niveaux solution au premier ordre de la théorie des perturbations peuvent donc rester dégénérés.

#### d) Champs intermédiaires dans le cas du couplage L-S

Ceci correspond au cas où les perturbations sont du même ordre de grandeur et par suite nous devons appliquer directement à la solution de  $H_0$  la perturbation globale :

$$H_{so} + H_{stat} = A \vec{L} \cdot \vec{S} + \frac{g}{2m} (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B}$$

Il est donc nécessaire de rechercher dans la représentation  $|LSM_L M_S\rangle$  les éléments de matrice de l'opérateur  $A \vec{L} \cdot \vec{S}$ .

La correction d'énergie, résultat de la théorie des perturbations devra s'exprimer en fonction d'un paramètre physique qui conserve un sens pour toutes les valeurs du champ magnétique ; ce n'est pas le cas de  $M_L$  et  $M_S$ . Le seul vecteur conservatif est le vecteur  $\vec{J}$ .

On prendra donc comme paramètre  $M_J = M_L + M_S$  qui aura une signification physique dans les états perturbés. Le calcul des éléments de matrice sera conduit de façon à les exprimer en fonction de  $M_J$ .

### e) Effet Zeeman en champ faible dans le cas du couplage $J$ - $S$ .

Nous devons écrire l'hamiltonien statique  $H_{\text{stat}}$  de façon à faire apparaître les vecteurs  $\vec{J}_1$  et  $\vec{J}_2$ . Nous avons donc :

$$H_{\text{stat}} = \frac{q}{2m} (\vec{J}_1 + \vec{J}_2 + \vec{S}_1 + \vec{S}_2) \cdot \vec{B}$$

c'est à dire en choisissant l'axe  $Oz$  comme axe de quantification :

$$H_{\text{stat}} = \frac{q}{2m} (J_{1z} + J_{2z} + S_{1z} + S_{2z}) \cdot B_z$$

La correction au premier ordre de l'énergie est :

$$\Delta E_2 = \beta B_z M_J g$$

où  $\beta$  est le magnéton de Bohr :

$$\beta = \frac{q\hbar}{2m}$$

et où  $g$  est le facteur de Landé défini par la relation :

$$g = a g_1 + b g_2$$

avec pour les quantités  $a, b, g_1, g_2$  :

$$a = \frac{1}{2} + \frac{j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)}{2J(J+1)}$$

$$b = \frac{1}{2} + \frac{j_2(j_2+1) - j_1(j_1+1)}{2J(J+1)}$$

$$g_1 = \frac{3}{2} + \frac{s_1(s_1+1) - l_1(l_1+1)}{2j_1(j_1+1)}$$

$$g_2 = \frac{3}{2} + \frac{s_2(s_2+1) - l_2(l_2+1)}{2j_2(j_2+1)}$$

f) Effet Paschen Back en champ fort dans le cas du couplage j-j.

Les écarts d'énergie, par rapport à  $E_0$  solution de l'hamiltonien  $H_0$  sont données par:

$$\Delta E_{PB} = \beta B_z (g_1 m_{j_1} + g_2 m_{j_2}) + A'' m_{j_1} m_{j_2}$$

où  $A''$  est une constante.

g) Le magnétisme d'un atome possédant un spin nucléaire.

Chaque niveau d'énergie d'un atome possédant un moment magnétique nucléaire est caractérisé par le moment cinétique total  $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ , et possède par suite un ordre de dégénérescence  $2F+1$ .

L'hamiltonien de l'atome en l'absence de champ comprendra outre les termes  $H_0$ , et  $H_{so}$  un terme  $H_{hyp}$  tenant compte des interactions électrons-noyau. L'hamiltonien total du système atomique se trouvant dans un champ magnétique statique est de la forme:

$$H = H_0 + H_{so} + H_{hyp} + H_{stat.}$$

avec :

$$H_0 = \sum_i \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right)$$

$$H_{so} = A \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$H_{hyp} = A' \vec{I} \cdot \vec{J}$$

$$H_{stat} = \frac{q}{2m} (\vec{L} + 2\vec{S} - g_r \vec{I}) \cdot \vec{B}$$

où  $g_r$  est le facteur de Landé nucléaire :

$$g_r = \frac{m}{M} g_N \rightarrow \text{en ce qui concerne le noyau}$$

Remarque. On considère le cas de couplage L-S.

Suivant l'intensité du champ magnétique statique nous devons distinguer quatre cas.

### i) Cas des champs faibles. Effet Zeeman

Nous sommes dans le cas où :

$$H_{so} > H_{hyp} > H_{stat}$$

$H_{stat}$  sera alors considéré comme une perturbation que l'on applique aux solutions de l'hamiltonien  $H = H_0 + H_{so} + H_{hyp}$ . base  $|F M_F\rangle$

La correction d'énergie au premier ordre est :

$$\Delta E_2 = \beta \cdot B_z \cdot M_F \cdot g$$

où  $\beta$  est le magnéton de Bohr :

$$\beta = \frac{q\hbar}{2m}$$

et  $g$  est le facteur de Landé défini par la relation :

$$g = a g_s - b g_r$$

avec :

$$a = \frac{1}{2} + \frac{J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}$$

$$b = \frac{1}{2} + \frac{I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)} = 1 - a$$

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

Remarques.

- L'ordre de grandeur de  $g_I$  est de  $10^{-3}$ . Dans la majorité des cas il est donc justifié de négliger le deuxième terme de  $g$ , et d'écrire:

$$g \sim \left( \frac{1}{2} + \frac{J(S+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \right) g_J$$

-  $g$  peut avoir une valeur positive ou négative suivant les valeurs numériques respectives de  $F$ ,  $I$  et  $J$ .

- Un niveau de nombre quantique  $J=0$  a un moment magnétique électronique résultant  $\bar{\mu}_L + \bar{\mu}_S$  nul. En l'absence de spin nucléaire le champ magnétique n'a donc aucune influence. L'existence d'un spin nucléaire donne donc à ce niveau un magnétisme purement nucléaire. Puisque  $g_S = 0$  on obtient  $g = -g_I$ . Par un champ donné la séparation des sous-niveaux Zeeman est beaucoup plus petite que dans le cas d'un magnétisme électronique.

### ii) Effet Back-Goudsmit en champ fort.

Nous sommes dans le cas où :

$$H_{so} > H_{stat} > H_{hyp}$$

La perturbation  $H_{stat}$  est d'abord appliquée à  $H_0 + H_{so}$ , hamiltonien décrivant l'atome en l'absence de moment magnétique nucléaire; puis à la solution obtenue on applique la perturbation  $H_{hyp}$ .

base  $11M, 1M, 5$

Les écarts en énergie par rapport à  $E_0 + \Delta E_{S_0}$  solution de l'hamiltonien  $H_0 + H_{S_0}$  sont donnés par :

$$\Delta E_{B_0} = \beta B_2 (M_S \cdot g_S - M_I \cdot g_I) + A' M_I \cdot M_S$$

### iii) Cas des champs très forts.

Nous sommes dans le cas où :

$$H_{\text{star}} > H_{S_0} > H_{\text{hyp}}$$

L'étude de l'effet Paschen Back devra être complétée par des corrections traduisant le terme  $H_{\text{hyp}}$ .

### iv) Cas des champs intermédiaires.

Il est très probable que dans les conditions de champ magnétique de l'expérience entreprise, une des approximations précédentes ne sera pas réalisée ; beaucoup d'expériences sont faites dans des conditions de champ intermédiaire. Il faudra donc, dans de nombreux problèmes, résoudre le cas où il faut appliquer la perturbation globale  $H_{\text{star}} + H_{\text{hyp}}$  aux solutions de  $H_0 + H_{S_0}$ . Les solutions devront être exprimées en fonction de  $M_F = M_S + M_I$ , puisque la seule grandeur conservatrice, quel que soit le champ, est le moment cinétique total  $\vec{F}$ .

En général le calcul analytique n'est pas possible et des méthodes de résolution numérique doivent être utilisées. Toutefois dans le cas particulier où soit  $J$ , soit  $I$  est égal à  $1/2$ , une solution analytique peut être trouvée ; elle s'exprime sous la forme des formules de Breit - Rabi. Précisons cette formule pour un niveau avec  $J = 1/2$  et  $I$  quelconque. Appelons  $E(F, M_F)$  l'énergie d'un atome de moment cinétique total  $F$  et caractérisé par le nombre quantique  $M_F$ . Introduisons au lieu du champ magnétique  $B$  le paramètre

réduit  $x$ :

$$x = (g_J + g_S) \cdot \frac{\beta B_z}{\Delta E}$$

où  $\Delta E$  est l'écart énergétique entre les deux niveaux  $F = I \pm 1/2$  en champ nul:

$$\Delta E = \frac{2I+1}{2} A'$$

La formule de Breit-Rabi s'écrit alors:

$$E(F, M_F) = E_0 + \Delta E_{S_0} - \frac{A'}{4} - g_I M_F \beta B_z \pm \frac{(2I+1)A'}{4} \sqrt{1 + \frac{4M_F}{2I+1} x + x^2}$$

Le signe  $+$  se prend pour les niveaux  $F = I + 1/2$  et le signe  $-$  pour les niveaux  $F = I - 1/2$  lorsque le champ magnétique est faible ( $x < 1$ ); au contraire lorsque le champ est élevé ( $x > 1$ ) le signe  $\pm$  à choisir est le signe du nombre quantique  $M_J$ .

### h) Champ électrique statique. Effet Stark.

L'hamiltonien d'interaction entre un atome et un champ électrique statique  $\vec{E}$  est de la forme:

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

où  $\vec{d}$  est le moment dipolaire de l'atome:

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

Si le champ électrique est suivant l'axe  $Oz$  nous aurons par cet hamiltonien:

$$H_S = - d_z \cdot E_z$$

La correction à apporter aux niveaux d'énergie est de la

forme :

$$\Delta E_s = (A - B.M_J^2).E_z^2$$

où A et B sont des constantes.

## 7) Interaction matière-rayonnement.

### a) Hamiltonien d'interaction.

Dans le cas de l'approximation dipolaire électrique, l'hamiltonien d'interaction d'un système atomique à deux électrons avec un champ électromagnétique, est donné par la relation :

$$V(t) = -\frac{q}{m} (\vec{p}_1 + \vec{p}_2) \vec{A}(\vec{r}, t)$$

où  $\vec{p}_1$  et  $\vec{p}_2$  sont les impulsions des deux électrons ; et où  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  est le potentiel vecteur du champ électromagnétique.

### b) Hamiltonien du système atomique.

L'hamiltonien total du système atomique est de la forme :

$$\mathcal{H}(t) = H'_0 + V(t)$$

où  $V(t)$  est l'hamiltonien d'interaction ; et où  $H'_0$  est l'hamiltonien du système atomique comprenant l'hamiltonien libre  $H_0$ , les hamiltoniens de correction isotopique, relativiste, spin-orbite, hyperfin, et éventuellement l'hamiltonien de correction due à des champs statiques.

### c) Éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction.

Les éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction sont donnés par la relation :

$$\langle \varphi_b | V(t) | \varphi_a \rangle = K \cdot \omega_{ba} \cdot \langle \varphi_b | \vec{r}_1 + \vec{r}_2 | \varphi_a \rangle$$

où  $K$  est un coefficient de proportionnalité ; où  $\omega_{ba}$  est la pulsation de Bohr ; et où  $|\varphi_a\rangle$  et  $|\varphi_b\rangle$  sont deux états possibles du système atomique.

#### d) Règles de sélection.

Les raies que l'on pourra observer lors des transitions des états excités vers l'état fondamental seront déterminées à partir des règles de sélection suivantes, valables si le couplage L.S s'applique strictement :

- Aucune transition n'est possible entre état singulet  $S=0$  et état triplet  $S=1$  :

$$\Delta S = 0$$

- Seules sont permises les transitions satisfaisant à :

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta J = 0; \pm 1$$

$$\Delta M_s = 0; \pm 1$$

La transition  $J_a = 0 \rightarrow J_b = 0$  étant exclue.

Remarque. Dans une décharge dans de la vapeur de mercure, la raie de résonance  $6^3P_1 \rightarrow 6^1S_0$  est une raie d'intercombinaison entre niveaux singulet et triplet, qui dans certaines conditions de décharge, peut être particulièrement intense. Cela provient du fait que le couplage dans l'atome de mercure n'est pas parfaitement représenté par un couplage L.S.