

CHAPITRE 4 :

Atomes à un électron

Notre discussion du chapitre 2 relative aux niveaux d'énergie et aux fonctions d'ondes des atomes à un électron était basée sur l'Hamiltonien non relativiste:

$$H = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Où le premier terme représente l'énergie cinétique (non relativiste de l'atome dans le système de centre de masse, et le second terme est l'interaction coulombienne entre l'électron e noyau.

Bien que les niveaux d'énergie obtenus au chapitre 2 à partir de l'Hamiltonien soient en bon accord qualitatif avec l'expérience, les mesures très précises effectuées en physique atomique démontrent l'existence de plusieurs effets qui ne peuvent être obtenus à partir de l'hamiltonien, et qui nécessitent l'addition de termes correctifs à l'hamiltonien.

Dans ce chapitre, nous discuterons plusieurs de ces corrections, et examinerons également le problème de l'interaction d'atomes à un électron avec des champs extérieurs (statiques) électriques et magnétique.

Nous commencerons par analyser les corrections relativistes à l'hamiltonien, qui donnent lieu à des séparations de niveaux d'énergie, que l'on appelle **structure fine**. Ensuite, nous discuterons l'effet d'un champs magnétique extérieur (**Effet Zeeman**), ou d'un champs électrique extérieur (**Effet Stark**) sur les spectres des atomes à un électron. Nous décrivons également l'**effet Lamb**, qui est responsable de séparations additionnelles de niveaux.

4-1- Structure fine des atomes hydrogénéoïdes:

La structure fine des atomes hydrogénéoïdes est due aux effets relativistes. Afin d'analyser ces effets, nous partons de l'équation de Dirac, qui est l'équation d'onde relativiste correcte pour l'électron, cette équation est de la forme:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi$$

La manière la plus rigoureuse d'obtenir les corrections aux niveaux d'énergie de Schrödinger (Bohr) des atomes hydrogénoïdes est de résoudre l'équation de Dirac pour un électron dans le champs centrale $V(r)=-Ze^2/(4\pi\epsilon_0)r$ du noyau, que l'on suppose de masse infinie et à l'origine des coordonnées.

Il est commode d'utiliser la théorie des perturbations, en conservant les termes jusqu'à v^2/c^2 dans l'hamiltonien de Dirac. Nous écrivons H sous la forme : $H=H_0+H'$; où :

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$H' = H'_1 + H'_2 + H'_3$$

Avec:

$$H'_1 = -\frac{p^4}{8m^3c^2}$$

$$H'_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dv}{dr} \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$H'_3 = \frac{\pi\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \delta(\vec{r})$$

L'interprétation physique des trois termes qui constituent H' est que:

H'_1 est une correction relativiste de l'énergie cinétique.

H'_2 représente l'interaction spin-orbite.

H'_3 est une correction relativiste de l'énergie potentiel qu'on appelle le terme de Darwin.

Avant de procéder à l'évaluation des déplacements d'énergie dus à ces trois termes à l'aide de la théorie des perturbations, remarquons que la théorie de Schrödinger discutée au chapitre 2 n'inclut pas le spin de l'électron. Afin de calculer des corrections faisant intervenir l'opérateur de spin, nous partons de l'équation 'non-perturbée':

$$H_0 \psi_{n,l,m,ms}(\mathbf{q}) = E_n \psi_{n,l,m,ms}(\mathbf{q})$$

Où, \mathbf{q} dénote les coordonnées d'espace et de spin. E_n sont les niveaux d'énergie de la théorie de Schrödinger (avec $\mu=m$). Les fonctions d'ondes $\psi_{n,l,m,ms}$ sont des fonctions d'ondes modifiées (à deux composantes) appelées encore fonctions d'ondes de Pauli ou 'spin-orbitales' et telles que: $\psi_{n,l,m,ms}(\mathbf{q}) = \psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) \chi_{1/2,ms}$

Les fonctions d'ondes Ψ_{n,l,m,m_s} sont des fonctions d'ondes modifiées (à deux composantes) appelées encore fonctions d'ondes de Pauli ou 'spin-orbitales' et telles que:

$$\Psi_{n,l,m,m_s}(\mathbf{q}) = \Psi_{n,l,m}(\mathbf{r})\chi_{1/2,m_s}$$

Où $\Psi_{n,l,m}(\mathbf{r})$ est une fonction d'onde hydrogénoïde de Schrödinger (voir chapitre 2) et $\chi_{1/2,m_s}$ sont des fonctions propres normalisées de spin correspondant au spin $s=1/2$ avec $m_s = \pm 1/2$.

*/ Comme H_0 n'agit pas sur la variable de spin les fonctions d'ondes à deux composantes exprimées par la dernière équation, sont séparables en les variables d'espace et de spin.

*/ Notons également que nous avons à présent quatre nombres quantiques (n,l,m,m_s) pour décrire un atome hydrogénoïde, l'effet du spin sur les solutions non perturbées étant de doubler la dégénérescence, de sorte que chaque niveau d'énergie E_n de Schrödinger est à présent $2n^2$ fois dégénéré.

Déplacements d'énergie:

Nous allons à présent donner les corrections d'énergie dues aux trois termes (Sans faire un calcul détaillé):

1/ La correction d'énergie ΔE_1 due à H'_1 est donnée au premier ordre du calcul des perturbations par:

$$\Delta E_1 = \langle \Psi_{n,l,m,ms} | H'_1 | \Psi_{n,l,m,ms} \rangle$$

$$\Delta E_1 = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left[\frac{3}{4} - \frac{n}{l + 1/2} \right]$$

2/ La correction d'énergie ΔE_2 due à H'_2 est donnée:

$$\Delta E_2 = \langle \Psi_{n,l,m,ms} | H'_2 | \Psi_{n,l,m,ms} \rangle$$

$$\Delta E_2 = 0$$

3/ la correction d'énergie ΔE_3 due à H'_3 est obtenue en faisant usage des propriétés de Dirac, nous avons

$$\Delta E_3 = \langle \Psi_{n,l,m,ms} | H'_3 | \Psi_{n,l,m,ms} \rangle$$

$$\Delta E_3 = -E_n \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}$$

Nous pouvons à présent combiner les effets de H'_1 , H'_2 et H'_3 afin d'obtenir le déplacement d'énergie total $\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3$ dû aux corrections relativistes.

Ajoutons les corrections relativistes ΔE aux énergies non-relativistes E_n . Nous obtenons ainsi pour les niveaux d'énergie des atomes hydrogénoïdes l'énergie de liaison de l'électron; de sorte que cette énergie est légèrement augmentée par rapport à la valeur non relativiste:

$$E_{nl} = E_n \left[1 + \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right]$$

*/ Notons que la constante sans dimension $\alpha = 1/137$ contrôle l'importance de la structure fine, c'est pourquoi on a appelé α la constante de structure fine.

*/ Comparaison avec l'expérience: La structure fine des raies spectrales de l'hydrogène atomique et des ions hydrogénoïdes (He^+) a fait l'objet de nombreuses études spectroscopiques. Les résultats expérimentaux sont en bon accord semi-quantitatif avec la théorie de Dirac.

4-2- L'effet Zeeman:

En 1896, Zeeman observa qu'en présence d'un champ magnétique extérieur les raies spectrales des atomes sont décomposées en plusieurs composantes. On a donné à cette décomposition le nom **d'effet Zeeman**. Afin d'expliquer ce phénomène, nous étudierons dans cette section l'interaction d'atomes hydrogénoïdes avec des champs magnétiques constants, qui peuvent être considérés comme uniformes sur des dimensions atomiques.

*/ L'équation non-relativiste de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde en présence d'un champ magnétique constant s'écrit en négligeant les effets de masse réduite:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_r - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{i\hbar e}{m} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$$\text{où } \vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \wedge \vec{r}$$

La nature de la solution dépend de l'importance de l'interaction avec le champ magnétique par rapport à l'interaction spin-orbite.

Nous observons 2 cas:

i/ Champs fort: L'interaction avec le champ magnétique est plus intense que l'interaction spin-orbite.

ii/ champs faible: L'interaction avec le champs magnétique est plus petite que l'interaction spin-orbite, ce qui correspond à des champs magnétiques faibles et donne lieu à '**l'effet Zeeman anomal**'.

N.B: Pour des raisons historiques le cas d'un champ magnétique faible est connu sous le nom d'effet Zeeman 'anomal', bien qu'en fait c'est cet effet qui est le plus souvent observé. Un effet Zeeman 'normal' avait été prédit par la théorie classique dès les débuts de la spectroscopie, mais les observateurs n'avait pas confirmé les prédictions classiques, et avaient été appelées 'anomales'. L'explication des anomalies fut finalement donnée par la mécanique quantique, en tenant compte du spin de l'électron.

4-3- Effet Stark:

L'effet de champs électriques statiques sur le spectre de l'hydrogène et d'autres atomes a été étudié pour la première fois par J. Stark en 1913. La séparation des raies spectrales qui est observée est appelée **effet Stark**. Nous supposons que le champ électrique est constant dans une région de dimensions atomiques et est dirigé suivant l'axe Z. Nous supposons également que l'intensité E du champ électrique est suffisamment grande pour que les effets de structure fine puissent être négligés.

L'hamiltonien H_0 pour l'atome d'hydrogène non perturbé, est modifié par l'addition de la perturbation: $H' = e E z$.

N.B: Jusqu'à présent nous avons utilisé la théorie des perturbations pour étudier les déplacements d'énergie et les raies spectrales d'atomes hydrogénoïdes en présence d'un champ électrique statique. On peut observer aussi un autre phénomène, à savoir l'éjection de l'électron de l'atome. C'est l'ionisation par un champ électrique.

4-4- L'effet Lamp:

Les règles de sélection relatives aux transitions radiative dans les atomes permettent des transitions dipolaires électriques entre les niveaux ayant la même valeur du nombre quantique principal n .

Par exemple, dans les atomes hydrogénoïdes, des transitions sont possibles entre tout état $ns_{1/2}$ et les états $np_{1/2}$ et $np_{3/2}$. Comme les différences d'énergie mises en jeu sont très petites, la probabilité d'émission spontanée (qui est proportionnelle à ν^3) est très faible.

Par contre, des transitions induites peuvent avoir lieu si un champ extérieur électrique ou magnétique oscillant à la fréquence appropriée est appliqué à l'atome. Les probabilités d'absorption et d'émission induites étant égales, il est nécessaire que les deux états entre lesquels chaque transition a lieu soient inégalement peuplés si on veut détecter de transitions.

Le développement des techniques de micro-ondes a permis à Lamp de stimuler de telles transitions entre des niveaux d'énergies d'atomes hydrogénoïdes ayant la même valeur de n .

4-5- Structure hyperfine:

Jusqu'à présent nous avons considéré les noyaux des atomes comme des particules ponctuelles de charge Ze et de masse M . En fait, les noyaux sont des objets ayant une structure interne et en particulier une extension finie. De plus, ils peuvent éventuellement posséder un spin \mathbf{I} , un moment magnétique dipolaire \mathbf{M}_N , un moment électrique, etc.... Ces caractéristiques nucléaires peuvent influencer les niveaux d'énergie électroniques, donnant lieu aux effets de **structure hyperfine**.

En général ces effets sont très petits (excepté pour certains atomes particuliers). En effet, les noyaux ont des dimensions linéaires de l'ordre de 10^{-12} cm (à comparer à la valeur $a_0=10^{-8}$ cm). De plus, les moments magnétiques dipolaires nucléaires est environ mille fois plus petits que le moment magnétique de l'électron