

1) la deg. de 2s / 2p pour H est due au pot Coulombien.

Dans le cas multi-electron, en champs central, le pot. vu par chaque e n'est pas Coulombien.

(effet d'ecrantage)

pour les l petits presence de prob. plus grand à courtes distances → e voit charge nucleaire moins ecranté → baisse d'energie de liaison, → 2s < 2p

# Structure hyperfine de l'atome d'hydrogène en présence d'un champ magnétique extérieur

En plus du couplage spin-orbite  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  et des autres corrections relativistes, existe un couplage entre le spin électronique  $\vec{S}$  d'un atome et son spin d'origine nucléaire  $\vec{I}$ . L'Hamiltonien d'interaction s'écrit

$$H_1 = \frac{A}{\hbar^2} \vec{S} \cdot \vec{I}$$

avec  $A = 5,87 \cdot 10^{-6}$  eV, et conduit à une structuration "hyperfine" des niveaux énergétiques  $E_{nLS}$  d'un atome multiélectronique.

On considère par la suite un atome d'Hydrogène dans son état fondamental  $1s$  ( $n = 1, L = 0$ ) dont l'énergie est notée simplement  $E_0$ .

**1 -** Quel est le degré de dégénérescence de  $E_0$  si on néglige  $H_1$ ? (on rappelle que le spin du proton vaut  $I = 1/2$ )

R : A cause des états de spin ( $\vec{S}$  et  $\vec{I}$ ), la dégénérescence de l'état  $1s$  est 4 (système à 4 états).

**2 - Structure hyperfine** Comment se simplifie l'expression  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  pour l'état  $1s$ ?

R :  $L = 0$  (et donc  $m_L = 0$ ) implique que  $\vec{J} = \vec{S}$  pour l'état  $1s$ .

Construire la base standard  $|F, m_F\rangle$  de l'opérateur moment cinétique total  $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$  à partir des vecteurs de la base composée de  $\vec{S}$  et  $\vec{I}$  (aide :  $|1, 0\rangle = (|+-\rangle + |-+\rangle)/\sqrt{2}$ ).

R :  $J = S = 1/2$  et  $I = 1/2$ , donc  $F = 0$  ou 1. La base standard  $|F, m_F\rangle$  se construit à partir de la base composée  $|S, m_S; I, m_I\rangle = |S, m_S\rangle \otimes |I, m_I\rangle$ , notée plus simplement  $|m_S, m_I\rangle$  ou encore  $|\varepsilon_S, \varepsilon_I\rangle$  avec  $\varepsilon = \pm$ . La relation  $m_F = m_S + m_I$  conduit d'abord à :

$$|1, 1\rangle = |++\rangle \quad \text{et} \quad |1, -1\rangle = |--\rangle$$

On construit ensuite  $|1, 0\rangle$  à partir d'un de ces vecteurs grâce aux opérateurs  $F^\pm$ , et on obtient finalement  $|0, 0\rangle$  en exigeant qu'il soit orthogonal à  $|1, 0\rangle$  et normé à 1. Ici, le vecteur  $|1, 0\rangle$  est donné. On obtient donc simplement :

$$|0, 0\rangle = \frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}}$$

Donner ensuite l'effet de  $H_1$  sur les niveaux énergétiques correspondants. La dégénérescence de la question 1. est-elle levée?

R :  $H_1 = \frac{A}{2\hbar^2} (\vec{F}^2 - \vec{S}^2 - \vec{I}^2)$  donc :

$$H_1 |F, m_F\rangle = \frac{A}{2} (F(F+1) - S(S+1) - I(I+1)) |F, m_F\rangle$$

Les valeurs propres ne dépendent que de  $F$  et pas de  $m_F$ , et valent :

$$F = 0 : \quad - \frac{3A}{4}$$

$$F = 1 : \quad + \frac{A}{4}$$

La dégénérescence d'ordre 4 est donc partiellement levée par  $H_1$  : Le niveau  $F = 1$  est dégénéré d'ordre 3 et est appelé "état triplet". Le niveau  $F = 0$  n'est pas dégénéré et est donc appelé "état singulet".

AN : Donner la longueur d'onde associée à l'écart énergétique entre l'état "triplet" et l'état "singulet".

Sachant que le milieu interstellaire est composé principalement d'Hydrogène atomique et que la température des nuages interstellaires est suffisante pour induire des transitions entre les 2 états hyperfins  $F = 1$  et  $F = 0$ , conclure sur l'importance de la "raie à 21 cm de l'Hydrogène" en astrophysique.

R :  $A = 5,87 \cdot 10^{-6}$  eV, donc  $\nu = A/h = 1417$  MHz puis  $\lambda = c/\nu \simeq 21$  cm. Multiples applications (+ la plaque des sondes Voyager et Pioneer ci-dessous)

**3 - Champ magnétique extérieur** On place cet atome d'Hydrogène - dans son état fondamental  $1s$  - dans un champ magnétique extérieur  $\vec{B}$ .

Exprimer l'Hamiltonien de "couplage magnétique"  $H_B$  en fonction des moments magnétiques orbital  $\vec{M}_L$ , de spin électronique  $\vec{M}_S$  et de spin nucléaire  $\vec{M}_I$ ; puis en fonction de  $\vec{L}$ ,  $\vec{S}$  et  $\vec{I}$  et de  $\omega_0 = -\frac{q}{2m_e}B$  et  $\omega_N = \frac{q}{2m_p}g_p B$ , où  $g_p$  est le facteur de Landé nucléaire ( $g_p = 5,58$ ).

R :

$$H_B = -\vec{M} \cdot \vec{B}$$

avec :

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \vec{M}_L + \vec{M}_S + \vec{M}_I \\ &= g_L \frac{q}{2m_e} \vec{L} + g_S \frac{q}{2m_e} \vec{S} - g_p \frac{q}{2m_p} \vec{I} \end{aligned}$$

( $g_L = 1$  et  $g_S = 2$ ), d'où, pour  $\vec{B} = B\vec{e}_z$  :

$$\begin{aligned} H_B &= -M_z B = \omega_0 (L_z + 2S_z) + \omega_N I_z \\ &= \omega_0 \left( L_z + 2S_z + \frac{\omega_N}{\omega_0} I_z \right) \end{aligned}$$

Quel est l'effet du terme dépendant de  $\vec{L}$  dans le cas présent? De même, que déduisez vous du rapport  $\omega_N/\omega_0$  pour l'expression de  $H_B$ ?

R : Pour la même raison qu'au-dessus, la seule valeur propre de  $L_z$  est 0, et  $L_z$  n'a donc aucun effet dans  $H_B$  (on peut l'enlever). Quant à  $\omega_N/\omega_0$ , il est égal à  $-\frac{m_e}{m_p}g_p$  de valeur absolue très inférieure à 1 du fait du rapport  $m_e/m_p$ . Finalement, on a :

$$H_B \sim 2\omega_0 S_z$$

**4 - Effet Zeeman** On suppose que l'intensité du champ magnétique  $\vec{B}$  est faible de telle sorte que  $H_B$  puisse être considéré comme une perturbation de l'Hamiltonien  $H_1$ .

Donner les corrections aux niveaux énergétiques obtenus à la question 2. de 2 façons différentes :

4.1) en s'aidant des vecteurs de la base standard  $|F, m_F\rangle$  établis à la question 2.

R : Les corrections aux niveaux énergétiques s'obtiennent : soit en prenant la valeur moyenne de la perturbation dans les états associés lorsque ceux-ci ne sont pas dégénérés :

$$\langle F, m_F | H_B | F, m_F \rangle = 2\omega_0 \langle F, m_F | S_z | F, m_F \rangle$$

soit en diagonalisant la matrice de perturbation dans l'espace des états dégénérés :

$$\text{diagonaliser } \overline{H_B} \text{ dans la base } |F, m_F\rangle$$

Dans notre cas, il faut donc calculer :

$$\langle 0, 0 | H_B | 0, 0 \rangle$$

pour trouver la correction au niveau  $F = 0$ , et diagonaliser la matrice de  $\overline{H_B}$  dans la base  $|1, m_F\rangle$  pour trouver les corrections au niveau  $F = 1$

Or :

$$S_z |1, 1\rangle = S_z |++\rangle = \frac{\hbar}{2} |++\rangle = \frac{\hbar}{2} |1, 1\rangle$$

$$S_z |1, -1\rangle = S_z |--\rangle = -\frac{\hbar}{2} |--\rangle = \frac{\hbar}{2} |1, -1\rangle$$

$$\begin{aligned} S_z |1, 0\rangle &= S_z (|+-\rangle + |-+\rangle) / \sqrt{2} \\ &= \frac{\hbar}{2} (|+-\rangle - |-+\rangle) / \sqrt{2} \\ &= \frac{\hbar}{2} |0, 0\rangle \end{aligned}$$

$$S_z |0, 0\rangle = \frac{\hbar}{2} |1, 0\rangle$$

D'où :

$$\langle 0, 0 | H_B | 0, 0 \rangle = 0$$

et :

$$\overline{H_B} = \begin{pmatrix} \hbar\omega_0 & 0 & 0 \\ 0 & -\hbar\omega_0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

où les vecteurs de base ont été rangés dans l'ordre suivant :  $|1, 1\rangle, |1, -1\rangle, |1, 0\rangle$ .

Cette matrice est déjà diagonale. On lit alors les corrections énergétiques des états  $|1, 1\rangle, |1, -1\rangle, |1, 0\rangle$  sur la diagonale.

4.2) en utilisant le théorème de Wigner-Eckart pour exprimer  $S_z$  en fonction de  $F_z$ .

R : Dans chaque  $\varepsilon_F$ , on a  $\vec{S} = \alpha_F \vec{F}$  avec  $\alpha_F$  obtenu par la méthode usuelle ( $\alpha_F = \langle F, m_F | \vec{S} \cdot \vec{F} | F, m_F \rangle / \langle F, m_F | \vec{F}^2 | F, m_F \rangle$ ) et  $\vec{S} \cdot \vec{F} = (\vec{F}^2 + \vec{S}^2 - \vec{I}^2) / 2$  :

$$\begin{aligned} \alpha_F &= \frac{1}{2} + \frac{S(S+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} \quad \text{pour } F \neq 0 \\ &= \frac{1}{2} \quad \text{car } S = I = 1/2 \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned} \langle F, m_F | H_B | F, m_F \rangle &= 2\omega_0 \langle F, m_F | S_z | F, m_F \rangle \\ &= 2\omega_0 \alpha_F \langle F, m_F | F_z | F, m_F \rangle \\ &= 2\omega_0 \alpha_F m_F \hbar \end{aligned}$$

Pour  $F = 0$ , on a simplement 0 :

$$\langle 0, 0 | H_B | 0, 0 \rangle = 0$$

et pour  $F = 1$ , on a :

$$\langle 1, m'_F | H_B | 1, m_F \rangle = \hbar\omega_0 m_F \delta_{m'_F, m_F}$$

(matrice diagonale), et on retrouve les mêmes résultats qu'au dessus, à savoir que la dégénérescence du niveau  $F = 1$  est levée.

Y-a-t-il levée de dégénérescence ? OUI

Tracer l'allure des courbes représentant les niveaux d'énergie en fonction de  $\omega_0$ .

$$\begin{aligned} E_{11}^{0+1} &= \frac{A}{4} + \hbar\omega_0 \\ E_{1-1}^{0+1} &= \frac{A}{4} - \hbar\omega_0 \\ E_{10}^{0+1} &= \frac{A}{4} \\ E_{00}^{0+1} &= -\frac{3A}{4} \end{aligned}$$

*Facultatif* : Le niveau  $F = 0$  est-il dégénéré ? NON Est-il déplacé par le champ  $\vec{B}$  ? NON

Donner l'effet Zeeman du second ordre pour le niveau  $F = 0$ .

$$\begin{aligned} E_{00}^{0+1+2} &= -\frac{3A}{4} + \sum_{m_F} \frac{|\langle 0, 0 | H_B | 1, m_F \rangle|^2}{E_{00}^0 - E_{1m_F}^0} \\ &= -\frac{3A}{4} + \frac{|\langle 0, 0 | H_B | 1, 0 \rangle|^2}{E_{00}^0 - E_{10}^0} \\ &= -\frac{3A}{4} - \frac{(\hbar\omega_0)^2}{A} \end{aligned}$$

Dans le cas général, si le niveau  $F = 0$  est le niveau fondamental de l'atome, quel est le signe du déplacement énergétique du second ordre ? Négatif car  $E_{00}^0$  est inférieure aux autres énergies dans la formule de l'effet Zeeman du second ordre. C'est une propriété générale.

## Distorsion centrifuge d'une molécule diatomique

### Distorsion centrifuge

$$F(J) = B \frac{J(J+1)}{J^2} - D \frac{[J(J+1)]^2}{J^4} \quad \text{origine?}$$

appel:  $\hat{J} = \mu R^2 \omega$      $I = \mu R^2$

$\hat{J} \rightarrow$  centrifuge  $\mu R \omega^2 = k(R - R_0)$  ( $\hat{J} = 0$ )

d'où  $R \approx R_0 \left(1 + \frac{\mu \omega^2}{k}\right)$

Avec  $\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2$  il vient:  $\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2\mu R^2} + \frac{\hat{J}^4}{4\mu^2 R^6}$

En développant,  $\frac{1}{R^2} \approx \frac{1}{R_0^2} \left(1 - \frac{2\mu \omega^2}{k}\right)$

donc  $\hat{H} = \frac{\hat{J}^2}{2\mu R_0^2} - \frac{\hat{J}^4}{2\mu^2 R_0^6}$

$$D = \frac{h^3}{4\pi^2 c \mu^2 R_0^6} \quad (\text{cm}^{-1})$$

et  $V_J = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3$

Rq:  $D \sim \frac{1}{k}$ , si le ressort est "dur", pas de distorsion: OK.

• les niveaux se resserrent d'autant plus que J augmente. le modèle atteint ses limites si  $V_J \approx 0$  soit  $\frac{B}{D} \sim (J+1)^2$ . Avec  $\frac{B}{D} \sim 10^4$  (exercice précédent), il vient  $J \sim 100$ . La dissociation est atteinte!