

Master 1 - M1SUTS

Module Physique atomique et moléculaire

TD 2024-2025

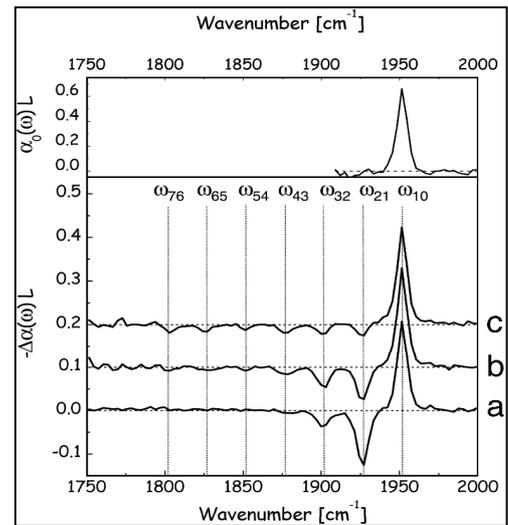
A Le Padellec

TD 1: Physique Atomique et Moléculaire

1. Théorie de perturbation stationnaire : perturbation d'un oscillateur harmonique par un terme en X^3 .

Le Hamiltonien d'un oscillateur harmonique à une dimension $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ peut s'écrire, en introduisant les observables $\hat{X} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}X$ et $\hat{P} = \frac{P}{\sqrt{m\hbar\omega}}$ ainsi qu'avec les opérateurs d'annihilation $a = \frac{\hat{X} + i\hat{P}}{\sqrt{2}}$ et de création $a^+ = \frac{\hat{X} - i\hat{P}}{\sqrt{2}}$, sous forme $H = \hbar\omega(N + 1/2)$, avec $N = a^+a$ et selon $[a, a^+] = 1$. On considère le terme perturbatif au hamiltonien de la forme $W = \sigma \hbar\omega\hat{X}^3$.

- Réécrire la perturbation W en fonction de N, a^+ et a .
- Calculer les éléments de matrice $\langle \varphi_n | W | \varphi_m \rangle$.
- Calculer les énergies de l'oscillateur harmonique perturbé au premier ordre.
- Calculer les énergies de l'oscillateur harmonique perturbé au deuxième ordre.
- Calculer les différences d'énergies entre deux niveaux adjacents. Commentaires.
- Application à un cas réel : le spectre vibrationnelle (absorption transiente) de CO dans le carboxy-hemoglobine est donné ci-contre. Chaque pic correspond à une transition $\hbar\omega_{n+1,n} = E_{n+1} - E_n$. En analysant ce spectre, estimer ω et σ pour la vibration de cette molécule.



[C. Ventalon et al, PNAS, 101, pp 13216 (2006)]

2. Théorie de perturbation stationnaire avec dégénérescence : effet Stark du niveau $n = 2$ de l'atome d'hydrogène.

On place un atome d'hydrogène dans un champ électrique extérieur, uniforme et constant $\vec{\mathcal{E}}$, parallèle à l'axe \vec{e}_z , axe de quantification. La perturbation dû à ce champ extérieur est donnée par $W = |q_e|eZ = \alpha z$. On considère l'état $n = 2$ de l'atome (sans effets de spin).

- Donner les états de l'atome d'hydrogène $|n = 2, l, m_l\rangle$ correspondant au niveau $n = 2$. Quel est donc la dégénérescence de ce niveau ?
- Construire la matrice du couplage associé à cet espace de dégénérescence.
- Trouver les combinaisons linéaires des états $|n = 2, l, m_l\rangle$ dans lesquelles la perturbation W a une représentation diagonale.
- Appliquer la théorie de perturbation au premier ordre sur le niveau $n = 2$. Pour quels états la dégénérescence est-elle levée ? Tracer les niveaux schématiquement en fonction du champ externe appliqué.

3. Propriétés et addition des moments angulaires

- Montrer que le moment angulaire classique $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ donnent les relations de commutations définissant un 'moment angulaire' en mécanique quantique, si on applique la quantification $[x, p_x] = [y, p_y] = [z, p_z] = i\hbar$.

b. En mécanique quantique, pour un moment angulaire quelconque j , montrer les relations suivantes:

i. $[j^2, j_z] = 0,$

ii. $[j_z, j_{\pm}] = \pm \hbar j_{\pm}$ avec $j_{\pm} = j_x \pm j_y,$

iii. $[j_+, j_-] = 2\hbar j_z.$

c. Montrer que la somme de deux moments angulaires $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$ satisfait les règles de commutation d'un moment angulaire en mécanique quantique.

d. On considère $j_1 = 1$ et $j_2 = 1/2$ ainsi que la somme $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$. Quelle est la dimensionnalité de l'espace de Hilbert associé ? Donner les valeurs de J et de M possibles. A l'aide du tableau des coefficients de Clebsch Gordan ci-dessous, exprimer les fonctions de base de la représentation couplée $|j_1, j_2; J, M\rangle$ dans la base découplée $|j_1, m_1; j_2, m_2\rangle$.

Quelques fonctions radiales de l'atome d'hydrogène

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

Relations utiles :

$$\cos \theta Y_{l, m_l}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{(l + m_l + 1)(l - m_l + 1)}{(2l + 1)(2l + 3)}} Y_{l+1, m_l}(\theta, \phi) + \sqrt{\frac{(l + m_l)(l - m_l)}{(2l + 1)(2l - 1)}} Y_{l-1, m_l}(\theta, \phi)$$

$$\int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n!$$

Tableau des coefficients CG pour $j_2 = 1/2$:

	$m_2 = \frac{1}{2}$	$m_2 = -\frac{1}{2}$
$J = j_1 + 1/2$	$\left(\frac{j_1 + M + 1/2}{2j_1 + 1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{j_1 - M + 1/2}{2j_1 + 1}\right)^{1/2}$
$J = j_1 - 1/2$	$-\left(\frac{j_1 - M + 1/2}{2j_1 + 1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{j_1 + M + 1/2}{2j_1 + 1}\right)^{1/2}$

TD 2: Physique Atomique et Moléculaire

1. Etude d'un état excité du tritium

L'atome de tritium est un isotope de l'hydrogène avec un noyau constitué d'un proton et de deux neutrons, autour duquel gravite un électron. Un neutron est une particule de même masse que le proton et de même spin. Dans tout le problème, on considérera la masse réduite μ du système noyau – électron.

- Donner la valeur de la masse réduite μ ainsi que le rayon de Bohr associé : $a_\mu = a_0 (m_e/\mu)$.
- Calculer l'énergie du niveau de configuration $3d$. Que représente d ? Quelle serait la valeur de cette énergie pour un atome d'hydrogène dans la même configuration ?
- Les états quantiques correspondants à la configuration $3d$ sont-ils dégénérés ? Le cas échéant, donner la valeur de cette dégénérescence.
- Quels sont les vecteurs de la base associés à la configuration $3p$ si l'on ne tient pas compte du spin de noyau ?
- Que représentent les quantités Ψ , $\Psi\Psi^*$, $\Psi\Psi^* \delta^3V$? Donner l'expression de la probabilité élémentaire de présence d'un électron dans la configuration $3p_0$.
- Donner les 3 distances qui correspondent aux valeurs extrémales de la probabilité radiale pour l'orbitale $3p_0$. On remarquera que: $\frac{d(f(r)^2)}{dr} = 2f(r)\frac{df(r)}{dr}$. On rappelle également la forme de la

$$\text{fonction d'onde : } \Psi_{3p_0} = \frac{8\sqrt{2}}{3} \frac{Zr}{a_\mu} \left(1 - \frac{Zr}{6a_\mu}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_\mu}} \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos(\theta).$$

2. Effet de taille du tritium

Le noyau de tritium n'est pas ponctuel. Nous le modéliserons par une distribution de charge sphérique homogène de rayon $R_p = 1,5 \times 10^{-15} m$ et de charge totale $+q$. Le but est d'évaluer quels sont les effets dus à la taille –finie- du noyau sur les niveaux d'énergie $2s$ et $2p$. Le potentiel créé par cette distribution de charge correspond à un champ central mais n'a plus une forme simple en $1/r$ dans tout l'espace.

- Que pouvez-vous prédire –sans calcul- quant à l'effet sur la dégénérescence des niveaux ?
- Un calcul d'électrostatique permet d'obtenir ce potentiel qui s'écrit :

$$V(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r} \quad r \geq R_p$$

$$V(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2R_p} \left(3 - \frac{r^2}{R_p^2}\right) \quad r < R_p$$

Donner l'expression du Hamiltonien H_f du système. On posera $e^2 = q^2 / 4\pi\epsilon_0$.

- Nous nous placerons dans le cadre de la théorie des perturbations indépendante du temps afin d'évaluer l'importance de l'effet de taille du noyau sur les niveaux d'énergie. Ecrire le Hamiltonien précédent sous la forme $H_f = H_0 + W$, avec H_0 le hamiltonien non perturbé de l'atome d'hydrogène, et donner l'expression de la perturbation W dans les différentes régions de l'espace.
- Les décalages en énergie ΔE des niveaux, engendrés par la perturbation W , sont donnés par les valeurs moyennes de W sur la base des vecteurs propres associés à chaque niveau considéré. Ecrire la forme littérale de ΔE sous forme intégrale puis en notation de Dirac.
- Calculer les formules littérales puis les valeurs numériques de ΔE pour les états propres $n = 2$. On utilisera des fonctions d'onde approchées tenant compte du fait que $r < R_p \ll a_\mu$ (voir exercice précédent). Conclure.

Données : fonctions d'onde des états $2s_0$ et $2p_{0,1,-1}$: $|\Psi_{nlml}\rangle = |R_{nl}\rangle |Y_l^{m_l}\rangle$

$$R_{2,0}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a_\mu} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_\mu} \right) \left[\exp\left(-\frac{Zr}{2a_\mu}\right) \right]$$

$$R_{2,1}(r) = \left(\frac{1}{3} \right)^{1/2} \left(\frac{Z}{2a_\mu} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_\mu} \right) \left[\exp\left(-\frac{Zr}{2a_\mu}\right) \right]$$

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{(4\pi)^{1/2}}$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = (3/4\pi)^{1/2} \cos(\theta)$$

$$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/2} \sin(\theta) e^{\pm i\varphi}$$

3. Hamiltonien Spin-Orbite

Nous allons étudier les états associés à la configuration excitée ($3d$) d'un atome hydrogénoïde de numéro atomique Z . Dans ce qui suit, nous ne prendrons en compte, pour décrire le système, que les termes H_0 (Hamiltonien non perturbé) et H_{so} associés au couplage Spin-Orbite. On rappelle que H_{so} s'écrit : $H_{so} = \xi_n(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$.

- Écrire l'expression de H_0 décrivant le mouvement de l'électron dans le champ coulombien du noyau de charge Ze . Sur quel(s) nombre(s) quantique(s) agit l'opérateur H_0 ?
- Donner l'énergie associée à la configuration $3d$. Quelle est la dégénérescence du niveau d'énergie dans le cas faiblement relativiste, *i.e.* si l'on considère le moment cinétique et de spin de l'électron ? Quelle est la base correspondante des vecteurs propres ?
- Écrire l'expression de l'Hamiltonien H du système. Le terme $\xi_n(r)$ agit-il sur le spin de l'électron ? Sur son moment cinétique L ?
- Définir la signification physique du nombre quantique J , et exprimer H_{so} en fonction des opérateurs J^2 , L^2 et S^2 .
- Peut-on utiliser la base des vecteurs donnée en (b) ? Sont-ils vecteurs propres de H_{so} ? Quels nombres quantiques devrions-nous alors utiliser pour décrire les états d'un électron dans la configuration $3d$ si l'on tient compte de H_{so} ?
- Quelles peuvent être les valeurs possibles de J pour la configuration $3d$? Donner alors la nouvelle base de vecteurs propres servant à décrire les états du système associés à cette configuration.
- Donner l'expression des éléments non-nuls de la matrice en fonction de $\langle \xi_n(r) \rangle$.
- Faire le diagramme des niveaux d'énergie des états associés à l'électron dans la configuration $3d$ en faisant apparaître les corrections en énergie liées à l'Hamiltonien Spin-Orbite. Préciser le degré de dégénérescence des niveaux d'énergie précédents.

Rappels : $J^2 | \Psi \rangle = J(J+1)\hbar^2 | \Psi \rangle$; $S^2 | \Psi \rangle = S(S+1)\hbar^2 | \Psi \rangle$ et $L^2 | \Psi \rangle = L(L+1)\hbar^2 | \Psi \rangle$.

TD 3: Physique Atomique et Moléculaire

1. Effet Zeeman

Nous plaçons l'atome d'hydrogène dans un champ magnétique extérieur, uniforme et constant B_0 suivant l'axe Oz . L'Hamiltonien Zeeman de ce système s'écrit $W_Z = -\vec{B}_0(\vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s + \vec{\mu}_n)$, avec $\vec{\mu}_l = -\mu_B \frac{\vec{l}}{\hbar}$, $\vec{\mu}_s = -g_e \mu_B \frac{\vec{s}}{\hbar}$ et $\vec{\mu}_n = g_n \mu_n \frac{\vec{I}}{\hbar}$ qui représentent respectivement les moments magnétiques associés au mouvement orbital, au spin électronique et au spin nucléaire. Le facteur de Landé de l'électron vaut $g_e = 2$ et celui du proton $g_p = 5,59$. Le magnéton de Bohr est défini par $\mu_B = \frac{\hbar|q_e|}{2m_e}$ et celui du noyau par $\mu_n = \frac{\hbar|q_n|}{2m_p}$. On pose également $\omega_0 = \frac{\mu_B B_0}{\hbar}$ et $\omega_n = \frac{\mu_n B_0}{\hbar}$.

- Exprimer W_Z en fonction de $\vec{l}, \vec{s}, \vec{I}, \omega_0, \omega_n$.
- Calculer le rapport $\frac{\omega_0}{\omega_n}$. En déduire que l'on peut, en première approximation, négliger le couplage du champ magnétique avec le mouvement de spin nucléaire.
- Dans le cadre des champs magnétiques assez forts pour que le Hamiltonien de structure fine soit également négligeable,
 - donner la structure des niveaux n sous l'effet du champ magnétique (énergie, dégénérescences),
 - montrer que les raies correspondantes aux transitions électromagnétiques entre ces niveaux d'énergies se décomposent en triplets. Illustrer par l'exemple de la transition $n = 2 \rightarrow n = 1$.
- Dans le cas où l'énergie associée au Hamiltonien Zeeman est du même ordre de grandeur que celle du Hamiltonien de structure fine, il faut traiter les deux perturbations de façon globale.
 - Donner l'expression générale des éléments de matrice de cette perturbation globale pour la base des états $|n, l, m_l, s, m_s\rangle$.
 - Ecrire cette matrice pour les états $n = 2, l = 1$, et calculer les énergies associées à cette perturbation.
 - Tracer les énergies propres en fonction de $\hbar\omega_0$, et donner les valeurs limites de ces énergies dans les cas $B_0 \rightarrow 0$ et $B_0 \rightarrow \infty$.

TD 4: Physique Atomique et Moléculaire

1. Atome d'Hélium

Le potentiel de première ionisation de l'atome d'hélium est de 24,58 eV.

- a. Calculer l'énergie électronique totale des deux électrons.
- b. Un atome d'hélium est excité de l'état fondamental vers l'état autoionisant ($2s4p$) par absorption de la lumière ultraviolette. En supposant que l'électron $2s$ se déplace dans le potentiel coulombien non écranté du noyau tandis que l'électron $4p$ 'voit' le potentiel coulombien totalement écranté $-e^2/r$ (modèle à électrons indépendants),
 - i. calculer l'énergie du niveau auto ionisant et la radiation de la longueur d'onde $U.V.$ utilisée.
 - ii. calculer la vitesse de l'électron émis dans le processus auto ionisant pour lequel le niveau ($2s4p$) se décompose en un électron libre et un ion He^+ dans l'état fondamental $1s$.

2. Couplage LS

On considère un atome à deux électrons « actifs ».

- a. Recenser les multiplets (termes spectraux) correspondants aux configurations ($ns, n's$), (ns, np), ($np, n'p$).
- b. En déduire les multiplets correspondant à (ns^2) et (np^2).

3. Structure fine des multiplets

Le Hamiltonien relatif à l'interaction spin-orbite peut se mettre sous la forme :

$$W_s = A_{L,S} LS$$

- a. Exprimer la correction énergétique associée à W_s .
- b. Comparaison expérience et théorie sur l'exemple du calcium
 - i. Donner la configuration de l'état fondamental du calcium.
 - ii. Quels sont les multiplets correspondant aux configurations excitées ($4s, 5s$) ($4s, 4p$) et ($4s, 3d$) ?
 - iii. Vérifier la validité de la règle de l'intervalle de Landé pour les états 3P et 3D .

TD 5: Physique Atomique et Moléculaire

1. Etats fondamental et excités de l'hélium

Nous considérons un atome d'hélium dans sa configuration fondamentale $1s^2$ et dans les configurations excités $1s^1 2s^1$ et $1s^1 3d^1$

- a. Construire schématiquement les déterminants de Slater pour chacune de ces configurations électroniques.
- b. Quel schéma de couplage des moments angulaires et de spin est le mieux adapté pour cet atome ?
- c. Donnez les termes spectroscopiques correspondants dans ce schéma de couplage.

2. Fonctions propres de spin

On considère le spin total d'un système à deux électrons : $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \equiv \vec{s}(1) + \vec{s}(2)$.

- a. Montrer que l'opérateur \vec{S}^2 peut s'écrire :

$$\begin{aligned}\vec{S}^2 &= (s_z^2(1) + 2s_z(1)s_z(2) + s_z^2(2)) \\ &+ (s_-(1)s_+(1) + s_-(1)s_+(2) + s_-(2)s_+(1) + s_-(2)s_+(2)) \\ &+ \hbar(s_z(1) + s_z(2))\end{aligned}$$

- b. On considère une base découplée :

$$|s_1 = \frac{1}{2}, m_{s,1} = \pm \frac{1}{2}; s_2 = \frac{1}{2}, m_{s,2} = \pm \frac{1}{2}\rangle \equiv |\alpha(1), \alpha(2)\rangle, |\alpha(1), \beta(2)\rangle, |\beta(1), \alpha(2)\rangle, |\beta(1), \beta(2)\rangle$$

Exprimer \vec{S}^2 dans cette base.

- c. Diagonaliser cette matrice pour trouver les valeurs propres et vecteurs propres.
- d. Formuler explicitement les déterminants de Slater. Sont-ils factorisables en une partie spatiale et une partie fonction propre de \vec{S}^2 ? Si tel n'était pas le cas, construire des combinaisons linéaires qui le seraient. Analyser les propriétés de symétrie des différentes fonctions spatiales et de spin, et les associer aux termes spectroscopiques déterminés ci-dessus.

TD 6: Physique Atomique et Moléculaire

1. Rotation d'une molécule diatomique

Une molécule diatomique polaire est assimilée à un rotateur rigide dans le référentiel du centre de masse. On note m la masse réduite et r_0 la longueur de la liaison. Son orientation est repérée par les angles θ et φ .

a. Rappeler l'expression du hamiltonien de rotation.

b. On note $|J, M\rangle$ les états propres communs aux opérateurs J^2 et J_z associés au moment cinétique. Préciser le degré de dégénérescence des différents niveaux.

c. Cette molécule possède un moment dipolaire permanent lié à un transfert de charge $-\delta q$ sur l'atome le plus électronégatif. Sous l'action d'un rayonnement électromagnétique, ici polarisé rectilignement selon Oz , elle peut effectuer des transitions entre ses différents niveaux. L'amplitude de transition est proportionnelle à l'élément de matrice $\langle i | -\vec{\mu}\vec{E} | j \rangle$, avec $|i\rangle$ et $|j\rangle$ les états initiaux et finaux, $\vec{\mu}$ le vecteur moment dipolaire et \vec{E} l'amplitude maximale du vecteur champ électrique. Calculer cet élément de matrice. En déduire une règle de sélection relative à l'absorption. On donne :

$$\cos\theta |J, M\rangle = \sqrt{\frac{J^2 - M^2}{4J^2 - 1}} |J - 1, M\rangle + \sqrt{\frac{(J+1)^2 - M^2}{4(J+1)^2 - 1}} |J + 1, M\rangle.$$

d. Donner les niveaux d'énergie de rotation.

e. On suppose qu'à la température considérée, plusieurs niveaux rotationnels sont peuplés selon une distribution de Boltzmann. Dans ces conditions, dessiner l'allure du spectre d'absorption.

2. La vibration et rotation de la molécule CN et CN^+

On considère la rotation et la vibration des molécules CN et CN^+ .

a. Calculer la masse réduite de ces deux molécules.

b. La longueur de la liaison CN^+ est de 1,29 Å. Calculer la position des premières raies du spectre d'absorption (branche R).

c. En supposant une distribution de Boltzmann pour les états initiaux, calculer J_{\max} en fonction de la température, où J_{\max} est le nombre quantique de l'état de rotation le plus peuplé. En utilisant les résultats de la deuxième question, calculer J_{\max} pour $T = 300K$ et $T = 1000K$. On rappelle la constante de Boltzmann $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.

d. Comparer les constantes de raideur pour les liaisons CN et CN^+ sachant que les ω valent respectivement $\tilde{\nu}_{\text{vib1}} = 2068 \text{ cm}^{-1}$ et $\tilde{\nu}_{\text{vib2}} = 1580 \text{ cm}^{-1}$.

3. Spectroscopie rovibrationnelle de HBr

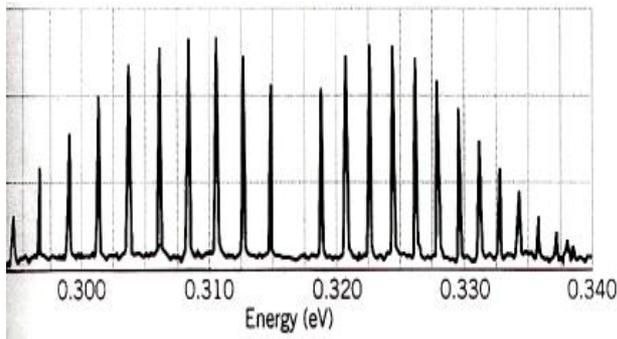
Pour la molécule HBr , on trouve une raie d'absorption infrarouge à basse résolution qui correspond à la transition vibrationnelle $n = 0 \rightarrow n = 1$. A plus haute résolution, comme cela est visible sur la figure, on s'aperçoit en fait qu'elle est composée de deux groupes de raies *-presque-* équidistantes.

a. Expliquer l'apparition de ces deux groupes de raies à haute résolution

b. A partir des données fournies ci-dessous, évaluer l'énergie de la transition vibrationnelle.

c. Estimer alors la valeur de la constante de rotation pour ces deux groupes de raies, et discuter brièvement l'origine de la différence observée. En prenant la moyenne, déduire la distance d'équilibre.

d. En considérant la branche R (transitions $J \rightarrow J + 1$) et en supposant que l'intensité des raies observées est proportionnelle à celle de l'état initial, donner une estimation de la température de l'échantillon.



Position (eV)	Intensité (unit. Arb.)	Position (eV)	Intensité (unit. Arb.)
0.3018	9.8	0.3192	10.2
0.3037	11.4	0.3211	12.0
0.3063	12.3	0.3230	12.7
0.3086	12.8	0.3249	12.5
0.3108	13.1	0.3266	11.8
0.3130	12.0	0.3283	10.5
0.3151	10.3	0.3295	9.0

Données :

Masse du Brome : 80 u, de l'Hydrogène : 1 u avec la masse atomique $1 \text{ u} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, $1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, $k_b = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.

4. Spectroscopie rovibrationnelle de la molécule CO

- Expliquer à l'aide d'un schéma énergétique l'allure du spectre donné ci-dessous.
- Quelle quantité peut être estimée à partir de la séparation des raies ? Donner l'expression littérale correspondante.
- Expliquer la faible différence de séparation des raies autour de 2050 cm^{-1} et de 2200 cm^{-1} .
- Expliquer comment un tel spectre peut être utilisé pour estimer la température de l'échantillon, et donner l'expression littérale correspondante.

