

Examen de Physique Quantique II

PHELMA PNS 2A, 2017/2018

Structure fine du spectre de l'atome d'hydrogène

On note c la vitesse de la lumière, m la masse (au repos) de l'électron, \mathbf{L} et \mathbf{S} respectivement ses opérateurs de moment cinétique orbital et de spin. Les opérateurs notés en gras sont des vecteurs d'opérateurs. On appelle *constante de structure fine* le nombre sans dimensions

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}.$$

Cette constante donne l'ordre de grandeur de la vitesse d'un électron autour du noyau, qui est $v \approx \alpha c$. Elle est également reliée au rayon de Bohr $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(me^2) = \hbar/(mc\alpha)$.

On note $\langle A \rangle$ la moyenne quantique d'un opérateur quantique A sur un vecteur d'état donné $|\psi\rangle$. On notera cette moyenne $\langle A \rangle_{\mathcal{E}}$ si elle est la même pour tout vecteur du sous-espace \mathcal{E} .

On rappelle qu'une perturbation W induit un décalage de la valeur propre d'un état propre $|\varphi_n\rangle$ de l'Hamiltonien H_0 principal, donné au premier ordre par $\Delta E_n = \langle \varphi_n | W | \varphi_n \rangle$.

Dans la théorie quantique de l'atome d'hydrogène, l'Hamiltonien est donné par

$$H_0 = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} + V(R), \quad (1)$$

avec $V(R) = -e^2/(4\pi\epsilon_0 R)$. La partie orbitale des états propres de H_0 s'écrit en coordonnées polaires $\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \varphi)$, où les Y_{ℓ}^m sont les harmoniques sphériques. L'énergie d'un tel état propre est

$$E_n = -E_I/n^2 = -\frac{1}{2n^2}\alpha^2 mc^2.$$

On donne

$$\begin{aligned} R_{1,0}(r) &= \frac{2}{a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \\ R_{2,0}(r) &= \frac{2}{(2a_0)^{3/2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}, \\ R_{2,1}(r) &= \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \frac{r}{\sqrt{3}a_0} e^{-r/2a_0}. \end{aligned}$$

Cette description est le résultat d'un certain nombre d'approximations. En particulier, les effets relativistes sont négligés. Nous allons ici prendre en compte certaines corrections relativistes au spectre de l'atome d'hydrogène. Celles-ci apparaissent principalement par trois termes supplémentaires dans l'Hamiltonien, qui donnent lieu à la structure *fine* du spectre de l'atome d'hydrogène :

- La masse d'un objet dépend de sa vitesse. A l'ordre le plus bas, ceci se traduit par un terme correctif à l'énergie cinétique

$$W_{mv} = -\frac{\mathbf{P}^4}{8m^3c^2}.$$

- Le couplage spin-orbite, vu en cours, s'écrit

$$W_{SO} = \xi(R) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S},$$

$$\text{où } \xi(R) = \frac{\alpha\hbar}{2m^2cR^3}.$$

- Enfin, le terme dit de Darwin rend compte de la déviation du potentiel électrostatique de la loi de Coulomb à l'intérieur du noyau. Ceci modifie l'énergie uniquement lorsque l'amplitude de la fonction d'onde est non-nulle en $\mathbf{R} = \mathbf{0}$,

$$W_D = \frac{\pi\alpha\hbar^3}{2m^2c} \delta(\mathbf{R}),$$

où δ est la fonction de Dirac. On rappelle que $\int_{\text{espace}} f(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = f(\mathbf{0})$ (intégrale triple sur l'espace).

La somme de ces trois termes constitue l'Hamiltonien de perturbation fine W_f de l'atome d'hydrogène.

1 Propriétés générales

1.1

Justifiez que $Y_0^0(\theta, \varphi)$ est une fonction constante, égale à $(4\pi)^{-1/2}$.

1.2

Dans la théorie de la relativité restreinte, la relation de dispersion d'une particule libre s'écrit $E = \sqrt{m^2c^4 + c^2\mathbf{p}^2}$. Effectuez-en un développement au second ordre en $(|\mathbf{p}|/mc)^2$ et commentez-en chaque terme. On donne $\sqrt{1+x} \approx 1 + x/2 - x^2/8 + \dots$

1.3

Connaissant l'ordre de grandeur de la vitesse de l'électron autour du noyau, justifiez qu'en ordre de grandeur, $W_{mv}/H_0 \sim \alpha^2$. Concluez.

On admettra que W_{SO}/H_0 et W_D/H_0 sont du même ordre de grandeur.

1.4

Décrivez le sous-espace vectoriel associé à la couche $n = 1$ de l'Hamiltonien de l'atome d'hydrogène et son degré de dégénérescence. Sans les calculer, exprimer le décalage en énergie induit par chacun des termes de W_f sur chacun des états du sous-espace. Justifiez que W_f ne lève pas la dégénérescence de cette couche. Concluez.

Dans toute la suite on considère uniquement la couche $n = 2$.

1.5

Décrivez (éventuellement à l'aide d'un schéma) le sous-espace vectoriel associé à la couche $n = 2$ et écrivez-en la base canonique avec les notations standard vues en cours.

1.6

Montrez que \mathbf{L}^2 commute avec chaque terme de W_f . Déduisez-en qu'aucun des termes de W_f ne couple un vecteur de la sous-couche $2s$ à un vecteur de la sous-couche $2p$. Qu'est-ce que cela implique pour l'étude de l'effet de W_f sur ces deux sous-couches ?

1.7

Pour tout entier relatif k (et p et a réels), on a

$$I(k, p) = \int_0^{+\infty} r^k e^{-pr/a} dr = k! \left(\frac{a}{p}\right)^{k+1}.$$

Montrez que la moyenne quantique de l'opérateur $1/R$ est constante sur la sous-couche $2s$, et vaut $\langle 1/R \rangle_{2s} = \frac{1}{4a_0}$. Justifiez de même la notation $\langle 1/R \rangle_{2p}$ et montrez que ce terme est aussi égal à $\frac{1}{4a_0}$.

On admettra par ailleurs que $\langle 1/R^2 \rangle_{2s} = \frac{1}{4a_0^2}$ et $\langle 1/R^2 \rangle_{2p} = \frac{1}{12a_0^2}$.

2 Effet de W_f sur la sous-couche $2s$

2.1

A partir de l'Eq. (1), écrivez l'opérateur \mathbf{P}^4 en fonction de H_0 et V .

2.2

Grâce aux résultats de la partie 1, montrez que $\langle V \rangle_{2s} = -\alpha^2 mc^2/4$. Exprimez de la même manière $\langle V^2 \rangle_{2s}$ et $\langle H_0 \rangle_{2s}$ en fonction de α et mc^2 .

2.3

Déduisez-en que $\langle W_{mv} \rangle_{2s} = -\frac{13}{128} \alpha^4 mc^2$.

2.4

Donnez l'expression de la fonction d'onde orbitale $\psi_{n,\ell,m}$ d'un état de la couche 2s. Montrez alors que $\langle W_D \rangle_{2s} = \frac{1}{16} \alpha^4 mc^2$.

2.5

Montrez enfin que $\langle W_{SO} \rangle_{2s} = 0$.

2.6

Concluez sur l'effet de W_f sur la sous-couche 2s.

3 Effet de W_f sur la sous-couche 2p

3.1

Justifiez que $\langle W_D \rangle$ et $\langle W_{mv} \rangle$ sont indépendants du vecteur d'état choisi sur toute la sous-couche 2p. Montrez en particulier que $\langle W_D \rangle_{2p} = 0$. On admettra que $\langle W_{mv} \rangle_{2p} = -\frac{7}{384} mc^2 \alpha^4$, qui s'obtient de la même manière qu'en 2.3.

3.2

On s'intéresse désormais au calcul de l'effet de W_{SO} sur les vecteurs de la sous-couche 2p. Ecrivez l'élément de matrice de W_{SO} entre deux vecteurs quelconques de la base canonique de cette sous-couche. Montrez que le résultat est le produit d'une partie radiale, notée ξ_{2p} , par un élément de matrice de l'opérateur $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$.

3.3

Montrez que $\xi_{2p} = \frac{1}{48\hbar^2} mc^2 \alpha^4$.

3.4

Rappelez le changement de base adapté sur la sous-couche 2p pour diagonaliser l'opérateur $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. On introduira l'opérateur $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ dont on rappellera les propriétés (valeurs propres, vecteurs propres, ...). Montrez que $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)/2$ et calculez-en les valeurs propres dans cette base.

3.5

Montrez que W_{SO} lève partiellement la dégénérescence de la sous-couche $2p$ en deux sous-espaces, dont l'un descend en énergie ($\Delta E = -\frac{1}{48}mc^2\alpha^4$) tandis que l'autre monte de $\frac{1}{96}mc^2\alpha^4$.

3.6

On regroupe habituellement les différentes sous-couches du niveau $n = 2$ sous l'effet de W_f avec les notations spectroscopiques $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Quelle est la signification de l'indice ?

3.7

A partir des notations spectroscopiques ci-dessus, résumez en un schéma toute l'action des effets de perturbation *fine* sur la couche $n = 2$ et concluez.

4 Conclusion

Proposez une expérience pour mesurer les corrections *fin*es à l'Hamiltonien de l'atome d'hydrogène.