

Chapitre 7

Structure fine et interactions magnétiques

7.1 Introduction: structure fine des raies spectrales

Dans le chapitre sur l'atome d'hydrogène nous avons vu que les valeurs propres de l'énergie étaient caractérisés par le seul nombre quantique principal n des états propres. Cela donne lieu au spectre d'émission bien connu (cf TP). En réalité l'observation à haute résolution de chacune de ces raie montre qu'elles sont la superposition de plusieurs composantes (Fig. 7.1). Cette "structure fine" est la preuve de l'existence de plusieurs sous-niveaux à l'intérieur de l'espace des états associés à une valeur de n . Ceci a pu être interprété par le physicien Dirac dans le cadre d'une théorie quantique incorporant l'électrodynamique relativiste. Il a montré qu'en fait les états propres de l'énergie sont caractérisés par n et la valeur propre de l'opérateur \vec{J}^2 où $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Ainsi dans le cas de la transition $n = 2 - n = 3$, les états $n = 2$ donnent lieu à 2 niveaux d'énergie correspondant aux 2 valeurs possibles $J = 1/2$ et $J = 3/2$, résultant de l'addition de moments cinétique orbital (pour lequel $L = 0$ ou $L = 1$) et de spin ($S = 1/2$). Les états $n = 3$ donnent de même lieu à 3 niveaux associés aux valeurs $J = 1/2$, $J = 3/2$, $J = 5/2$. Avec la règle de sélection $\Delta J = -1, 0, +1$ pour les transitions dipolaires électriques cela donne lieu à 5 transitions:

$$n = 3, J = 1/2 \rightarrow n = 2, J = 1/2$$

$$n = 3, J = 1/2 \rightarrow n = 2, J = 3/2$$

$$n = 3, J = 3/2 \rightarrow n = 2, J = 1/2$$

$$n = 3, J = 3/2 \rightarrow n = 2, J = 3/2$$

$$n = 3, J = 5/2 \rightarrow n = 2, J = 3/2$$

Les longueurs d'onde associées se regroupent en deux paquets car l'écart entre les niveaux $n = 2, J = 1/2$ et $n = 2, J = 3/2$ est plus grand que les écarts entre les niveaux de la configuration $n = 3$.

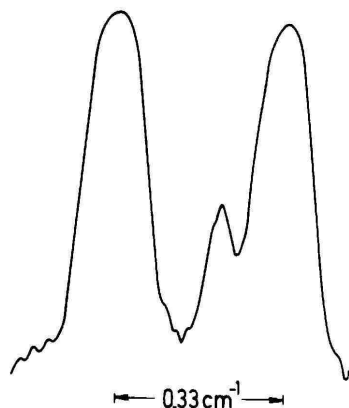


FIG. 7.1 – Spectre observé à haute résolution de la raie "H α " à 0,6565nm de l'hydrogène atomique, correspondant à la transition entre les niveaux $n = 3$ et $n = 2$. (D'après Haken et Wolf)

Cette structure fine n'est pas propre à l'atome d'hydrogène, et de nombreuses raies atomiques sont composées de plusieurs raies rapprochées. Un exemple bien connu est celui du "doublet jaune" de l'atome de Na. Cette raie jaune, responsable de la couleur des lampes à vapeur de sodium est en fait composée de deux raies $\lambda = 589,0\text{nm}$ et $\lambda = 589,6\text{nm}$ dont on va montrer qu'elles sont associées aux transitions se produisant entre les niveaux associés respectivement à $J = 3/2$ et $J = 1/2$ issus de la configuration excitée $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1 \ ^2P$ et le niveau $J = 1/2$ de l'état fondamental $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \ ^2S$.

Un autre exemple se trouve dans la liste des niveaux d'énergie du Béryllium représentée sur la Fig. 6.6 où l'on remarquera que certains termes spectraux comme le $2p^3 P^o$ comportent plusieurs niveaux d'énergie très proches, tous caractérisés par des valeurs différentes de J .

L'exposé de la théorie relativiste de Dirac pour l'hydrogène sort du cadre de ce cours. Mentionnons cependant que cette théorie prend en compte différents effets relativistes dont la variation de la masse de l'électron avec la vitesse et surtout des effets liés au moment magnétique de l'électron. Le chapitre XII du livre de Cohen-Tannoudji et al les détaille.

Dans le présent chapitre on va se focaliser sur le terme du hamiltonien qui domine le plus souvent les autres effets relativistes dans les atomes et qui est connu sous le nom d'interaction "spin-orbite".

Nous poursuivrons par l'exposé de la théorie du déplacement des niveaux

d'énergie sous l'effet de l'application d'un champ magnétique externe, à l'origine d'un grand nombre d'applications.

7.2 Interaction spin-orbite: Atomes à 1 électron actif

7.2.1 Hamiltonien: cadre électrodynamique

Considérons le cas d'un atome comportant un seul électron périphérique. En plus de sa charge, l'électron porte un moment magnétique lié à son spin $\vec{\mathcal{M}}_{spin}$, où:

$$\vec{\mathcal{M}}_{spin} = -g_s \mu_B \vec{s} \quad (7.1)$$

avec $\mu_B = e\hbar/2m$, magnéton de Bohr, qu'on supposera toujours positif, (dont une valeur numérique à retenir en unité pratique est 14,0GHZ/Tesla) et $g_s = 2,00\dots$ est le facteur gyromagnétique de l'électron. Ce moment magnétique est sensible au champ magnétique vu par l'électron en orbite, créé par le mouvement relatif du coeur chargé, \vec{B}_{orbite} . Cette interaction se décrit au moyen du hamiltonien "spin-orbite":

$$H_{SO} = -\vec{\mathcal{M}}_{spin} \cdot \vec{B}_{orbite} \quad (7.2)$$

On va montrer que ce \vec{B}_{orbite} peut s'exprimer en fonction du moment cinétique de l'électron. Dans le cadre d'un modèle classique on pourrait exprimer \vec{B}_{orbite} en fonction des formules classiques donnant le champ créé par une charge e (le noyau) animée d'une vitesse relative $-\vec{v}$. En fait on peut aussi remarquer plus généralement que ce champ magnétique dérive du champ électrique \vec{E} vu par l'électron auquel on applique une transformation de Lorentz:

$$\vec{B}_{orbite} = \frac{-\vec{v}}{c^2} \times \vec{E} / \sqrt{1 - v^2/c^2} \sim \frac{-\vec{v}}{c^2} \times \vec{E} \quad (7.3)$$

Quant au champ \vec{E} dans le cadre d'un modèle à électrons indépendants il s'exprime en fonction d'un potentiel central $U(r)$:

$$\vec{E} = -\frac{dU}{dr} \vec{u}_r \quad (7.4)$$

En insérant cette expression dans 7.3 en remarquant que $\vec{r} = r\vec{u}_r$ et en faisant apparaître la masse m de l'électron on trouve:

$$\vec{B}_{orbite} = -\vec{r} \times m\vec{v} \cdot \frac{1}{mc^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dU}{dr} \quad (7.5)$$

soit en introduisant \vec{l} le vecteur moment cinétique en unité \hbar :

$$\vec{B}_{orbite} = -\frac{1}{r} \cdot \frac{dU}{dr} \cdot \frac{\hbar}{mc^2} \cdot \vec{l} \quad (7.6)$$

Finalement en insérant cette expression dans 7.2 en tenant compte de 7.1 on obtient:

$$H_{SO} = -g_s \cdot \mu_B \cdot \frac{\hbar}{mc^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dU}{dr} \cdot \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (7.7)$$

soit

$$H_{SO} = A(r) \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (7.8)$$

En réalité le raisonnement ci-dessus est incorrect en ce qu'il suppose que le mouvement de l'électron est galiléen. Le fait que ce ne soit pas le cas induit un mouvement de précession de \vec{s} qui s'ajoute à celui créé par le champ B_{orbite} , l'ensemble étant décrit par un hamiltonien qui diffère¹ de l'expression 7.7 par un facteur 1/2. Cela ne change pas l'expression 7.8 de H_{SO} , à condition d'écrire:

$$A(r) = -\frac{g_s}{2} \cdot \mu_B \cdot \frac{\hbar}{mc^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dU}{dr} \quad (7.9)$$

7.2.2 Ordre de grandeur et lois d'échelle

La "constante" A est en fait un opérateur agissant sur la partie radiale de la fonction d'onde. Les opérateurs \vec{l} et \vec{s} ayant des éléments de matrice de l'ordre de l'unité, la structure des niveaux d'énergie induite par H_{SO} va être donnée par l'ordre de grandeur des éléments de matrice de A . Dans le cadre d'un calcul de perturbation vis à vis du hamiltonien électrostatique, on est amené à calculer les éléments de matrice:

$$\langle \psi_{nl} | A(r) | \psi_{nl} \rangle = -\frac{g_s}{2} \cdot \mu_B \cdot \frac{\hbar}{mc^2} \cdot \langle \psi_{nl} | \frac{1}{r} \cdot \frac{dU}{dr} | \psi_{nl} \rangle \quad (7.10)$$

Dans le cadre d'un modèle hydrogénoïde on a $U(r) = Ze/(4\pi\epsilon_0 r)$, (où $e > 0$) et donc $dU/dr = -Ze/(4\pi\epsilon_0 r^2)$, de telle sorte que:

$$\langle \psi_{nl} | A(r) | \psi_{nl} \rangle = \frac{g_s}{2} \cdot \mu_B \cdot \frac{\hbar}{mc^2} \cdot \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \langle \psi_{nl} | \frac{1}{r^3} | \psi_{nl} \rangle \quad (7.11)$$

Or on montre que:

$$\langle \psi_{nl} | \frac{1}{r^3} | \psi_{nl} \rangle = \frac{Z^3}{n^3 l(l+1/2)(l+1) a_0^3} \quad (7.12)$$

avec:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m(e^2/4\pi\epsilon_0)} \quad (7.13)$$

est le rayon de Bohr, 0,53Å. Finalement, en introduisant l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène:

$$E_H = \frac{mc^2}{2} \alpha^2 \quad (7.14)$$

1. Ceci ("précession de Thomas") est exposé en particulier dans le livre de J.D. Jackson "Electrodynamique classique", Dunod 2001, ch.11

où "la constante de structure fine α vaut:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{1}{137,04...} \quad (7.15)$$

on peut réexprimer A sous une forme assez compacte:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{nl} | A(r) | \psi_{nl} \rangle &= \frac{g_s}{2} \alpha^2 E_H \frac{Z^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} \\ &\sim 5.10^{-5} E_H \frac{Z^4}{n^3 l(l+1/2)(l+1)} \end{aligned} \quad (7.16)$$

Remarques

- La formule 7.16 diverge pour $l = 0$. En fait dans le cas où $l = 0$, à cause du facteur $\vec{l} \cdot \vec{s}$, les éléments de matrice de H_{SO} à l'intérieur du sous espace $n(l=0)$ sont nuls, et la formule 7.16 est sans objet.
- La formule 7.16 montre la forte dépendance en n^{-3} et Z^4 . Ceci s'interprète par le fait que lorsque n augmente, l'électron s'éloigne du noyau et sa vitesse décroît, donc le champ magnétique vu par le spin décroît fortement. Inversement, lorsque Z augmente les orbitales se tassent vers le noyau en même temps qu'augmente la vitesse de l'électron, d'où une augmentation du champ magnétique. On remarque aussi que les orbitales de petit l ont des valeurs de A_{nl} plus grandes à cause de leur caractère plus pénétrant qui fait augmenter $\langle 1/r^3 \rangle$.
- Nous n'avons considéré ici que les éléments de matrice de $1/r^3$ entre états de même configuration. Cela sous-entend que pour trouver les niveaux d'énergie on traitera H_{SO} comme une perturbation par rapport à $H_{el.st.}$. Cela sera justifié si les éléments de matrice de H_{SO} sont petits par rapport aux écarts de niveaux d'énergie entre termes spectraux déduits de $H_{el.st.}$. A cause du facteur Z^4 ça n'est le cas que si le Z_{eff} des orbitales impliquées n'est pas trop grand. On reviendra sur ce point un peu plus loin.

Exemple de la transition $H\alpha$ de l'hydrogène

Dans ce cas les niveaux impliqués sont $n = 2$ et $n = 3$. A cause du facteur en $1/n^3$, la contribution principale à la structure de la raie provient de la structure du niveau $n = 2$. On calcule alors

$$\langle 2p | A | 2p \rangle \sim 5.10^{-5} \cdot 13,6 \cdot \frac{1}{2^3 \cdot 3} = 2,8 \cdot 10^{-5} eV = 0,23 cm^{-1}$$

($1eV \equiv 8065 cm^{-1}$), c'est bien l'ordre de grandeur observé expérimentalement. Noter que dans le cas de l'hydrogène atomique un calcul quantitatif doit prendre en compte d'autres effets relativistes (cf Cohen Tannoudji et al, ch XII).

Exemple de la transition $3p - 3s$ du sodium

Dans ce cas la structure va résulter uniquement de $\langle 3p|A|3p \rangle$. La différence de longueur d'onde entre 589,0 et 589,6nm correspond à une différence de nombre d'onde de $10^7/589 - 10^7/589,6 = 17\text{cm}^{-1}$. L'application de la formule 7.16 conduit à une valeur de $0,07\text{cm}^{-1}$, 250 fois plus petite! Le désaccord s'explique par le fait que la charge du noyau n'est qu'incomplètement écrantée par le coeur, conduisant à une valeur de Z effective (fortement pondérée par les petites valeurs de r pour la quantité $\langle 1/r^3 \rangle$. Ce facteur 250 correspond à $Z = 250^{0,25} \sim 4$.

7.2.3 Niveaux propres et états propres de l'énergie

Le calcul de la structure des niveaux d'énergie se ramène à la détermination des vecteurs propres et valeurs propres de l'hamiltonien H_{SO} . Nous effectuons un calcul de perturbation au premier ordre en diagonalisant cet opérateur au sein du sous espace des états propres associé à un niveau d'énergie du hamiltonien électrostatique, c'est-à-dire un terme spectral caractérisé par les nombres quantiques n , l et s . On remarque alors que:

$$\vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{1}{2}[(\vec{l} + \vec{s})^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2] \quad (7.17)$$

dont les états propres sont les états propres de \vec{j}^2 où $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$, avec les valeurs propres $[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]/2$. Alors les niveaux d'énergie, valeurs propres de $H_{el.st.} + H_{SO}$ s'écrivent:

$$E_{nlsj} = E_{nls} + A_{nl}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]/2 \quad (7.18)$$

On remarque que chaque niveau associé à une valeur de j reste $2j + 1$ fois dégénéré, correspondant au nombre de valeurs possibles de valeurs propres de l'opérateur j_z suivant une direction quelconque.

Exemple: $l = 0$, $s = 1/2$, on retrouve le fait que $\langle ns|H_{SO}|ns \rangle = 0$, j ne peut prendre que la valeur $1/2$ et $E_{n,0,1/2;1/2} = E_{n,0,1/2}$.

Exemple: $l = 1$, $s = 1/2$, et j peut prendre les valeurs $3/2$ et $1/2$, donnant lieu aux niveaux d'énergie représentés sur la Fig.7.2:

$$\begin{aligned} E_{n,1,1/2;3/2} &= E_{n,1,1/2} + A/2, \text{ niveau noté } {}^2P_{3/2} \\ E_{n,1,1/2;1/2} &= E_{n,1,1/2} - A, \text{ niveau noté } {}^2P_{1/2} \end{aligned}$$

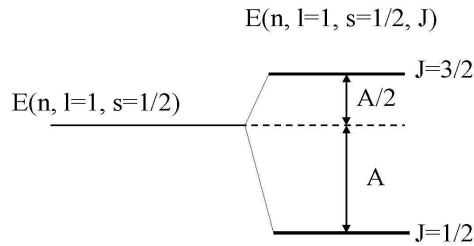


FIG. 7.2 – Structure fine spin-orbite d'un terme 2P .

7.3 Interaction spin-orbite: Atomes à plusieurs électrons

7.3.1 Hamiltonien

Dans le cas d'un atome comportant plusieurs électrons indépendants, le hamiltonien spin-orbite est une somme de hamiltoniens à un électron:

$$H_{SO} = \sum_i f(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (7.19)$$

Pour trouver les niveaux d'énergie associés à ce hamiltonien on va là encore procéder par approximations et effectuer un calcul de perturbation. Ce calcul ne s'effectuera pas de la même façon suivant la force de H_{SO} .

7.3.2 Niveaux propres: Approximation du "couplage LS"

Le cas le plus simple, et heureusement assez fréquent, correspond au cas où les éléments de matrice de H_{SO} sont petits devant les écarts d'énergie induits par $H_{el.st.}$. C'est ce qu'on avait supposé dans le paragraphe précédent: en effet, dans le cas des systèmes à un électron des termes spectraux différents sont associés à des configurations différentes, dont l'écart d'énergie est en général assez grand devant les éléments de matrice de H_{SO} (sauf pour l'hydrogène (!), pour lequel le problème se résout rigoureusement dans le cadre de l'équation de Dirac). Pour un atome à plusieurs électrons, c'est plus compliqué car une configuration électronique donne lieu à plusieurs termes spectraux différant par la valeur de L et de S , d'énergies pouvant être assez proches. Dans le cas où H_{SO} est assez petit, les états propres du hamiltonien vont rester approximativement états propres de \vec{L}^2 et de \vec{S}^2 . Alors on pourra traiter H_{SO} comme une perturbation et obtenir les niveaux d'énergie à partir des valeurs propres de H_{SO} restreint au sous espace propre de \vec{L}^2 et

de \vec{S}^2 associé au terme spectral $2S+1L$. Cette approximation est connue sous les noms de "couplage L-S", ou "approximation de Russel-Saunders".

Dans ces conditions on peut montrer que la restriction de H_{SO} à ce sous espace s'écrit sous une forme qui généralise 7.8:

$$H_{SO} = A(\{n\}, L, S) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (7.20)$$

et dont les niveaux d'énergie associés sont de même donnés par la formule 7.18:

$$E_{\{n\}LSJ} = E_{\{n\}LS} + A_{nLS}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]/2 \quad (7.21)$$

où l'on a juste un peu modifié les notations pour symboliser le fait qu'on a affaire à plusieurs électrons simultanément, en particulier $\{n\}$ désigne la configuration électronique du terme spectral considéré.

De la même façon que pour les atomes à un électron actif les niveaux d'énergie seront associés aux différentes valeurs possibles du nombre quantique J associé à l'opérateur moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, avec la différence que J prendra en général plus de deux valeurs, comprises entre $|L - S|$ et $L + S$.

Exemple: pour un terme 3P pour lequel $L = 1$ et $S = 1$, on aura 3 niveaux correspondant à $J = 2, 1, 0$, dont les écarts d'énergie déduits de 7.21 seront²

$$E(1,1; J = 2) - E(1,1; J = 1) = 2A$$

$$E(1,1; J = 1) - E(1,1; J = 0) = A$$

7.3.3 Niveaux et états propres: Approximation du "couplage jj"

Pour les atomes de grands Z_{eff} l'approximation de couplage LS exposée dans le paragraphe précédent n'est plus valable. Il faut alors prendre en compte les éléments de matrice de H_{SO} entre états de L et S différents à l'intérieur d'une configuration donnée, les états propres du hamiltonien devenant des mélanges d'états propres de \vec{L}^2 et de \vec{S}^2 . La structure des intervalles entre niveaux change alors complètement par rapport à 7.21, J restant cependant un bon nombre quantique.

Un cas limite, connu sous le nom de "cas de couplage jj", correspond à la situation où H_{SO} est plus grand que l'écart d'énergie entre termes spectraux déduits de $H_{el.st.}$. Dans ce cas les états associés à un niveau d'énergie

2. On remarquera que cette formule n'est pas satisfaite dans le cas des intervalles d'énergie du Béryllium montrés sur la Fig. 6.6: dans ce cas en effet il faut tenir compte d'interactions "spin-spin", "spin-autre orbite". Ces effets deviennent relativement faibles dans le cas des atomes de Z pas trop petits (et nuls pour les atomes à 1 électron actif), mais ce n'est pas le cas pour les petits Z . Rien n'est simple!...

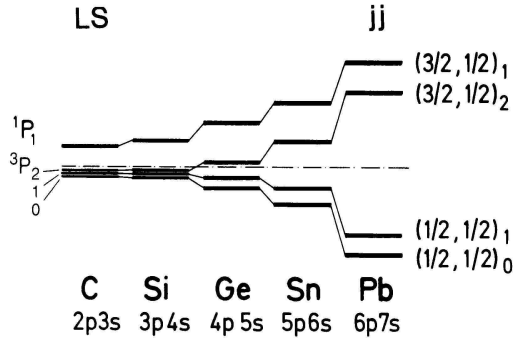


FIG. 7.3 – Structure des niveaux d'énergie pour la série de configurations analogues $np^1(n+1)s^1$. La ligne tiretée symbolise le centre de gravité de l'ensemble des niveaux de la configuration, pondéré par leur dégénérescence respectives: c'est le niveau qui serait obtenu en l'absence de H_{SO} . Dans le cas limite de couplage jj les niveaux sont symbolisés par les nombres quantiques j_1 (addition de $l_1 = 1$ et $s_1 = 1/2$, d'où $j_1 = 3/2$ ou $1/2$) et j_2 (résultant de l'addition de $l_2 = 0$ et $s_2 = 1/2$ d'où $j_2 = 1/2$), la quantité portée en indice étant le nombre quantique J associé au moment cinétique total.

vont être caractérisés par la valeur des nombres quantiques j_i associés aux opérateurs $\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$, ainsi qu'au nombre quantique J .

Ces cas limites, et la transition entre les deux est représentée sur la Fig. 7.3, qui représente l'évolution de la structure des niveaux d'énergie pour des configurations analogues lorsque le numéro atomique de l'atome, et donc le Z_{eff} augmente.

Dans la zone de transition on a l'habitude de symboliser les niveaux par la valeur de S correspondant à la composante majoritaire de cet état de spin dans l'état propre associé au niveau. Le fait que ces états propres sont en fait des mélanges d'états de S différents se traduit par l'existence de transitions radiatives dipolaires électriques entre niveaux de S différents, normalement interdites (cf le cas du TP "fluorescence du rubis" où on observe la fluorescence entre niveaux $S = 1/2$ et $S = 3/2$).

7.4 Influence du noyau, structure hyperfine et effets isotopiques

Jusqu'à présent on a supposé que le noyau atomique était une particule sans structure, ponctuelle et de masse quasi-infinie. Différents effets vont faire que les niveaux d'énergie de l'atome vont être sensible non seulement à la charge du noyau, Ze , mais aussi à sa nature:

7.4.1 Effet de masse

On l'a un peu évoqué au chapitre sur l'atome d'hydrogène, où on a remarqué que dans le hamiltonien décrivant le mouvement relatif de l'électron par rapport au proton il faut prendre la masse réduite $\mu = mM/(m + M)$ et non pas simplement m , masse de l'électron, pour écrire l'énergie cinétique. En pratique M , masse du noyau est très grand devant m ($M_{proton} = 1836m$), mais des mesures à haute précision peuvent mettre en évidence l'effet, surtout pour les atomes légers, dont les spectres d'absorption vont donc dépendre de l'isotope.

7.4.2 Effet de volume

Le noyau n'étant pas ponctuel, mais occupant un certain volume, les orbitales pénétrantes sont sensibles à ce volume fini qui fait que le potentiel électrique vu par l'électron n'est pas exactement en $1/r$ à (très) faible distance du noyau. Cet effet est notable pour les orbitales s dans les noyaux lourds, où ce volume est le plus grand et où les orbitales se tassent près du noyau très chargé.

7.4.3 Spin et moment magnétique du noyau

Souvent les noyaux portent un spin (cf spin 1/2 pour le proton dans le cas de l'atome d'hydrogène, 7/2 dans le cas de l'isotope 235 de l'uranium) auquel est associé un moment magnétique. Comme pour l'électron ce moment magnétique est un opérateur qu'on exprime sous la forme:

$$\vec{\mathcal{M}}_N = g_N \mu_p \vec{I} \quad (7.22)$$

où \vec{I} désigne l'opérateur moment cinétique de spin pour le noyau, et où on a introduit la quantité

$$\mu_p = \frac{e\hbar}{2M_p} \quad (7.23)$$

connue sous le nom de "magnéton de Bohr nucléaire", avec M_p masse du proton. Le facteur g_N est le "facteur gyromagnétique" du noyau considéré, qui dépend du noyau. Il est ordinairement de l'ordre de l'unité, comme le prédirait un modèle classique (cf chapitre 2): ainsi pour le proton $g_p = 5,58550$. Ainsi les moments magnétiques nucléaires sont en gros mille fois plus petit que les moments magnétiques électroniques à cause de la masse de nucléons. Cependant l'interaction avec le champ magnétique \vec{B}_{atome} créée par les électrons (tant à cause de leur mouvement orbital qu'à cause de leur moment magnétique de spin) est significative et donne lieu à une structure "hyperfine" des niveaux d'énergie.

Le hamiltonien qui décrit cette interaction peut s'écrire sous la forme:

$$H_{HFM} = -\vec{\mathcal{M}}_N \cdot \vec{B}_{atome} \quad (7.24)$$

où \vec{B}_{atome} est en fait un opérateur dont la restriction à un sous espace propre du hamiltonien négligeant les interactions avec le noyau est du type $B_{HFM}(\{n\}J)\vec{J}$.

Alors

$$H_{HFM} = -g_N\mu_p B_{HFM}(\{n\}J)\vec{I}.\vec{J} = A_{HFM}\vec{I}.\vec{J} \quad (7.25)$$

la "constante" A_{HFM} dépendant donc en fait de l'état électronique de l'atome. Ce hamiltonien est formellement identique au hamiltonien spin orbite 7.20 et conduit de la même façon à des niveaux d'énergie caractérisés par la valeur du nombre quantique F associé à l'opérateur \vec{F}^2 où $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$:

$$E_{\{n\}JIF} = E_{\{n\}J} + A_{HFM}[F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]/2 \quad (7.26)$$

Considérons le cas de l'uranium 235 dont le spectre d'absorption entre les états 5L_6 et 7M_7 est représenté sur la Fig. 7.4. Comme on a³ $I = 7/2$, le niveau 5L_6 pour lequel $J = 6$ donne lieu à 8 niveaux correspondant à $F=5/2, 7/2, \dots, 19/2$. Le niveau 7M_7 pour lequel $J = 7$ donne lieu à 8 autres niveaux $J=7/2, 9/2, \dots, 21/2$. Comme dans ce cas les transitions radiatives les plus intenses correspondent à $\Delta F = 1$ cela explique l'existence des 8 raies observées dans le spectre de la Fig. 7.4.

7.4.4 Spin et moment quadrupolaire du noyau

Ajoutons pour être complet que les noyaux de spin $I > 1/2$ possèdent un moment quadrupolaire électrique, d'où résulte une interaction avec le gradient de champ électrique produit par le cortège électronique au voisinage du noyau. Cet effet conduit à un hamiltonien d'interaction dont les états propres sont également états propres de $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$. Ce terme doit être pris en compte pour expliquer quantitativement le spectre de la Fig. 7.4.

7.5 Interaction avec un champ magnétique externe

Dans ce paragraphe nous allons nous restreindre au cas d'un atome dans le "cas de couplage LS", tel que les états propres du hamiltonien sont à une bonne approximation états propres de \vec{L}^2 et de \vec{S}^2 . Nous négligeons le moment magnétique nucléaire.

3. on remarquera que la notation 5L_6 (où L est la suite de $S, P, D, F, G, H, I, J, K, \dots$) correspond à $S = 2, L = 9$ et $J = 6$. En toute rigueur la valeur la plus basse de J qu'on devrait avoir avec $S = 2$ et $L = 9$ est $J = 7$, pas 6! Ceci témoigne du fait qu'en réalité les états propres du hamiltonien sont des mélanges d'états de L et S différents, la notation spectroscopique 5L_6 n'indiquant que les composantes majoritaires de l'état. Idem pour 7M_7 . D'ailleurs la transition entre ces états de spin différents n'est justement possible que par le fait que S n'est pas en réalité un bon nombre quantique

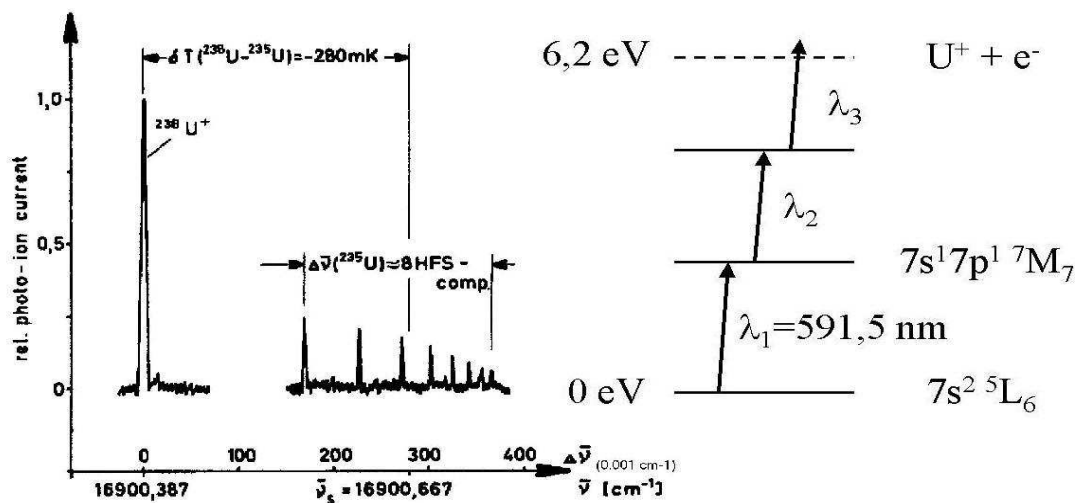


FIG. 7.4 – Spectre d'absorption de l'uranium atomique. L'expérience utilise en fait 3 lasers accordés de façon à atteindre l'énergie d'ionisation. On détecte ainsi l'ion formé avec une excellente sensibilité (il est beaucoup plus facile de détecter des ions, particules chargées, que des photons). La grande raie à gauche correspond à l'isotope 238 dont le spin vaut $I = 0$ et auquel n'est associé aucun moment magnétique, donc aucune structure hyperfine. Cette expérience est à la base d'un procédé de séparation isotopique par laser, pour le moment abandonné dans le cas de l'Uranium.

7.5.1 Hamiltonien d'interaction

L'interaction avec un champ magnétique externe \vec{B} est décrite au moyen d'un hamiltonien d'interaction H_B :

$$H_B = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B} \quad (7.27)$$

où l'on fait apparaître l'opérateur moment magnétique électronique de l'atome⁴, qui comprend une partie orbitale et une partie liée au spin de l'électron, suivant l'expression:

$$\vec{\mathcal{M}} = \vec{\mathcal{M}}_{orbite} + \vec{\mathcal{M}}_{spin} = -\mu_B \vec{L} - g_S \mu_B \vec{S} \quad (7.28)$$

où g_S est très proche de 2, de telle sorte que l'on peut réécrire H_B sous la forme:

$$H_B = \mu_B (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (7.29)$$

Le calcul des niveaux d'énergie se ramène donc au calcul des valeurs propres du hamiltonien total:

$$H_{total} = H_{el.st.} + H_{SO} + H_B \quad (7.30)$$

Nous allons considérer deux cas limites suivant que le champ B est petit ou grand. Dans le premier cas H_B pourra être considéré comme une perturbation vis à vis de H_{SO} . Dans le deuxième cas au contraire c'est H_{SO} qui apparaîtra comme une perturbation. Dans chaque cas on aura un jeu différent d'états propres de H associés aux niveaux d'énergie, dont les expressions en fonction de B seront différentes.

Pour fixer les idées nous allons nous restreindre au cas d'un terme spectral 2P .

7.5.2 Niveaux et états propres de l'énergie en champ faible: effet Zeeman

Dans ce cas nous exprimons les matrices représentatives des termes H_{SO} et H_B dans une base d'états propres de $H_{el.st.} + H_{SO}$ qui est constituée des $|\{n\}; L, S, J, M_J \rangle$ comme on l'a vu dans le paragraphe 7.3.2, avec ici $L = 1$ et $S = 1/2$, et donc $J = 1/2$ ou $J = 3/2$. Nous la rangeons dans cet ordre (on sous-entend dans la suite l'indication $\{n\}; L = 1, S = 1/2$):

$$|1/2 - 1/2 \rangle |1/2 1/2 \rangle |3/2 - 3/2 \rangle |3/2 - 1/2 \rangle |3/2 1/2 \rangle |3/2 3/2 \rangle$$

4. En toute rigueur cette expression doit être complétée par un terme "diamagnétique" impliquant le mouvement orbital des électrons, proportionnel au carré du champ magnétique. Ce terme est souvent très petit et nous l'ignorons ici

et exprimons alors:

$$H_{SO} = \begin{pmatrix} -A & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -A & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A/2 \end{pmatrix}$$

Dans cette base H_B n'est pas diagonal. Cependant, en prenant $0z$ (M_J étant relatif aux valeurs propres de J_z) parallèle à \vec{B} on constate que la matrice comprend deux blocs diagonaux à l'intérieur des sous espaces associés à chaque valeur de J :

$$H_B = \begin{pmatrix} -1/3 & 0 & b_{13} & b_{14} & b_{15} & b_{16} \\ 0 & 1/3 & b_{23} & b_{24} & b_{25} & b_{26} \\ b_{31} & b_{32} & -2 & 0 & 0 & 0 \\ b_{41} & b_{42} & 0 & -2/3 & 0 & 0 \\ b_{51} & b_{52} & 0 & 0 & 2/3 & 0 \\ b_{61} & b_{62} & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \mu_B B$$

qu'on peut réécrire sous la forme:

$$H_B = \begin{pmatrix} -g_{\frac{1}{2}}/2 & 0 & b_{13} & b_{14} & b_{15} & b_{16} \\ 0 & g_{\frac{1}{2}}/2 & b_{23} & b_{24} & b_{25} & b_{26} \\ b_{31} & b_{32} & -3g_{\frac{3}{2}}/2 & 0 & 0 & 0 \\ b_{41} & b_{42} & 0 & -g_{\frac{3}{2}}/2 & 0 & 0 \\ b_{51} & b_{52} & 0 & 0 & g_{\frac{3}{2}}/2 & 0 \\ b_{61} & b_{62} & 0 & 0 & 0 & 3g_{\frac{3}{2}}/2 \end{pmatrix} \mu_B B$$

où l'on a fait apparaître les quantités notées $g_{\frac{1}{2}}$ et $g_{\frac{3}{2}}$, telles que la restriction de H_B à chacun des sous espace $J = 1/2$ et $J = 3/2$ s'écrive:

$$\langle J M_J | H_B | J M'_J \rangle = g_J \mu_B B M_J \delta_{M_J M'_J} \quad (7.31)$$

Comme $H_B = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B} = -\mathcal{M}_z B$ ce résultat peut aussi s'exprimer sous la forme

$$\langle J M_J | \mathcal{M}_z | J M'_J \rangle = -g_J \mu_B \langle J M_J | J_z | J M'_J \rangle \quad (7.32)$$

C'est une manifestation d'un cas particulier du "théorème de Wigner-Eckart". Dans notre cas il stipule que la restriction aux sous-espaces associés aux valeurs de J d'opérateurs vectoriels (dont $\vec{\mathcal{M}}$ est un exemple) est proportionnelle à l'opérateur \vec{J} : Ainsi chacune des composantes (dont celle suivant Oz) a des éléments de matrice qui sont proportionnels à ceux de la composante homologue de \vec{J} , avec un coefficient de proportionnalité qui dépend

du sous-espace J (mais pas de la composante) et bien sûr de l'opérateur considéré:

$$\langle J M_J | \vec{\mathcal{M}} | J M_J' \rangle = -g_J \mu_B \langle J M_J | \vec{J} | J M_J' \rangle \quad (7.33)$$

ce que l'on résume sous la forme qui peut prêter à confusion (car il s'agit d'une identité entre opérateurs restreint à un sous espace):

$$\vec{\mathcal{M}} = -g_J \mu_B \vec{J} \quad (7.34)$$

Ce facteur g_J porte le nom de "facteur de Landé". Il dépend de J , et aussi des autres nombres quantiques de l'atome. Pour calculer la valeur de g_J dans notre cas on écrit que:

$$\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{J} = -g_J \mu_B \vec{J}^2$$

tout en remarquant que:

$$\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{J} = (-\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S})$$

En identifiant les membres de droite de ces deux équations, et en se rappelant que $\vec{L} \cdot \vec{S} = (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)/2$ et en projetant dans le sous espace de J , L et S donné, on trouve après réduction:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (7.35)$$

exemples de valeurs de g_J

$L = 1$ $S = 0$ alors $J = 1$, et $g_1 = 1$: on retrouve le facteur gyromagnétique d'un moment magnétique purement orbital.

$L = 0$ $S = 1/2$ alors $J = 1/2$, et $g_{1/2} = 2$: on retrouve pour g_J le facteur gyromagnétique de l'électron.

$L = 1$ $S = 1/2$ $J = 1/2$ donne $g_{1/2} = 2/3$ ce qui montre bien par comparaison avec la ligne précédente que g_J ne dépend pas que de J

$L = 1$ $S = 1/2$ $J = 3/2$ donne $g_{3/2} = 4/3$. Cette valeur et la précédente sont celles qui interviennent dans les éléments de matrice de H_B qu'on a écrit plus haut dans le cas d'un terme 2P .

Revenons au calcul des niveaux d'énergie. Tant que les $b_{ij} \mu_B B$, qui sont de l'ordre de $\mu_B B$, sont petits devant les écarts entre niveaux d'énergie de structure fine, de l'ordre de la constante A , on peut traiter H_B comme une perturbation, et au premier ordre négliger l'effet de ces b_{ij} . Au premier ordre, comme H_B est diagonal dans chacun des sous espaces d'états associés aux niveaux de structure fine, on a donc:

-les corrections de l'énergie apportées par H_B sont simplement données par la formule

$$E(LSJM_J; B) = E(LSJM_J; B = 0) + M_J g_J \mu_B B \quad (7.36)$$

-les états propres de H sont les mêmes que ceux de $H_{el.st.} + H_{SO}$

7.5.3 Niveaux et états propres de l'énergie en champ fort: effet Paschen Back

En champ magnétique plus fort, tels que les $b_{ij}\mu_B B$ sont grands devant la constante A de H_{SO} , c'est au contraire H_{SO} qu'on va traiter comme une perturbation. Dans ce cas on prend comme base d'états pour exprimer les matrices du hamiltonien la base associée aux états propres de $H_{el.st.} + H_B$. Comme suivant l'équation 7.29 $H_B = (L_z + 2S_z)\mu_B B$, ces états propres sont ceux de L_z et S_z , soit les états $|\{n\}; L, S; M_L, M_S \rangle$, ce qui s'exprime par l'équation

$$\langle \{n\}; L, S; M_L, M_S | H_B | \{n\}; L, S; M'_L, M'_S \rangle = \mu_B B (M_L + 2M_S) \delta_{M_L M'_L} \delta_{M_S M'_S} \quad (7.37)$$

où bien sûr les éléments non diagonaux sont nuls.

Quant à $H_{SO} = A \vec{L} \cdot \vec{S} = A [L_z S_z + \frac{1}{2}(L_- S_+ + L_+ S_-)]$ on aura des éléments de matrice diagonaux:

$$\langle \{n\}; L, S; M_L, M_S | H_{SO} | \{n\}; L, S; M_L, M_S \rangle = A M_L M_S \quad (7.38)$$

mais aussi non diagonaux, sachant que:

$$L_{\mp} S_{\pm} | \{n\}; L, S; M_L, M_S \rangle = \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L \mp 1)} \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)} | \{n\}; L, S; M_L \mp 1, M_S \pm 1 \rangle \quad (7.39)$$

Dans le cas $L = 1, S = 1$ considéré plus haut, pour exprimer les matrices on range la base $|M_L M_S \rangle$ dans cet ordre (on sous-entend dans la suite l'indication $\{n\}; L = 1, S = 1/2$):

$$| -1 -1/2 \rangle | -1 1/2 \rangle | 0 -1/2 \rangle | 0 1/2 \rangle | 1 -1/2 \rangle | 1 1/2 \rangle$$

Alors on a:

$$H_B = \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \mu_B B$$

et

$$H_{SO} = \begin{pmatrix} A/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -A/2 & A/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & A/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A/\sqrt{2} & -A/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A/2 \end{pmatrix}$$

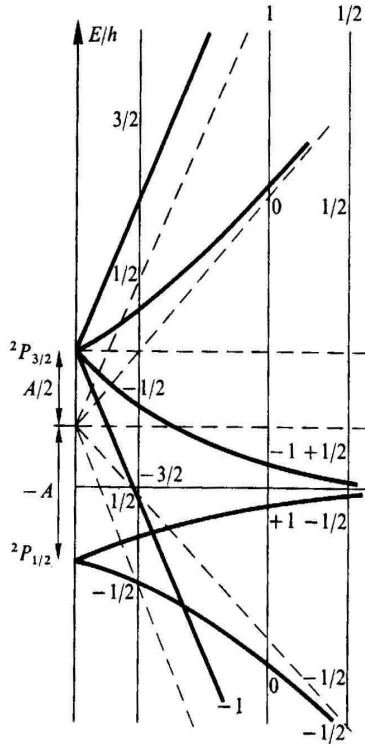


FIG. 7.5 – Structure des niveaux d'énergie 2P en fonction du champ magnétique appliqué. (D'après Cagnac et Pébay-Peyroula)

de telle sorte que finalement

$$H_B + H_{SO} = \begin{pmatrix} -2\mu_B B + A/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -A/2 & A/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A/\sqrt{2} & -\mu_B B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_B B & A/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A/\sqrt{2} & -A/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\mu_B B + A/2 \end{pmatrix}$$

On remarque que le matrice se découpe en blocs correspondant aux sous espaces propres de l'opérateur $J_z = L_z + S_z$. Si $\mu_B B$ est grand devant les éléments non diagonaux présents dans chacun de ces blocs, alors on peut traiter H_{SO} comme une perturbation, et au premier ordre on néglige l'effet de ces éléments non diagonaux. Alors

- les niveaux d'énergie sont égaux aux éléments diagonaux de la matrice
- les états propres associés sont simplement les états de base $|LSM_L M_S\rangle$

7.5.4 Conclusion

Quand B augmente progressivement, les niveaux d'énergie évoluent continuellement, suivant une loi linéaire en B pour les bas champs à une autre loi linéaire en B pour les hauts champs. Dans le même temps les états propres associés à ces niveaux changent de caractère, effet connu sous le nom de "Paschen-Back". Lors de la transition entre les deux régimes les niveaux d'énergie s'incurvent en fonction du champ. La zone de transition correspond à $\mu_B B \sim A$, ce qu'on peut interpréter comme correspondant à une situation où le champ intratomique vu par les spins électroniques est de l'ordre de grandeur du champ magnétique appliqué. Ceci est apparent dans l'exemple des états 2P représenté sur la Fig. 7.5. Un effet similaire se produit pour l'évolution de la structure hyperfine des niveaux en fonction du champ magnétique.