

Examen

Exercice 1 : Atome de lithium

On considère un atome de lithium ($Z = 3$), en négligeant la structure fine et en regardant la masse du noyau comme infinie.

1. Donner le hamiltonien en unités atomiques. On définira bien tous les symboles utilisés.
2. Avec l'approximation du champ central, la configuration électronique de l'un des niveaux excités est $(1s^2)(4d^1)$.
 - (a) Expliquer la notation : quelle est la signification de ces chiffres et lettres ?
 - (b) Quel est le degré de dégénérescence de ce niveau ?
 - (c) Quand on prend en compte le couplage L-S, il y a combien de sous-niveaux ? Quels sont leurs degrés de dégénérescence ?

L'atome est désormais dans l'état fondamental $|\Psi\rangle$ de configuration électronique $(1s^2)(2s^1)$ et polarisé tel que $S_z |\Psi\rangle = \frac{\hbar}{2} |\Psi\rangle$, où $\vec{S}$ est le spin électronique total.

3. Écrire l'état normalisé $|\Psi\rangle$ sous forme de déterminant de Slater, en fonction des $\psi_{nlm_l}(\vec{x})$ (les fonctions d'onde normalisées à un électron avec nombre quantique principal n , nombre quantique secondaire l et nombre quantique magnétique m_l) et de $|\pm\rangle$.
4. On supposera que la charge nucléaire soit parfaitement écrantée par les deux électrons de la couche intérieure, dans la mesure du possible.
Calculer le potentiel d'ionisation (l'énergie qu'il faut pour enlever le troisième électron) et comparer avec la valeur expérimentale $V_{\text{ion}} = 5.4$ eV.
5. On souhaite utiliser la méthode de Hartree-Fock afin d'étudier l'état fondamental.
 - (a) Écrire l'équation de Hartree-Fock pour l'orbitale de $m_s = -1/2$ et montrer qu'elle correspond à l'équation de Hartree pour ce cas particulier. Il n'est pas demandé de substituer des expressions explicites pour les ψ_{nlm_l} , ni d'évaluer les intégrales.
 - (b) Comme première approximation, on pose $\psi_{nlm_l}(\vec{x}) =$ la fonction d'onde d'un ion Li^{++} . On peut montrer (pas demandé ici) que le potentiel effectif pour l'orbitale de $m_s = -1/2$ devient alors, en unités atomiques,

$$V_{\text{eff}}(r, \theta, \phi) = -\frac{1}{r} \left(1 + \left(1 + \frac{3}{4}r - \frac{9}{4}r^2 + \frac{9}{8}r^3 \right) e^{-3r} + (1 + 3r) e^{-6r} \right).$$

Déterminer le comportement asymptotique de V_{eff} pour des petits et grands r et commenter sur l'interprétation physique.

Exercice 2 : Structure hyperfine du niveau $n = 1$ de l'atome d'hydrogène

Le proton est, tout comme l'électron, une particule de spin $1/2$. Il est d'usage de désigner par $\mathbf{I}$ l'observable de spin correspondante. Au spin $\mathbf{I}$ est associé un moment magnétique $\mathbf{M}_I = g_p \mu_n \mathbf{I} / \hbar$, avec $g_p \approx 5.585$ le rapport gyromagnétique, $\mu_n = e\hbar/2M_p c$ le magnéton de Bohr nucléaire et M_p la masse du proton. Le déplacement de l'électron dans le champ magnétique créé par $\mathbf{M}_I$ conduit à des termes d'interaction dont l'expression est :

$$W_{hf} = - \left(\frac{e}{m_e R^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{M}_I + \frac{[3(\mathbf{M}_s \cdot \mathbf{n})(\mathbf{M}_I \cdot \mathbf{n}) - \mathbf{M}_s \cdot \mathbf{M}_I]}{R^3} + \frac{8\pi}{3} \mathbf{M}_s \cdot \mathbf{M}_I \delta(\mathbf{R}) \right), \quad (1)$$

où c est la vitesse de la lumière, $\mathbf{R}$ la coordonnée relative électron-proton, $R = |\mathbf{R}|$ la distance relative électron-proton, m_e la masse de l'électron et $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$ le vecteur unitaire de la droite joignant les deux moments magnétiques. $\mathbf{M}_s = -\frac{e}{m_e c} \mathbf{S}$ et $\mathbf{L}$ sont respectivement les moments magnétique intrinsèque et cinétique orbital de l'électron. W_{hf} introduit des déplacements énergétiques petits par rapport à ceux créés par l'hamiltonien de structure fine; c'est pourquoi W_{hf} est appelé hamiltonien de structure hyperfine. Le second terme, qui correspond à l'interaction dipôle-dipôle entre les moments magnétiques électroniques et nucléaires, peut se mettre sous la forme $\sum_{q=-2}^2 \xi(R) C_q Y_2^q(\theta, \phi) \mathcal{M}_q$. Avec C_q une constante, θ et ϕ les angles polaires de $\mathbf{n}$, Y_2^m l'harmonique sphérique d'ordre 2 et $\mathcal{M}_q$ un opérateur agissant uniquement sur les degrés de liberté de spin électronique et nucléaire.

- A) On s'intéresse ici aux déplacements énergétiques et à la levée de dégénérescence du niveau $1s_{1/2}$ sous l'effet de l'hamiltonien W_{hf} au premier ordre en perturbation.
- Montrer que le problème se réduit à l'étude des éléments de matrice $\mathcal{A} \langle m'_s; m'_I | \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} | m_s; m_I \rangle$ où $\mathcal{A}$ est une constante, i.e., seul le terme de contact contribue (troisième terme dans l'expression 1). On donnera l'expression de $\mathcal{A}$.
 - Soit $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$, avec $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, le moment cinétique total.
 - Pourquoi la base $\{|F, m_F\rangle\}$ est mieux adaptée que la base $\{|m_s, m_I\rangle\}$ à l'étude de l'opérateur $\mathbf{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$?
 - Déterminer les valeurs propres de $\mathbf{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}$ dans la base des vecteurs propres $\{|F, m_F\rangle\}$.
 - La dégénérescence du niveau $1s$ est-elle totalement levée? Faire un diagramme des niveaux de structure hyperfine.
 - La transition $F = 1 \rightarrow F = 0$ est-elle dipolaire électrique? Quelle est sa longueur d'onde?
- B) On suppose maintenant que l'atome dans son état fondamental est plongé dans un champ magnétique statique uniforme $\mathbf{B}_0$ dirigé selon Oz . L'hamiltonien d'interaction Zeeman W_z qui décrit l'énergie d'interaction de l'atome avec le champ $\mathbf{B}_0$ a la forme : $W_z = -\mathbf{B}_0 \cdot (\mathbf{M}_L + \mathbf{M}_S + \mathbf{M}_I)$, avec $\mathbf{M}_L = -\frac{e}{2m_e c} \mathbf{L}$ le moment magnétique orbital de l'électron. On se place dans une situation où l'hamiltonien Zeeman et l'hamiltonien hyperfin ne peuvent pas être traités en perturbation l'un par rapport à l'autre.
- On justifiera que la perturbation "vue" par le niveau $1s$ peut se réduire comme $\mathbf{A} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} + \frac{eB_0}{m_e c} S_z$.
 - Montrer que les vecteurs de la base $\{|F, m_F\rangle\}$ vérifient $S_z |1, \pm 1\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |1, \pm 1\rangle$, $S_z |1, 0\rangle = \frac{\hbar}{2} |0, 0\rangle$ et $S_z |0, 0\rangle = \frac{\hbar}{2} |1, 0\rangle$. Exprimer la matrice représentant S_z ainsi que la perturbation totale dans cette même base. Les vecteurs de base seront rangés dans l'ordre $|1, 1\rangle, |1, -1\rangle, |1, 0\rangle$ et $|0, 0\rangle$.
 - Déterminer les valeurs de l'énergie en champ quelconque et tracer le diagramme Zeeman.

Exercice 3 : Atome d'hydrogène placé dans un condensateur

Un atome d'hydrogène dans l'état fondamental est placé entre les plaques d'un condensateur. L'atome est alors soumis à un champ électrique dépendant du temps, homogène spatialement et dans la direction Oz :

$$\mathbf{E}(t) = \begin{cases} 0 & \text{pour } t < 0 \\ \mathbf{E}_0 e^{-t/\tau} & \text{pour } t > 0 \end{cases}$$

- Donner l'énergie E_{12} d'une transition vers le niveau $2p_{1/2}$.
- En utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps au premier ordre, calculer la probabilité de trouver l'atome à un instant $t \gg \tau$ dans l'état $2p_{1/2}$.
Indications : la primitive de $f(x) = x^4 \exp(-x)$ est $-(24 + 24x + 12x^2 + 4x^3 + x^4) e^{-x} + \text{const.}$
 $\psi_{210}(r) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-5/2} r e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta$; $\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$.
- Dans quel régime la probabilité de transition est indépendante de l'énergie de la transition?