

Structure fine de l'hydrogène

Selon la relativité restreinte, l'énergie cinétique (c'est-à-dire la différence entre l'énergie totale et l'énergie de masse au repos) d'une particule de masse au repos m et de quantité de mouvement p est donnée par :

$$T = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2.$$

Dans la limite non relativiste $p \ll mc$ on peut développer la racine carrée dans l'expression ci-dessus pour obtenir :

$$T = \frac{p^2}{2m} \left[1 - \frac{1}{4} \left(\frac{p}{mc} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\frac{p}{mc} \right)^4 \right].$$

$$T \simeq \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2}.$$

On reconnaît évidemment le premier terme du membre de droite comme étant l'expression classique standard de l'énergie cinétique. Le second terme représente la correction relativiste d'ordre le plus bas à cette énergie. Examinons maintenant l'effet de cette correction sur les niveaux d'énergie d'un atome d'hydrogène. L'hamiltonien de perturbation prend la forme :

$$H_1 = -\frac{p^4}{8m_e^3 c^2}.$$

D'après la théorie des perturbations du premier ordre, la correction relativiste d'ordre le plus bas sur l'énergie d'un état de l'atome d'hydrogène, caractérisé par les nombres quantiques standards n , l , et m , est donnée par

$$\begin{aligned} \Delta E_{nlm} &= \langle n, l, m | H_1 | n, l, m \rangle = -\frac{1}{8m_e^3 c^2} \langle n, l, m | p^4 | n, l, m \rangle, \\ &= -\frac{1}{8m_e^3 c^2} \langle n, l, m | p^2 p^2 | n, l, m \rangle. \end{aligned}$$

Or, l'équation de Schrödinger pour un atome d'hydrogène non perturbé peut s'écrire :

$$p^2 \psi_{n,l,m} = 2m_e (E_n - V) \psi_{n,l,m},$$

où $V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$.

Étant donné que p^2 est un opérateur hermitien, il en découle que :

Structure fine de l'hydrogène

$$\begin{aligned} \Delta E_{nlm} &= -\frac{1}{2m_e c^2} \langle n, l, m | (E_n - V)^2 | n, l, m \rangle, \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} (E_n^2 - 2E_n \langle n, l, m | V | n, l, m \rangle + \langle n, l, m | V^2 | n, l, m \rangle), \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left[E_n^2 + 2E_n \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle \right]. \\ \Delta E_{nlm} &= -\frac{1}{2m_e c^2} \left[E_n^2 + 2E_n \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{n^2 a_0} + \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{(l + 1/2)n^3 a_0^2} \right]. \end{aligned} \quad \text{Enfin,}$$

l'expression ci-dessus se simplifie en :

$$\Delta E_{nlm} = E_n \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{l + 1/2} - \frac{3}{4} \right),$$

Où

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \simeq \frac{1}{137} \quad \text{est la constante de structure fine adimensionnelle.}$$

Remarquons que cette dérivation suppose implicitement que p^4 est un opérateur hermitien, ce qui n'est pas tout à fait exact pour les états $l=0$, mais le calcul donne néanmoins le bon résultat.

En résumé, la structure fine des niveaux d'énergie d'un atome d'hydrogène est due à deux effets principaux :

- La correction relativiste du mouvement de l'électron, qui modifie légèrement l'énergie cinétique.
- Le couplage spin-orbite, qui résulte de l'interaction entre le moment magnétique intrinsèque de l'électron (lié à son spin) et le champ magnétique effectif qu'il "voit" en raison de son mouvement autour du noyau.

L'effet combiné de ces deux contributions est décrit par l'expression :

$$\Delta E_{l,1/2;j,m_j} = E_n \frac{\alpha^2}{n^2} \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right),$$

où E_n est l'énergie non relativiste donnée par :

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}.$$

Quelques remarques importantes :

- La correction dépend du nombre quantique j (total) et non directement de l ou de s séparément.
- Pour un niveau donné n , les états avec différents j sont désormais légèrement décalés en énergie, ce qui lève certaines dégénérescences qui existaient dans le modèle purement non relativiste.

Structure fine de l'hydrogène

- Cependant, pour $l=0$ (états S), il n'y a pas de contribution directe du couplage spin-orbite car $L=0$, mais, comme vu précédemment, la formule complète reste valide et donne un résultat cohérent même pour $l=0$.
- Le décalage est proportionnel à α^2 (où $\alpha \approx 1/137$), ce qui explique pourquoi la structure fine représente une très petite correction par rapport aux niveaux d'énergie principaux.

Pour aller plus loin :

Dans une description encore plus précise du spectre de l'hydrogène, il faudrait également prendre en compte :

- **L'effet Lamb** : déplacement supplémentaire des niveaux d'énergie, notamment des niveaux $2S_{1/2}$ et $2P_{1/2}$, dû aux corrections électrodynamiques quantiques (QED). Cet effet ne peut pas être expliqué par la mécanique quantique relativiste seule et fut historiquement très important pour le développement de la QED.
- **L'effet hyperfin** : interaction entre le moment magnétique du noyau (proton) et celui de l'électron, conduisant à un dédoublement encore plus fin des niveaux d'énergie (par exemple, la fameuse transition à 21 cm observée en radioastronomie).

1. L'effet Lamb

Découvert par Willis Lamb en 1947, l'**effet Lamb** révèle que deux niveaux d'énergie censés être dégénérés selon la théorie de Dirac (par exemple $2S_{1/2}$ et $2P_{1/2}$) ne le sont pas en réalité.

Origine :

- Ce décalage provient des **effets quantiques du vide** : l'électron interagit avec les fluctuations quantiques du champ électromagnétique.
- Cela modifie légèrement son énergie moyenne.

Caractéristique :

- Pour le niveau $n=2$, le niveau $2S_{1/2}$ est légèrement **plus haut en énergie** que $2P_{1/2}$.
- Cette différence d'énergie est extrêmement petite, mais mesurable avec une très grande précision.

Quantitativement : Le décalage énergétique dû à l'effet Lamb est de l'ordre de $\Delta E_{\text{Lamb}} \sim 4.4 \times 10^{-6}$ eV pour l'hydrogène entre $2S_{1/2}$ et $2P_{1/2}$.

Importance historique :

- La découverte de l'effet Lamb a mis en évidence que la théorie de Dirac, bien que remarquablement précise, n'était pas complète.
- Cela a conduit au développement de la **Théorie Quantique des Champs** et de l'**Électrodynamique Quantique (QED)**.

2. L'effet hyperfin

- Il s'agit de l'**interaction magnétique** entre :

Structure fine de l'hydrogène

- le moment magnétique de l'électron (lié à son spin),
- et le moment magnétique du noyau (proton).

Caractéristique :

- Cette interaction induit un **dédoubléme nt supplémentaire** des niveaux d'énergie, encore plus fin que la structure fine.
- Cela donne lieu à plusieurs sous-niveaux pour un même état (n, l, j).

Exemple célèbre :

- Le niveau fondamental (n=1) est scindé en deux sous-niveaux très proches.
- La transition entre ces deux niveaux correspond à l'émission d'un photon de **longueur d'onde $\lambda=21$ cm** (soit une fréquence de 1420 MHz).

voici une **synthèse sous forme de tableau** avec les **ordres de grandeur** des différentes corrections dans l'atome d'hydrogène :

Effet	Origine	Ordre de grandeur (en eV)	Commentaire
Énergie de liaison (n=1)	Coulomb (électron-proton)	-13.6 eV	Niveau principal
Structure fine	Relativité + couplage spin-orbite	$\sim 10^{-4}$ eV	Correction de l'ordre de α^2
Effet Lamb	Interaction avec fluctuations du vide quantique	$\sim 10^{-6}$ eV	Correction supplémentaire, non prédite par Dirac
Structure hyperfine	Interaction spin-électron / spin-proton	$\sim 10^{-7}$ eV	Très petit dédoublement (21 cm)

Quelques remarques :

- L'**énergie de liaison** est gigantesque comparée aux autres corrections.
- La **structure fine** est liée à la vitesse relativiste de l'électron (v/c), d'où une correction en α^2 .
- L'**effet Lamb** dépend du **rayonnement du vide** et apparaît dans la QED (corrections du type α^3).
- La **structure hyperfine** est encore plus petite, car le moment magnétique du proton est beaucoup plus faible que celui de l'électron.

a- Correction spin-orbite W_{so}

Si on se place dans le référentiel de l'électron, il sera fixe et va voir le proton de charge +e mobile. Ce proton est à la position $\vec{r}_p = -\vec{r} \rightarrow$ (\vec{r} étant le vecteur position de l'électron) et crée un champ magnétique B donné par la loi de Biot et Savart :

Structure fine de l'hydrogène

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{I \vec{l} \wedge \vec{r}_p}{r_p^3}$$

Sachant que $I = q/t = e/t$ pour le proton et $\vec{v}_p = \vec{l}/t$ nous avons alors :

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e \vec{v}_p \wedge \vec{r}}{r^3}$$

Nous avons également $\vec{v}_p = -\vec{v}$ (\vec{v} : vecteur vitesse de l'électron) et que le moment cinétique orbital de l'électron est donné par la relation : $\vec{l} = \vec{r} \wedge m_e \vec{v}$ le champ magnétique associé à l'électron dans son mouvement de rotation autour du noyau s'écrit alors :

$$\vec{m}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{s} \cdot \vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e \vec{l}}{m_e r^3}$$

Ce champ magnétique va interagir avec le moment magnétique de spin de l'électron

L'opérateur énergie associé à cette interaction s'écrit :

$$W_{so} = -\vec{m}_s \cdot \vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{m_e^2 r^3} \vec{l} \cdot \vec{s}$$

Cette nouvelle correction apportée à H_0 s'appelle correction spin-orbite. Son origine est également relativiste, nous pouvons retrouver la même expression, en appliquant les lois de la relativité restreinte. Nous savons qu'une charge (électron) qui se déplace dans une région de l'espace où règne un champ électrique (champ créé par le proton du noyau) ressent un champ d'induction magnétique B donné par :

$$\vec{B} = \frac{\vec{v} \wedge \vec{E}}{c^2}$$

En supposant bien sûr que $v \ll c$

Le champ électrostatique dérive du potentiel

$$\vec{E} = -\frac{1}{e} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{r}}{r}$$

Ce qui donne un opérateur d'interaction spin orbite :

$$W_{so} = \frac{1}{m_e^2 r c^2} \frac{dV(r)}{dr} \vec{l} \cdot \vec{s}$$

Structure fine de l'hydrogène

Sachant que $\mu_0 \varepsilon_0 c^2 = 1$ et que $\frac{dV(r)}{dr} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$ e

on retrouve l'expression précédente de H_{so}

l'ordre de grandeur de la perturbation spin-orbite :

$$E_{so} \simeq m_e c^2 \alpha^4$$

Ce qui donne :

$$\frac{E_{so}}{E_1} \simeq -2\alpha^2$$

On remarque que cette correction aussi reste faible, cependant elle est 8 fois plus grande que celle relative à W_r .

Somme de deux moments cinétiques : Modèle vectoriel

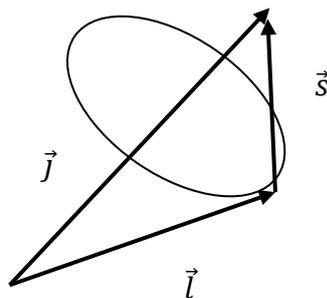
La plus importante et prépondérante de ces corrections, surtout quand on passe aux atomes à plusieurs électrons, est la correction spin-orbite. C'est la seule qu'on va développer dans ce qui suit.

L'hamiltonien total de notre système est :

$$H = H_0 + H_{so}$$

H_{so} peut être développé de manière plus commode permettant plus simplement de trouver les constantes de mouvement en fonction d'un nouvel opérateur \vec{j} appelé moment cinétique total de l'électron :

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$$



Structure fine de l'hydrogène

$$H_{so} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{m_e^2 r^3} \vec{l} \cdot \vec{s} = f(r) \vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{f(r)}{2} (j^2 - l^2 - s^2)$$

Dans la nouvelle base appelée communément base couplée, les seuls commutateurs avec l'hamiltonien total sont : l^2 , s^2 , j^2 et j_z (composante selon z du moment cinétique électronique total j)

Les actions de ces opérateurs sur l, s, j et m_j sont connues ainsi la base sera constituée des nombres quantique l, s, j et m_j .

Le moment cinétique électronique total j va prendre les valeurs :

$$j = l + s, l + s - 1, l + s - 2, \dots, |l - s|$$

et sa projection m_j sur l'axe des z :

$$-j \leq m_j \leq +j$$

L'énergie E_{so} due à l'action de H_{so} sur la base couplée $(l s j m_j)$ est une correction au premier ordre de perturbation qui est donnée par la valeur moyenne du perturbateur H_{so} sur la base non perturbée $(l s j m_j)$.

$$E_{so} = \langle l s j m_j | H_{so} | l s j m_j \rangle = \frac{\langle f(r) \rangle_{\hbar^2}}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]$$

$\langle f(r) \rangle$ est fonction uniquement de n et l et sera notée par la suite $A(nl)$. Elle caractérisera l'espacement énergétique entre niveaux consécutifs au sein d'un multiplet.

Dans le cas des atomes à un seul électron le multiplet sera uniquement un doublet puisque j peut prendre uniquement 2 valeurs : $l - 1/2$ et $l + 1/2$. Ce qui implique que chaque niveau d'énergie caractérisé par la notation spectroscopique nl_j sera divisé en deux niveaux suite à l'interaction spin orbite. Afin de connaître la séparation énergétique entre ces deux niveaux il suffit de calculer :

$$\Delta E = E_{so}(j+1) - E_{so}(j) = (j+1) A(nl)$$

Cette règle est connue sous le nom de **règle des intervalles de Landé**.

Enoncé de la règle des intervalles de Landé : la séparation entre deux niveaux consécutifs d'un multiplet (j et $j+1$) suite à un couplage spin-orbite est proportionnelle au j supérieur (ici $j+1$). La constante de proportionnalité est appelée constante spin-orbite.

Structure fine de l'hydrogène