Mécanique quantique I

Correction séance d'exercices n°11: Effet Zeeman sur la structure fine de l'atome d'hydrogène

.

1. En unités $\hbar = 2m_e = a_0 = e = 1$ on a :

$$
\begin{aligned}
a_0 &= \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 1 \Longleftrightarrow 4\pi\epsilon_0 = \frac{1}{2} \\
\alpha &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{2}{c} \\
\frac{dV}{dr} &= \frac{d}{dr}\left(\frac{-1}{4\pi\epsilon_0 r}\right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{2}{r^2}
\end{aligned}
$$

   Ainsi,

$$
\begin{aligned}
H &= H_0 + W_{so} + W_Z \\
&= p^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{2}{rc^2}\frac{dV}{dr}\vec{L}.\vec{S} + B(L_z + g_e S_z) \\
&= p^2 - \frac{2}{r} + \frac{\alpha^2}{r^3}\vec{L}.\vec{S} + B(L_z + g_e S_z)
\end{aligned}
$$

   A partir de l'expression de la force de Lorentz $\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$

$$
\begin{aligned}
\Longrightarrow [B] &= \frac{[F]}{[Q][V]} = \frac{[F][T]}{[Q][L]} = \frac{[F][L][T]}{[Q][L]^2} = \frac{[Action]}{[Q][L]^2} \\
\text{Unité de B} &= \frac{\hbar}{ea_0^2} \simeq 2,3.10^5 T
\end{aligned}
$$

2.
   - On a déjà vu qu'il existe deux ECOC possibles pour H_0: $\{H_0, \vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2, S_z\}$ de base $|nlm_l sm_s\rangle$ et $\{H_0, \vec{L}^2, \vec{S}^2, \vec{J}^2, J_z\}$ de base $|nlsjm_j\rangle$.
   - On sait que $\vec{L} \cdot \vec{S}$ ne commute pas avec L_z et S_z, mais par contre il commute avec L^2, J^2, S^2 et J_z, car $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$. On prendra donc $\{H_0 + W_{so}, \vec{L}^2, \vec{S}^2, \vec{J}^2, J_z\}$ de base $|nlsjm_j\rangle$ comme ECOC. Pour simplifier les notations on pose $|...\rangle_{so} = |nlsjm_j\rangle$.
   - Cette fois-ci, on prend $\{H_0 + W_Z, \vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2, S_z\}$ de base $|nlm_l sm_s\rangle$ comme ECOC, car W_Z ne commute pas avec $\vec{J}^2$ et J_z. Pour simplifier les notations on pose $|...\rangle_Z = |nlm_l sm_s\rangle$.

http://quic.ulb.ac.be :
Evgueni.Karpov@ulb.ac.be, ahertz@ulb.ac.be

3. Les niveaux dénergie de l'hamiltonien $H = H_0 + W$ (où H_0 est l'hamiltonien non-perturbé et W et une perturbation) au premier ordre sont

$$E_n = E_{0n} + \langle \psi_{0n} | W | \psi_{0n} \rangle$$

où E_{0n} et $|\psi_{0n}\rangle$ sont l'énergie et le vecteur propre de H_0 qui correspondent au nombre quantique principale n. Ce nombre quantique est définie pour H_0. On peut considerer qu'il reste valable tant que E_n ne dffière pas beaucoup de E_{0n} et donc ne peut pas être confondue avec d'autres niveaux d'énergie, c'est-à-dire quand

$$|\langle \psi_{0n} | W | \psi_{0n} \rangle| \ll |E_{0n} - E_{0n'}|.$$

Pour des nombres quantiques d'ordre 1, l est également d'ordre 1, s vaut $\pm 1/2$ et r est d'ordre a_0 c'est à dire d'ordre 1. On a donc :

- $H_0 = p^2 - \frac{2}{r}$ est d'ordre 1.
- $W_{so} = \frac{\alpha^2}{r^3} \vec{L}.\vec{S}$ est d'ordre $\alpha^2 \simeq \frac{1}{137^2} \simeq 5,33.10^{-5} \simeq 10^{-5}$.
- $W_Z = B(L_z + g_e S_z)$ est d'ordre B.

De façon générale, on a donc $H_0 \gg W_{so}$ et $H_0 \gg W_Z$ car B est en générale d'ordre 10^{-5} ($\simeq 1T$). [1]

Ainsi, aussi bien W_{so} que W_Z peuvent être traité comme une perturbation. On a vu à la question précédente qu'il n'y a pas d'ECOC commun à H, W_Z et W_{SO}. Toutefois, en utilisant la base propre de $H + W_{so}$, on peut résoudre complètement ce système en le diagonalisant et on considère alors W_Z comme une perturbation. De la même façcon, on peut diagonaliser $H_0 + W_Z$ en exprimant cet hamiltonien dans sa base propre et on considère W_{so} comme la perturbation.

4. - Énergies exactes spin-orbite :

$$\begin{aligned} \langle H_0 + W_{so} \rangle_{so} &= \langle nlsjm_j | (H_0 + \frac{\alpha^2}{r^3} \vec{L}.\vec{S}) | nlsjm_j \rangle \\ &= \langle nlsjm_j | \left(E_n + \frac{\alpha^2}{2r^3} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \right) | nlsjm_j \rangle \\ &= -\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2}{2} \left(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1) \right) \langle r^{-3} \rangle_{so} \quad (1) \end{aligned}$$

   Le calcule de $\langle r^{-3} \rangle_{so}$ est donné dans la correction du question 6.

   - énergies exactes Zeeman :

$$\begin{aligned} \langle H_0 + W_Z \rangle_Z &= \langle nlm_l sm_s | (H_0 + B(L_z + g_e S_z)) | nlm_l sm_s \rangle \\ &= -\frac{1}{n^2} + B(m_l + g_e m_s) \quad (2) \end{aligned}$$

[1] Pour comparaison, les appareils d'imagerie médicale par résonance magnétique (IRM) n'atteignent que $3T$. En 2011, une équipe du laboratoire national de Los Alamos, aux États-Unis, a annoncé d'avoir battu un record d'intensité pour un champ magnétique, soit 97,4 Tesla.

5. • Correction Zeeman (on traite W_Z comme la perturbation):
Il faut utiliser la même base que celle de l'ECOC de $H_0 + W_{SO}$!

$$\langle W_Z \rangle_{so} = \langle nlsjm_j | (B(L_z + g_e S_z)) | nlsjm_j \rangle$$

Pour cela, on exprime les $|nlsjm_j\rangle$ en fonction des $|nlm_l sm_s\rangle$ par l'intermediaire des coefficients de Clebsh-Gordan :

$$|nlsjm_j\rangle = \sum_{m_l, m_s} \langle m_l m_s | jm_j \rangle |nlm_l sm_s\rangle \tag{3}$$

Rapellons que en le cas du couplage entre un moment cinétique orbital l et un spin 1/2 on a

$$\begin{aligned} |l-s| \; \leq \; & j \leq l+s, \\ -j \; \leq \; & m_j \leq j, \\ m_j \; = \; & m_l + m_s \end{aligned}$$

dont le dernier équation determine m_l en fonction de m_j et m_s el les coefficients $\langle m_l m_s | jm_j \rangle$ s'expriment (cf. exercices 9) :

j \ m_s	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$l + \frac{1}{2}$	$\left(\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\left(\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}}$
$l - \frac{1}{2}$	$-\left(\frac{l-m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\left(\frac{l+m_j+\frac{1}{2}}{2l+1}\right)^{\frac{1}{2}}$

<u>Cas 1s :</u> $n = 1$, $l = 0$ et $s = 1/2$. Donc seul $j = 1/2$ existe avec $m_j = \pm 1/2$. Ainsi les deux seuls états s'expriment simplement comme $|1s\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle = |m_s = \pm 1/2\rangle$. Ici $m_l = 0$ On a donc,

$$\begin{aligned} \langle W_Z \rangle_{1s\pm\frac{1}{2}} &= \langle W_Z \rangle_Z = \langle m_s = \pm 1/2 | (B(L_z + g_e S_z)) | m_s = \pm 1/2 \rangle \\ &= B(m_l + g_e m_s) \langle m_s = \pm 1/2 | m_s = \pm 1/2 \rangle \\ &= \frac{\pm g_e B}{2}. \end{aligned}$$

<u>Cas 2s :</u> $n = 2$, $l = 0$ et $s = 1/2$. Donc de la même manière que dans le cas 1s, seuls les états $|2s\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\rangle = |m_s = \pm 1/2\rangle$ existent avec $j = 1/2$ et $m_j = \pm 1/2$.

$$\begin{aligned} \langle W_Z \rangle_{2s\pm\frac{1}{2}} &= \langle W_Z \rangle_Z = \langle m_s = \pm 1/2 | (B(L_z + g_e S_z)) | m_s = \pm 1/2 \rangle \\ &= B(m_l + g_e m_s) \langle m_s = \pm 1/2 | m_s = \pm 1/2 \rangle \\ &= \frac{\pm g_e B}{2}. \end{aligned}$$

<u>Cas 2p :</u> $n = 2$, $l = 1$ et $s = 1/2$. Il existe donc deux valeurs pour j, $j = 1/2$ avec $m_j = \pm 1/2$ et $j = 3/2$ avec $m_j = \pm 1/2, \pm 3/2$. De (3), on obtient les 6

états suivants :

$$\begin{aligned}
|2p\frac{3}{2}\pm\frac{3}{2}\rangle &= |m_l=\pm 1, m_s=\pm 1/2\rangle \\
|2p\frac{3}{2}\pm\frac{1}{2}\rangle &= \sqrt{\frac{1}{3}}|m_l=\pm 1, m_s=\mp 1/2\rangle+\sqrt{\frac{2}{3}}|m_l=0, m_s=\pm 1/2\rangle \\
|2p\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}\rangle &= \pm\sqrt{\frac{2}{3}}|m_l=\pm 1, m_s=\mp 1/2\rangle\mp\sqrt{\frac{1}{3}}|m_l=0, m_s=\pm 1/2\rangle
\end{aligned}$$

On obtient les corrections Zeeman suivantes:

$$\begin{aligned}
\langle W_Z\rangle_{2p\frac{3}{2}\pm\frac{3}{2}} &= B\left(\pm 1\pm\frac{g_e}{2}\right) \\
\langle W_Z\rangle_{2p\frac{3}{2}\pm\frac{1}{2}} &= \frac{1}{3}B\left(\pm 1\mp\frac{g_e}{2}\right)+\frac{2}{3}B\left(0\pm\frac{g_e}{2}\right)=\frac{B}{3}\left(\pm 1\mp\frac{g_e}{2}\pm g_e\right) \\
\langle W_Z\rangle_{2p\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}} &= \frac{2}{3}B\left(\pm 1\mp\frac{g_e}{2}\right)+\frac{1}{3}B\left(0\pm\frac{g_e}{2}\right)=\frac{2B}{3}\left(\pm 1\mp\frac{g_e}{2}\pm\frac{g_e}{4}\right)
\end{aligned}$$

- Correction spin-orbite (on traite W_SO comme la perturbation):
  Il faut utiliser la même base que celle de l'ECOC de H_0+W_Z !

$$\begin{aligned}
\langle W_{so}\rangle_Z &= \langle nlm_lsm_s|\left(\frac{\alpha^2}{r^3}\vec{L}.\vec{S}\right)|nlm_lsm_s\rangle \\
&= \langle nlm_lsm_s|\left(\frac{\alpha^2}{r^3}\left(\frac{L_+.S_-+L_-.S_+}{2}+L_z.S_z\right)\right)|nlm_lsm_s\rangle \\
&= \alpha^2\left(\langle nlm_lsm_s|\frac{L_+.S_-}{2r^3}|nlm_lsm_s\rangle\right. \\
&+ \left.\langle nlm_lsm_s|\frac{L_-.S_+}{2r^3}|nlm_lsm_s\rangle+\langle nlm_lsm_s|\frac{L_z.S_z}{r^3}|nlm_lsm_s\rangle\right) \\
&= \alpha^2\left(C_1\langle nlm_ls(m_s+1)|\frac{1}{r^3}|nl(m_l+1)sm_s\rangle\right. \\
&+ \left.C_2\,\langle nlm_ls(m_s-1)|\frac{1}{r^3}|nl(m_l-1)sm_s\rangle+m_lm_s\langle nlm_lsm_s|\frac{1}{r^3}|nlm_lsm_s\rangle\right) \\
&\qquad avec\ C_1=\frac{\sqrt{l(l+1)-m_l(m_l+1)}\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)-m_s(m_s+1)}}{2} \\
&\qquad et\ C_2=\frac{\sqrt{l(l+1)-m_l(m_l-1)}\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)-m_s(m_s-1)}}{2} \\
&= \alpha^2\left(C_1\langle lm_ls(m_s+1)|l(m_l+1)sm_s\rangle\right. \\
&+ \left.C_2\,\langle lm_ls(m_s-1)|l(m_l-1)sm_s\rangle+m_lm_s\right)\langle n|\frac{1}{r^3}|n\rangle \\
&= \alpha^2m_lm_s\langle n|\frac{1}{r^3}|n\rangle=\alpha^2m_lm_s\int_0^\infty R^*_{n_rl}\frac{1}{r^3}R_{n_rl}r^2\,dr \\
&= \alpha^2m_lm_s\int_0^\infty\frac{|R_{n_rl}|^2}{r}dr
\end{aligned}$$

Cas 1s : $n = 1$ et $l = 0$ donc $n_r = l = 0$ car $n = n_r + l + 1$ (cf. Rappel).

$$\begin{aligned}
\langle W_{so} \rangle_Z &= \alpha^2 m_l m_s \int_0^\infty \frac{|R_{00}|^2}{r} dr \\
&= 0 \text{ car } m_l = 0
\end{aligned}$$

Cas 2s : $n = 2$ et $l = 0$ donc $n_r = 1$

$$\begin{aligned}
\langle W_{so} \rangle_Z &= \alpha^2 m_l m_s \int_0^\infty \frac{|R_{10}|^2}{r} dr \\
&= 0 \text{ car } m_l = 0
\end{aligned}$$

Cas 2p : $n = 2$ et $l = 1$ donc $n_r = 0$

$$\begin{aligned}
\langle W_{so} \rangle_Z &= \alpha^2 m_l m_s \int_0^\infty \frac{|R_{01}|^2}{r} dr \\
&= \frac{\alpha^2}{2} m_l m_s \int_0^\infty \frac{re^{-r} |{}_1F_1(0, 4, r)|^2}{24} dr \\
&= \alpha^2 m_l m_s \int_0^\infty \frac{1}{24} re^{-r} dr \\
&= \alpha^2 m_l m_s \frac{1}{24} \Gamma(2) \\
&= \frac{\alpha^2}{24} m_l m_s
\end{aligned}$$

6. Les énergies au premier ordre sont données par les énergies exactes auxquelles on additionne les corrections au premier ordre.

- énergies exactes spin-orbite dans les cas $n = 1$ et $n = 2$, d'après la relation (1):
  - Cas 1s : $n = 1$, $l = 0$ et $s = 1/2$ donc $j = s = 1/2$ et le deuxième terme de (1) s'annule.

    $$E_{1s\pm}^{so} = -1.$$

  - Cas 2s : $n = 2$, $l = 0$ et $s = 1/2$ donc $j = s = 1/2$ et le deuxième terme de (1) s'annule aussi.

    $$E_{2s\pm}^{so} = -\frac{1}{4}.$$

  - Cas 2p : $n = 2$, $l = 1$ et $s = 1/2$ donc il existe 2 valeurs possibles pour j : $j = 1/2$ et $j = 3/2$. Dans chaque cas, $\langle r^{-3} \rangle_{so}$ prend la même valeur car il ne dépend que de n et de l ou de manière équivalente de n_r et de l. En particulier dans le cas 2p, $n_r = n - l - 1 = 0$ et

    $$\begin{aligned}
    \langle r^{-3} \rangle_{so} &= \int_0^\infty R_{01}^*(r) \frac{1}{r^3} R_{01}(r) r^2 dr = \int_0^\infty \frac{|R_{01}(r)|^2}{r} dr \\
    &= \int_0^\infty \frac{re^{-r} |{}_1F_1(0, 4, r)|^2}{24} dr = \int_0^\infty \frac{re^{-r}}{24} dr = \frac{1}{24}
    \end{aligned}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} E^{so}_{2p\frac{3}{2}} &= -\frac{1}{4} + \frac{\alpha^2}{48}. \\ E^{so}_{2p\frac{1}{2}} &= -\frac{1}{4} - \frac{\alpha^2}{24}. \end{aligned}$$

- énergies exactes Zeeman dans les cas $n = 1$ et $n = 2$, d'après la relation (2):
  - Cas 1s : $n = 1$, $l = 0$ et $s = 1/2$.

$$E^{Z}_{1s\pm} = -1 \pm \frac{g_e B}{2},$$

  - Cas 2s : $n = 2$, $l = 0$ et $s = 1/2$.

$$E^{Z}_{2s\pm} = -\frac{1}{4} \pm \frac{g_e B}{2}$$

  - Cas 2p : $n = 2$, $l = 1$ et $s = 1/2$.

$$\begin{aligned} E^{Z}_{2p+\pm} &= -\frac{1}{4} + B(1 \pm \frac{g_e}{2}) \\ E^{Z}_{2p0\pm} &= -\frac{1}{4} \pm \frac{g_e B}{2} \\ E^{Z}_{2p-\pm} &= -\frac{1}{4} - B(1 \mp \frac{g_e}{2}) \end{aligned}$$

  * Si $B \to 0$:
  Si $B \to 0$, alors bien sûr on a $B \ll H_0$, mais en plus $W_Z \ll W_{SO}$. On choisira donc W_Z comme perturbation. Les énergies finales sont donc:

  - $E_{1s\pm\frac{1}{2}} = -1 \pm \frac{g_e B}{2} = -1 \pm B \to -1$
  - $E_{2s\pm\frac{1}{2}} = -\frac{1}{4} \pm \frac{g_e B}{2} = -\frac{1}{4} \pm B \to -1$
  - $E_{2p\frac{3}{2}\pm\frac{3}{2}} = -\frac{1}{4} + \frac{\alpha^2}{48} + B\left(\pm 1 \pm \frac{g_e}{2}\right) = -\frac{1}{4} + \frac{\alpha^2}{48} \pm 2B \to -\frac{1}{4} + \frac{\alpha^2}{48}$
  - $E_{2p\frac{3}{2}\pm\frac{1}{2}} = -\frac{1}{4} + \frac{\alpha^2}{48} + \frac{B}{3}\left(\pm 1 \mp \frac{g_e}{2} + g_e\right) = -\frac{1}{4} + \frac{\alpha^2}{48} \pm \frac{2B}{3} \to -\frac{1}{4} + \frac{\alpha^2}{48}$
  - $E_{2p\frac{1}{2}\pm\frac{1}{2}} = -\frac{1}{4} - \frac{\alpha^2}{24} + \frac{2B}{3}\left(\pm 1 \mp \frac{g_e}{2} + \frac{g_e}{4}\right) = -\frac{1}{4} - \frac{\alpha^2}{24} \pm \frac{B}{3} \to -\frac{1}{4} - \frac{\alpha^2}{24}$

  * Si $B \to \infty$:
  Si $B \to \infty$, alors cette fois-ci $B \gg H_0$, C'est donc forcément W_{SO} qui sera la perturbation. Les énergies finales sont donc:

  - $E_{1s\pm} = -1 \pm \frac{g_e B}{2} = -1 \pm B \to \pm B$
  - $E_{2s\pm} = -\frac{1}{4} \pm \frac{g_e B}{2} = -\frac{1}{4} \pm B \to \pm B$

- $E_{2p+\pm} = -\frac{1}{4} + B\left(1 \pm \frac{g_e}{2}\right) \pm \frac{\alpha^2}{48} = -\frac{1}{4} + B(1 \pm 1) \pm \frac{\alpha^2}{48} \to (1 \pm 1)B$
- $E_{2p0\pm} = -\frac{1}{4} \pm \frac{g_e B}{2} = -\frac{1}{4} \pm B \to \pm B$
- $E_{2p-\pm} = -\frac{1}{4} - B\left(1 \mp \frac{g_e}{2}\right) \mp \frac{\alpha^2}{48} = -\frac{1}{4} - B(1 \mp 1) \mp \frac{\alpha^2}{48} \to -(1 \mp 1)B$

7. Dans les cas limites $B \to 0$ et $B \to \infty$ les états propres à l'ordre zéro sont respectivement les états $|nlsjm_j\rangle$ et $|nlm_l sm_s\rangle$.

   On remarque que quand $B \to 0$ on aura des dégénérescences. L'effet Zeemann (rajouter un champ B) a donc pour but d'éliminer ces dégénérescences en séparant les niveaux d'énergie.

   Quand $B \to \infty$ la contribution de l'interaction du moment orbital et du spin avec le champ magnétique est le plus important, mais il peut s'annuler si les projections du moment orbital et du spin ont les signes opposées.