

Table des matières

Première partie : Systèmes hydrogénéoïdes	21
Chapitre I. Atome d'hydrogène et ions hydrogénéoïdes	21
I.1. Faits expérimentaux	23
I.1.1. Identification des premières raies de l'atome d'hydrogène	23
I.1.2. Loi empirique de Balmer	24
I.1.3. Formule de Rydberg, constante de Rydberg pour l'hydrogène	26
I.2. Séries spectrales	28
I.2.1. Nombre d'onde spectroscopique	28
I.2.2. Principe de combinaison de Ritz, termes spectraux	28
I.2.3. Séries spectrales de l'atome d'hydrogène	29
I.2.4. Diagramme des termes spectraux de l'atome d'hydrogène	30
I.3. Théorie de Bohr sur l'atome d'hydrogène	31
I.3.1. Énigmes du modèle planétaire de l'atome	31
I.3.2. Postulats de Bohr, nombre quantique principal	32
I.3.3. Principe de quantification du moment cinétique	34
I.3.4. Quantification des orbites électroniques, rayon de Bohr	35
I.3.5. Quantification de l'énergie totale, le rydberg	37
I.3.6. Diagramme d'énergie de l'atome d'hydrogène, énergie d'ionisation	40
I.3.7. Interprétation des séries spectrales	41
I.3.8. Expérience de Franck et Hertz	42
I.3.9. Insuffisances de la théorie de Bohr	45
I.4. Systèmes hydrogénéoïdes	46
I.4.1. Masse réduite d'un système hydrogénéoïde	46
I.4.2. Énergie totale quantifiée	46
I.4.3. Énergie d'ionisation, constante réduite de Rydberg	48
I.4.4. Séries spectrales	50
I.4.5. Identification des séries spectrales de Fowler et de Pickering	51
I.4.6. Effet de déplacement isotopique des raies spectrales	53

I.5. Étude des fonctions d'onde hydrogénoïdes	54
I.5.1. Nécessité d'utiliser les coordonnées sphériques	54
I.5.2. Méthode de la séparation des variables	55
I.5.3. Résolution de l'équation pour la fonction $\Phi(\varphi)$	57
I.5.4. Résolution de l'équation pour la fonction $\Theta(\theta)$	59
I.5.5. Résolution de l'équation pour la fonction $R(r)$	63
I.6. Propriétés générales des harmoniques sphériques	66
I.6.1. Définition des harmoniques sphériques	66
I.6.2. Conjugaison complexe et parité, relation de récurrence	67
I.6.3. Relations d'orthonormalisation et de fermeture	67
I.6.4. Relation avec les polynômes de Legendre	68
I.7. Orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène	72
I.7.1. Définition, symbolisme	72
I.7.2. Formes des fonctions radiales	72
I.7.3. Fonctions de distribution radiales	74
I.7.4. Combinaisons linéaires associées aux orbitales atomiques	78
I.7.5. Formes conventionnelles des orbitales atomiques	80
I.7.6. Courbes d'isodensité, cartes de densité	86
I.8. Exercices	88
I.8.1. Énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène	88
I.8.2. Énergie quantifiée des systèmes hydrogénoïdes	89
I.8.3. Valeurs moyennes relatives aux systèmes hydrogénoïdes	90
I.9. Solutions des exercices	92
Chapitre II. Moments magnétiques de l'électron	105
II.1. Faits expérimentaux	106
II.1.1. Effet Zeeman	106
II.1.2. Expérience de Stern et de Gerlach	107
II.2. Moment magnétique orbital de l'électron	109
II.2.1. Moment cinétique orbital	109
II.2.2. Moment magnétique orbital, rapport gyromagnétique	110

Table des matières	13
II.3. Moment magnétique de spin de l'électron	112
II.3.1. Hypothèse d'Uhlenbeck et de Goudsmit, spin de l'électron	112
II.3.2. Degré de dégénérescence des niveaux d'énergie	114
II.3.3. Moment magnétique de spin, facteur de Landé	115
II.4. Systèmes hydrogénéoïdes soumis à un champ magnétique	116
II.4.1. Énergie potentielle d'interaction magnétique	116
II.4.2. Interprétation de l'expérience de Stern et de Gerlach	117
II.5. Notations spectroscopiques des états quantiques	118
II.5.1. Nombre quantique total de l'électron	118
II.5.2. Interaction spin-orbite, multiplets	119
II.5.3. Structure fine des raies spectrales	120
II.5.4. Interprétation de l'effet Zeeman normal, triplet de Zeeman-Lorentz	122
II.5.4. Interprétation de l'effet Zeeman anormal sur la raie jaune du sodium ...	125
II.5.5. Précession de Larmor	128
II.6. Exercices	132
II.6.1. Existence de moment magnétique atomique	132
II.6.2. Intensités des tâches dans l'expérience de Stern et Gerlach	133
II.6.3. Expression du facteur de Landé en couplage LS	134
II.7. Solutions des exercices	135
Chapitre III. Corrections relativistes de la théorie de Bohr appliquée aux systèmes hydrogénéoïdes	141
III.1. Théorie de Sommerfeld	141
III.1.1. Modèle de Bohr- Sommerfeld	141
III.1.2. Expression de l'énergie relativiste de Sommerfeld	145
III.1.3. Avantages et limites du modèle de Bohr-Sommerfeld	146
III.2. Théorie semi – relativiste	147
III.2.1. Position du problème	147
III.2.2. Quantités de mouvement relativiste et classique de l'électron	148
III.2.3. Expression de l'énergie totale semi – relativiste	149
III.2.4. Conséquences physiques importantes	150

III.3. Théorie relativiste de Dirac	153
III.3.1. Équation d'onde relativiste	153
III.3.2. Hamiltonien faiblement relativiste	156
III.3.3. Solution de l'équation d'onde relativiste	157
III.3.4. Valeurs moyennes de l'Hamiltonien de structure fine	159
III.3.5. Effets de l'Hamiltonien de structure fine sur les niveaux d'énergie des systèmes hydrogéoïdes	161
III.4. Calcul des valeurs moyennes de l'Hamiltonien de structure fine des systèmes hydrogéoïdes	162
III.4.1. Expressions générales des valeurs moyennes	164
III.4.2. Valeurs moyennes relatives à l'état fondamental	169
III.4.3. Valeurs moyennes relatives à l'état $2^2p_{3/2}$	171
III.4.4. Valeurs moyennes relatives aux états $2^2s_{1/2}$ et $2^2p_{1/2}$	173
III.5. Déplacement de Lamb	176
III.5.1. Notion de vide physique	176
III.5.2. Expériences de Lamb et Retherford	177
III.5.3. Résultats expérimentaux de Lamb et Retherford	178
III.5.4. Origine physique du déplacement de Lamb	180
III.6. Effet Zeeman sur la raie de résonance de l'atome d'hydrogène	182
III.6.1. Composantes Zeeman en champ faible	182
III.6.2. Composantes Zeeman en champ fort	184
III.7. Structure hyperfine	187
III.7.1. Position du problème	187
III.7.2. Moment magnétique nucléaire	188
III.7.3. Hamiltonien de structure hyperfine	189
III.7.4. Structure hyperfine du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène, règles de sélection	191
III.7.5. Structure hyperfine du niveau fondamental du positronium et du muonium	195
III.7.6. Structure hyperfine du premier niveau excité	198
III.7.7. Effet Zeeman de structure hyperfine de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène en champ faible	203

Table des matières	15
III.7.8. Effet Zeeman de structure hyperfine de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène en champ fort	206
III.7.9. Faits expérimentaux sur la structure hyperfine de la raie jaune du sodium	209
III.8. Exercices	210
III.8.1. Diagramme de Grotrian et structure fine de la raie H_α de l'atome d'hydrogène	210
III.8.2. Structure fine de la raie de résonance de l'atome d'hydrogène	211
III.8.3. Valeurs moyennes de l'Hamiltonien de structure fine pour le niveau excité $n = 3$ de l'atome d'hydrogène	212
III.8.4. Expressions générales des corrections relativistes de l'énergie des systèmes hydrogénoïdes	212
III.8.5. Durée de vie des états excités, intensité de l'émission spontanée	213
III.8.6. Effet Zeeman de structure hyperfine du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène en champ intermédiaire	215
III.9. Solutions des exercices	216
 Deuxième partie : Systèmes héliumoïdes	 245
 Chapitre IV. Énergie de l'état fondamental et des états de simple excitation des systèmes héliumoïdes	 245
 IV.1. Symétrisation des fonctions d'onde	 246
IV.1.1. Principe d'indiscernabilité	246
IV.1.2. Opérateur d'échange, symétriseur et antisymétriseur	247
IV.1.3. Postulat de symétrisation, règles de symétrisation	250
IV.1.4. Principe d'exclusion de Pauli	251
IV.1.5. Fonctions d'onde des états singulet et triplet	252
IV.1.6. Trou de Fermi, déterminant de Slater	256
 IV.2. Notations spectroscopiques, couplages	 258
IV.2.1. Couplage LS ou couplage de Russel-Saunders	258
IV.2.2. Coupage jj	259
IV.2.3. Termes spectraux, opérateur parité	260
IV.2.4. Configuration fondamentale et premières configurations excitées	263
IV.2.5. Échec d'interprétation du modèle des particules indépendantes	264

IV.3 Théorie des perturbations stationnaires	267
IV.3.1. Position du problème	267
IV.3.2. Correction de l'énergie à l'approximation d'ordre 1	268
IV.3.3. Énergies de l'état fondamental des systèmes héliumoïdes	269
IV.4. Théorie des orbitales atomiques de Slater	272
IV.4.1. Effet d'écran, orbitale atomique	272
IV.4.2. Solution de l'équation de Schrödinger	273
IV.4.3. Règles empiriques de Slater	274
IV.4.4. Énergies de l'état fondamental des systèmes héliumoïdes	278
IV.5. Théorie de la constante d'écran par unité de charge nucléaire	281
IV.5.1. Méthode variationnelle de Ritz	281
IV.5.2. Modèle d'interaction à deux corps des systèmes héliumoïdes	283
IV.5.3. Introduction de la constante d'écran par unité de charge nucléaire	284
IV.5.4. Procédure variationnelle de détermination de la constante d'écran par unité de charge nucléaire	290
IV.5.5. Procédure semi-empirique de détermination de la constante d'écran par unité de charge nucléaire	293
IV.5.6. Calcul variationnel des énergies de l'état fondamental des systèmes héliumoïdes	295
IV.5.7. Calcul semi-empirique des énergies de l'état fondamental des systèmes héliumoïdes	297
IV.6. Méthode variationnelle de Hylleraas	302
IV.6.1. Expression de la fonction d'onde corrélée	302
IV.6.2. Expressions des éléments matriciels	303
IV.6.3. Énergie de l'état fondamental de l'atome d'hélium, théorème de Hylleraas et d'Undheim	306
IV.7. Énergie des états de simple excitation ($1snl$) $^{2S+1}L^{\pi}$	307
IV.7.1. Faits expérimentaux sur l'énergie de la configuration $1s2s$ de l'atome d'hélium	307
IV.7.2. Effet de l'intégrale d'échange sur la configuration $1s2s$, orthohélium et parahélium	308
IV.7.3. Structure fine du terme $^3P^0$ de l'atome d'hélium, multiplet	316
IV.7.4. Énergies des états excités ($1sns$) $^{1,3}S$ de l'atome d'hélium	319

Table des matières	17
IV.7.5. Énergie des états excités ($1snp$) $^{1,3}P^o$ de l'atome d'hélium	325
IV.7.6. Énergie des états excités ($1sns$) $^{1,3}S$ des ions héliumoïdes	327
IV.7.7. Énergie des états excités ($1snp$) $^{1,3}P^o$ des ions héliumoïdes	330
IV.8. Raies X les plus intenses dans les systèmes héliumoïdes	334
IV.8.1. Les trois principales raies X des systèmes héliumoïdes	334
IV.8.2. Série spectrale des raies de transition $1^1S - n^1P^o$	335
IV.8.3. Raies d'intercombinaison $1^1S_0 - 1s2p^3P_{2,1}$ et interdite $1^1S_0 - 1s2s^3S_1$	342
IV.9. Exercices	345
IV.9.1. Correction de l'énergie de l'état fondamental des systèmes héliumoïdes à l'approximation d'ordre 1	345
IV.9.2. Série spectrale de l'atome d'hélium He I et des ions héliumoïdes Li II et Be III relative à la transition $1s^2^1S_0 - 1snp^3P_2$	346
IV.9.3. Longueurs d'onde des raies des ions héliumoïdes Ne IX, Na X, Mg XI et Al XII relatives aux transitions $1s^2^1S_0 - 1snp^{1,3}P_1$	347
IV.10. Solutions des exercices	349
Chapitre V. Autoionisation et photoionisation	357
V.1. Faits expérimentaux sur l'autoionisation	358
V.1.1. Phénomène d'autoionisation, états autoionisants	358
V.1.2. Excitation par impact photonique	358
V.1.3. Excitation par impact électronique	359
V.1.4. Excitation par impact ionique	360
V.1.5. Illustration de l'autoionisation dans le cas de l'hélium	361
V.2. Énergie des états symétriques doublement excités	364
V.2.1. Énergie des états doublement excités $(ns)^2^1S$ de l'atome d'hélium et des ions héliumoïdes	366
V.2.2. Énergie des états doublement excités $(np)^2^1D$ de l'atome d'hélium et des ions héliumoïdes	368
V.3. Énergie des états dissymétriques doublement excités	370
V.3.1. Énergies des états singulets doublement excités $(2sns)^1S$ des systèmes héliumoïdes	370
V.3.2. Énergies des états singulets doublement excités $(2pnp)^1D$ et $(2snd)^1D$ de l'atome d'hélium et des ions héliumoïdes	372

V.3.3. Énergies des états doublement excités $(2snp) \ ^1P$ et $(3snp) \ ^1P$ de l'atome d'hélium et des ions héliumoïdes	374
V.4. Supermultiplets	378
V.4.1. Séries de Rydberg	378
V.4.2. Faits expérimentaux sur les supermultiplets, notations	379
V.4.3. Signification physique des nouveaux nombres quantiques de corrélation (K, T, A)	380
V.4.4. Énergie des séries de Rydberg $^1P^\circ$ convergeant vers le seuil d'excitation $N = 2$	382
V.5. Phénomène de photoionisation	386
V.5.1. Photoionisation directe, photoionisation résonante	387
V.5.2. Photoionisation multiple	390
V.5.3. Méthodes expérimentales et théoriques de photoionisation	390
V.5.4. Section efficace de photoionisation	392
V.5.5. Notion de défaut quantique	394
V.5.6. Formule standard du développement du défaut quantique.....	395
V.6. Exercices	397
V.6.1. Énergie totale des séries de Rydberg ${}_5(3,1)_n^+ \ ^1P^\circ$ et ${}_6(4,1)_n^+ \ ^1P^\circ$ de l'atome d'hélium	397
V.6.2. Énergie d'excitation et largeurs naturelles des états autoionisants ${}_5(3,1)_n^+ \ ^1P^\circ$ de l'atome d'hélium	398
V.6.3. Interprétation quantitative des propriétés du nombre quantique de corrélation angulaire K	400
V.7. Solutions des exercices	402
Annexes	411
A.1. Condition de quantification de Planck de l'oscillateur harmonique linéaire	411
A.1.1. Trajectoire de l'oscillateur linéaire de Planck	411
A.1.2. Condition de quantification de Planck	412
A.2. Interprétation des termes de l'Hamiltonien de structure fine	414
A.2.1. Origines physiques	414
A.2.2. Ordres de grandeur	418

A.3. Effet de volume sur les niveaux d'énergie des systèmes hydrogénoïdes	422
A.3.1. Expression de l'énergie potentielle à l'intérieur du noyau	422
A.3.2. Expression de la perturbation due à l'effet de volume	425
A.3.3. Expression de la correction de l'énergie totale au premier ordre d'approximation	426
A.3.4. Ordre de grandeur de l'effet de volume sur le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène	428
A.3.5. Ordre de grandeur de l'effet de volume sur le niveau fondamental des ions hydrogénoïdes	429
A.4. Théorie des perturbations stationnaires	430
A.4.1. Développement de l'Hamiltonien perturbé	430
A.4.2. Résolution approchée de l'équation de Schrödinger	431
A.4.3. Correction de l'énergie et du vecteur d'état au premier ordre d'approximation	433
A.4.4. Correction de l'énergie et du vecteur d'état au deuxième ordre d'approximation	437
A.5. Calcul détaillé de la constante d'écran par unité de charge nucléaire $\beta(1s^2; ^1S; Z)$	440
A.5.1. Équation différentielle en coordonnées elliptiques	440
A.5.2. Intégration de l'équation différentielle	442
A.6. Formalisme de la méthode de la constante d'écran par unité de charge nucléaire	445
A.6.1. Énergies de résonance et largeurs naturelles	445
A.6.2. Principe d'analyse CEUCN des énergies de résonance	447
A.6.3. Application 1 : photoionisation de l'ion Cl^+	448
A.6.4. Application 2 : photoionisation de l'ion Zn^+	450
A.6.5. Application 3 : photoionisation de l'ion Rb^{2+}	451
A.7. Formalisme de la théorie modifiée des orbitales atomiques	453
A.7.1. Principe de base de la modification	453
A.7.2. Expression de l'énergie des états doublement excités des systèmes héliumoïdes	454
A.7.3. Expression de l'énergie des supermultiplets ${}_2(0,1,+)_n {}^1P^\circ$ des systèmes héliumoïdes	457

A.7.4. Application à la photoionisation résonante des systèmes atomiques à plusieurs électrons	459
A.7.5. Application à la photoionisation des ions bérylliumoïdes	460
A.7.6. Application à la photoionisation de l'atome de néon Ne	462
A.8. Principaux d'interaction rayonnement optique-matière, coefficients d'Einstein	465
A.8.1. Absorption et émission stimulées	466
A.8.2. Émission spontanée	467
A.8.3. Théorie d'Einstein des processus d'absorption et d'émission	468
8.3.1. Coefficients d'Einstein	468
8.3.2. Populations N_1 et N_2 d'un système quantique à deux niveaux	469
8.3.3. Relation entre les coefficients B_{12} et B_{21}	470
8.3.4. Relation vérifiée par le coefficient A_{21}	472
A.9. Énergie des systèmes lithumoïdes	473
A.9.1. Modèle d'interaction système héliumoïde-électron satellite	473
A.9.2. Constantes d'écran par unité de charge nucléaire relatives à l'état fondamental	474
A.9.3. Expression de l'énergie de l'état fondamental	477
A.9.4. Exercice d'application 1 : Énergies des états doublement excités $1s2snl\ ^2L$ des systèmes lithumoïdes	484
A.9.5. Exercice d'application 2 : énergie des états doublement excités $1s^2ns\ ^2S$ des systèmes lithumoïdes	487
A.9.6. Solutions des exercices d'application	488
A.9.7. Énergies des états de simple excitation $1s^2np\ ^2P^0$ des systèmes lithumoïdes	493
A.9.8. Énergies des états de simple excitation $1s^2nd\ ^2D^e$ et $1s^2nf\ ^2F^0$ des systèmes lithumoïdes	498
Bibliographie	503
Index	515