

VI      APPLICATION A LA STRUCTURE FINE ET HYPERFINE  
DES SPECTRES ATOMIQUES

---

1.      Atomes hydrogénoïdes

Dans ce chapitre, nous allons appliquer les méthodes développées dans les chapitres précédents à l'étude de la structure fine et hyperfine des spectres des atomes à plusieurs électrons. Avant d'aborder cette étude, rappelons quelques propriétés des atomes hydrogénoïdes.

La caractéristique essentielle des spectres atomiques est le groupement des niveaux en couches d'énergie. On rend compte de cette structure en couches par la prépondérance de l'interaction coulombienne attractive entre les électrons et le noyau supposé ponctuel. Pour les atomes hydrogénoïdes (voir chap. I § 6), le hamiltonien est donné en première approximation par

$$H = T - \frac{Ze^2}{r} . \quad (1.1)$$

Ses niveaux d'énergie sont caractérisés par une valeur donnée du nombre quantique principal  $N$ , à laquelle correspondent en général plusieurs valeurs des nombres quantiques  $n$  (nombre de noeuds radiaux),  $\ell$  (moment cinétique orbital) et  $m$  (projection du moment cinétique orbital sur l'axe de quantification).

Expérimentalement, on observe une levée de dégénérescence des niveaux caractérisés par une même valeur de  $N$ , mais cette levée de dégénérescence est très faible vis-à-vis de la distance entre les niveaux appartenant à deux couches voisines (c'est-à-dire deux valeurs voisines de  $N$ ). La levée de dégénérescence se fait de telle manière que chaque niveau à  $\ell$  donné se sépare en deux niveaux caractérisés par une valeur donnée du moment cinétique total  $j$ ,  $j = \ell - \frac{1}{2}$  et  $j = \ell + \frac{1}{2}$  (sauf pour  $\ell = 0$  pour lequel on a seulement  $j = \frac{1}{2}$ ) :

c'est la structure fine des niveaux du spectre. On ne peut rendre compte de cette structure fine que par la résolution de l'équation de Dirac qui assure le traitement relativiste correct du problème. La théorie de Dirac prévoit que le rapport de la distance entre les niveaux les plus éloignés d'une même couche et de la distance entre deux couches voisines est de l'ordre de  $Z^2 \alpha^2$ , où  $\alpha$  est la constante de structure fine,  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137}$ . A l'ordre le plus bas en  $v^2/c^2$ , la structure fine est due à la présence dans le hamiltonien de Dirac du terme d'interaction spin-orbite

$$H_{so} = \xi(r) \bar{l} \cdot \bar{s} \quad , \quad (1.2)$$

où

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( -\frac{Ze^2}{r} \right) = \frac{Ze^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r^3} \quad . \quad (1.3)$$

Quand on passe aux atomes à plusieurs électrons, la première étape consiste en la résolution de l'approximation non relativiste, correspondant à la généralisation du hamiltonien (1.1) pour plusieurs particules. Contrairement au cas des atomes hydrogénoïdes, il n'est plus possible de trouver une solution exacte du problème et il a donc fallu développer des méthodes d'approximation. Dans le paragraphe suivant, nous exposons le principe de l'approximation des particules indépendantes, qui joue un rôle fondamental dans la théorie des atomes à plusieurs électrons.

## 2. Atomes complexes : approximation des particules indépendantes

A l'approximation non relativiste (en négligeant donc les termes d'interaction spin-orbite), le hamiltonien d'un atome de  $Z$  électrons dans le champ du noyau supposé ponctuel s'écrit sous la forme

$$H = \sum_{i=1}^Z \left( T^{(i)} - \frac{Ze^2}{r^{(i)}} \right) + \sum_{i < j=2}^Z \frac{e^2}{|\bar{r}^{(i)} - \bar{r}^{(j)}|} \quad . \quad (2.1)$$

L'approximation des particules indépendantes consiste à séparer  $H$  en un hamiltonien à particules indépendantes

$$H_0 = \sum_{i=1}^Z h_0(i) = \sum_{i=1}^Z [T(i) + \bar{V}(i)] \quad (2.2)$$

et une interaction résiduelle  $W$ , que l'on néglige à l'ordre le plus bas du calcul :

$$H = H_0 + W. \quad (2.3)$$

L'approximation la plus simple, qui consiste à prendre pour le potentiel moyen  $\bar{V}$  l'interaction coulombienne noyau-électron, est insatisfaisante. Pour obtenir une approximation de départ raisonnable, il faut introduire dans  $\bar{V}$  en plus de l'attraction du noyau, l'effet moyen dû à la répulsion des autres électrons. Ce dernier effet dépend évidemment de l'état dynamique des autres électrons; le même potentiel  $\bar{V}$  ne saurait donc rendre compte, même approximativement, de la totalité du spectre de l'atome. Cependant, si on se limite à la recherche de l'état fondamental et des premiers états excités, on peut se fixer  $\bar{V}$  une fois pour toutes. L'approximation est d'autant meilleure que ce potentiel a été judicieusement choisi.

Il est facile de deviner la forme semi-quantitative du potentiel moyen  $\bar{V}$ . En gros, l'effet des électrons est de faire écran au champ coulombien pur du noyau et cet effet est d'autant plus sensible que l'on s'éloigne du noyau. Pour un électron au voisinage immédiat du noyau, c'est-à-dire à une distance  $r'$  proche de zéro, les autres électrons ont une probabilité de présence aux distances  $r > r'$  voisine de 1 et le champ dans lequel baigne l'électron est donc très semblable au champ coulombien pur du noyau. Par contre, lorsque l'électron se trouve à une grande distance  $r''$  du noyau, les autres électrons ont une probabilité de présence aux distances  $r < r''$  voisine de 1 et le champ dans lequel baigne l'électron est donc très semblable à celui d'une charge  $e$ , différence entre la charge  $+Ze$  du noyau et la charge  $-(Z-1)e$  des  $Z-1$  électrons intérieurs. Par conséquent  $\bar{V}(r)$  se comporte comme  $-\frac{Ze^2}{r}$  au voisinage de l'origine, dévie de plus en plus de cette forme coulombienne pure au fur et à mesure que  $r$  augmente et se comporte comme  $-\frac{e^2}{r}$  dans la zone asymptotique.

La détermination quantitative de  $\bar{V}(r)$  peut se faire par la méthode de Hartree-Fock ou méthode du champ self-consistant. La méthode de Hartree-Fock est basée sur l'utilisation de la méthode variationnelle. Dans celle-ci, on choisit pour décrire l'état fondamental du système une fonction d'essai  $\Psi$  dépendant d'un certain nombre de paramètres. La valeur moyenne du hamiltonien du système dans l'état représenté par  $\Psi$  constitue une borne supérieure de l'énergie exacte de l'état fondamental. On obtient la meilleure fonction d'onde du type considéré en minimisant la valeur moyenne du hamiltonien par rapport aux paramètres. Ceci revient à annuler la variation première de la valeur moyenne de H,

$$\delta \int \Psi^* H \Psi d\tau = 0, \quad (2.4)$$

pourvu que la condition de normalisation

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (2.5)$$

soit satisfaite.

Le succès de la méthode variationnelle dépend du choix de la fonction d'essai. Dans la méthode de Hartree-Fock, on prend pour  $\Psi$  une fonction d'onde de particules indépendantes. Les fonctions propres d'un hamiltonien à particules indépendantes du type de  $H_0$  (encore indéterminé) s'obtiennent en formant le produit de fonctions propres des hamiltoniens individuels  $h_0(i)$  et en antisymétrisant ce produit par rapport aux permutations des particules pour tenir compte du principe de Pauli. Dans une première version simplifiée de la méthode de Hartree-Fock, connue sous le nom de méthode de Hartree, on néglige l'antisymétrisation de la fonction d'onde et on travaille avec une fonction d'essai se présentant sous forme d'un simple produit,

$$\Psi(\bar{r}^{(1)}, \bar{r}^{(2)}, \dots, \bar{r}^{(Z)}) = \varphi_1(\bar{r}^{(1)}) \varphi_2(\bar{r}^{(2)}) \dots \varphi_Z(\bar{r}^{(Z)}). \quad (2.6)$$

Nous allons d'abord examiner cette méthode, puis nous étudierons les effets dus à l'antisymétrisation.

Déterminons la meilleure fonction d'onde qui puisse s'écrire sous la forme factorisée (2.6). Ceci revient à effectuer, dans le

principe variationnel (2.4), la variation par rapport aux fonctions d'onde individuelles  $\varphi_i(\bar{r}^{(i)})$  elles-mêmes. Nous avons d'abord à calculer la valeur moyenne par rapport à la fonction d'onde (2.6) d'un hamiltonien du type

$$H = \sum_{i=1}^Z [T(i) + V(i)] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^Z V(i,j), \quad (2.7)$$

dans lequel  $V(i,j) = V(j,i)$ . (2.8)

Dans le problème qui nous intéresse

$$V(i) = - \frac{Ze^2}{r^{(i)}} \quad (2.9)$$

et

$$V(i,j) = \frac{e^2}{|\bar{r}^{(i)} - \bar{r}^{(j)}|} \quad (2.10)$$

Comme les opérateurs  $T(i)$  et  $V(i)$  n'agissent que sur les coordonnées du  $i^e$  électron et l'opérateur  $V(i,j)$  sur celles des  $i^e$  et  $j^e$  électrons, on obtient

$$\begin{aligned} & \int \Psi^* H \Psi \, d\bar{r}^{(1)} \dots d\bar{r}^{(Z)} \\ &= \sum_i \int \varphi_i^*(\bar{r}^{(i)}) [T(i) + V(i)] \varphi_i(\bar{r}^{(i)}) \, d\bar{r}^{(i)} \\ & \quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^Z \int \varphi_i^*(\bar{r}^{(i)}) \varphi_j^*(\bar{r}^{(j)}) V(i,j) \varphi_i(\bar{r}^{(i)}) \varphi_j(\bar{r}^{(j)}) \, d\bar{r}^{(i)} d\bar{r}^{(j)}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

les fonctions  $\varphi_i(\bar{r}^{(i)})$  étant normées. L'égalité (2.4), soumise à la condition supplémentaire (2.5), se transforme en l'expression

$$\begin{aligned} & \sum_i \int \delta \varphi_i^*(\bar{r}^{(i)}) \left\{ T(i) + V(i) + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\bar{r}^{(j)}) V(i,j) \varphi_j(\bar{r}^{(j)}) \, d\bar{r}^{(j)} \right\} \\ & \varphi_i(\bar{r}^{(i)}) \, d\bar{r}^{(i)} + \text{complexe conjugué} = 0, \end{aligned} \quad (2.12)$$

dans laquelle les variations  $\delta\varphi_i^*$  satisfont les conditions

$$\int \delta\varphi_i^*(\bar{r}^{(i)}) \varphi_i(\bar{r}^{(i)}) d\bar{r}^{(i)} = 0. \quad (2.13)$$

On tient compte des conditions supplémentaires (2.12) en introduisant des multiplicateurs de Lagrange  $\varepsilon_i$  et en remplaçant l'équation (2.12) par

$$\sum_i \int \delta\varphi_i^*(\bar{r}^{(i)}) \left\{ T^{(i)} + V^{(i)} + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\bar{r}^{(j)}) V_{(i,j)} \varphi_j(\bar{r}^{(j)}) d\bar{r}^{(j)} - \varepsilon_i \right\} \varphi_i(\bar{r}^{(i)}) d\bar{r}^{(i)} = 0. \quad (2.14)$$

Cette dernière équation doit être satisfaite quelles que soient les variations indépendantes  $\delta\varphi_i^*$ . Elle est donc équivalente au système d'équations

$$\left[ T^{(i)} + V^{(i)} + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\bar{r}^{(j)}) V_{(i,j)} \varphi_j(\bar{r}^{(j)}) d\bar{r}^{(j)} - \varepsilon_i \right] \varphi_i(\bar{r}^{(i)}) = 0$$

$$i = 1, 2, \dots, Z. \quad (2.15)$$

Les fonctions d'onde  $\varphi_i(\bar{r}^{(i)})$  sont donc fonctions propres d'un hamiltonien  $h_0(i)$  dans lequel le potentiel moyen est donné par

$$\bar{V}^{(i)} = V^{(i)} + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\bar{r}^{(j)}) V_{(i,j)} \varphi_j(\bar{r}^{(j)}) d\bar{r}^{(j)}, \quad (2.16)$$

et est donc la somme du potentiel moyen de départ (le potentiel coulombien attractif du noyau) et de l'interaction moyenne du  $i^{\text{e}}$  électron avec les autres électrons. Les énergies individuelles  $\varepsilon_i$  sont les multiplicateurs de Lagrange du problème variationnel. La difficulté réside dans le fait que le potentiel moyen (2.16) dépend lui-même des fonctions d'onde individuelles qui sont à déterminer : le système (2.15) est un système linéaire d'équations intégral-différentielles par rapport aux fonctions inconnues  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_Z$ . Pour résoudre ce système, Hartree a proposé une méthode d'approximations successives.

On choisit un ensemble de fonctions d'onde  $\varphi_1^{(0)}, \varphi_2^{(0)}, \dots, \varphi_Z^{(0)}$  comme approximation d'ordre zéro ; ce sont par exemple des fonctions d'onde hydrogénoïdes. Avec ces fonctions d'onde, on calcule l'approximation d'ordre zéro du potentiel moyen

$$\bar{V}^{(0)}(i) = V(i) + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^{(0)*}(\bar{r}^{(j)}) V(i, j) \varphi_j^{(0)}(\bar{r}^{(j)}) d\bar{r}^{(j)}, \quad (2.17)$$

qui tient compte des interactions du  $i^e$  électron avec tous les autres électrons dans des états décrits par les fonctions  $\varphi_j^{(0)}$ . On substitue cette valeur à l'expression (2.16) dans le système (2.15) et l'on obtient un système d'équations

$$\left[ T(i) + \bar{V}^{(0)}(i) - \varepsilon_i^{(0)} \right] \varphi_i^{(1)}(\bar{r}^{(i)}) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, Z, \quad (2.18)$$

dont la résolution fournit les fonctions d'onde  $\varphi_1^{(1)}, \varphi_2^{(1)}, \dots, \varphi_Z^{(1)}$  dans l'approximation d'ordre un. Avec ces nouvelles fonctions d'onde, on calcule l'approximation d'ordre un du potentiel moyen

$$\bar{V}^{(1)}(i) = V(i) + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^{(1)*}(\bar{r}^{(j)}) V(i, j) \varphi_j^{(1)}(\bar{r}^{(j)}) d\bar{r}^{(j)}, \quad (2.19)$$

qui sert à obtenir les fonctions d'onde  $\varphi_1^{(2)}, \varphi_2^{(2)}, \dots, \varphi_Z^{(2)}$  dans l'approximation d'ordre 2 :

$$\left[ T(i) + \bar{V}^{(1)}(i) - \varepsilon_i^{(1)} \right] \varphi_i^{(2)}(\bar{r}^{(i)}) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, Z. \quad (2.20)$$

On continue le processus jusqu'à ce qu'il converge, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'on obtienne une énergie potentielle

$$\bar{V}^{(n)}(i) = V(i) + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^{(n)*}(\bar{r}^{(j)}) V(i, j) \varphi_j^{(n)}(\bar{r}^{(j)}) d\bar{r}^{(j)} \quad (2.21)$$

qui, introduite dans le système d'équations

$$\left[ T(i) + \bar{V}^{(n)}(i) - \varepsilon_i^{(n)} \right] \varphi_i^{(n+1)}(\bar{r}^{(i)}) = 0, \quad (2.22)$$

conduit à un ensemble de fonctions  $\varphi_i^{(n+1)}$  qui sont presque les mêmes que celles utilisées pour calculer l'expression (2.21) .

Le champ moyen  $\bar{V}(i)$  que l'on obtient n'est pas en général un champ à symétrie sphérique :

$$\bar{V}(i) = \bar{V}(\bar{r}_i). \quad (2.23)$$

En pratique, on prend la moyenne du champ self-consistant de Hartree par rapport à toutes les directions du rayon vecteur  $\bar{r}_i$  ; l'énergie potentielle devient alors à symétrie sphérique :

$$\bar{V}_{ss}(r_i) = \int \bar{V}(\bar{r}_i) \sin\theta_i d\theta_i d\varphi_i. \quad (2.24)$$

Ceci permet de chercher une solution  $\varphi_i(\bar{r}_i^{(i)})$  sous la forme du produit d'une harmonique sphérique et d'une fonction dépendant seulement de  $r_i^{(i)}$  .

Les valeurs des  $\varepsilon_i$  dans les équations (2.15) déterminent les énergies des électrons individuels dans l'atome. L'état fondamental de l'atome correspond à la distribution des Z électrons dans les états d'énergie la plus basse, en accord avec le principe de Pauli (c'est-à-dire avec au plus deux électrons dans un état orbital donné). Les premiers états excités de l'atome sont obtenus en transférant un électron dans un des états non occupés d'énergie plus élevée. Dans cette transition, le champ self-consistant change. Cependant, comme on a mentionné plus haut, il est modifié seulement faiblement pour de petits changements dans l'état d'un seul électron (puisque  $\bar{V}$  est déterminé par l'état dynamique de tous les électrons de l'atome). Ce changement peut être négligé dans des calculs approchés.

L'énergie totale E des électrons de l'atome est déterminée par l'expression (2.11) si on y remplace les fonctions  $\varphi_i$  par les solutions du système (2.15). Cette énergie n'est pas égale à la somme des énergies  $\varepsilon_i$  des états de particule indépendante . En effet d'après (2.15) on a

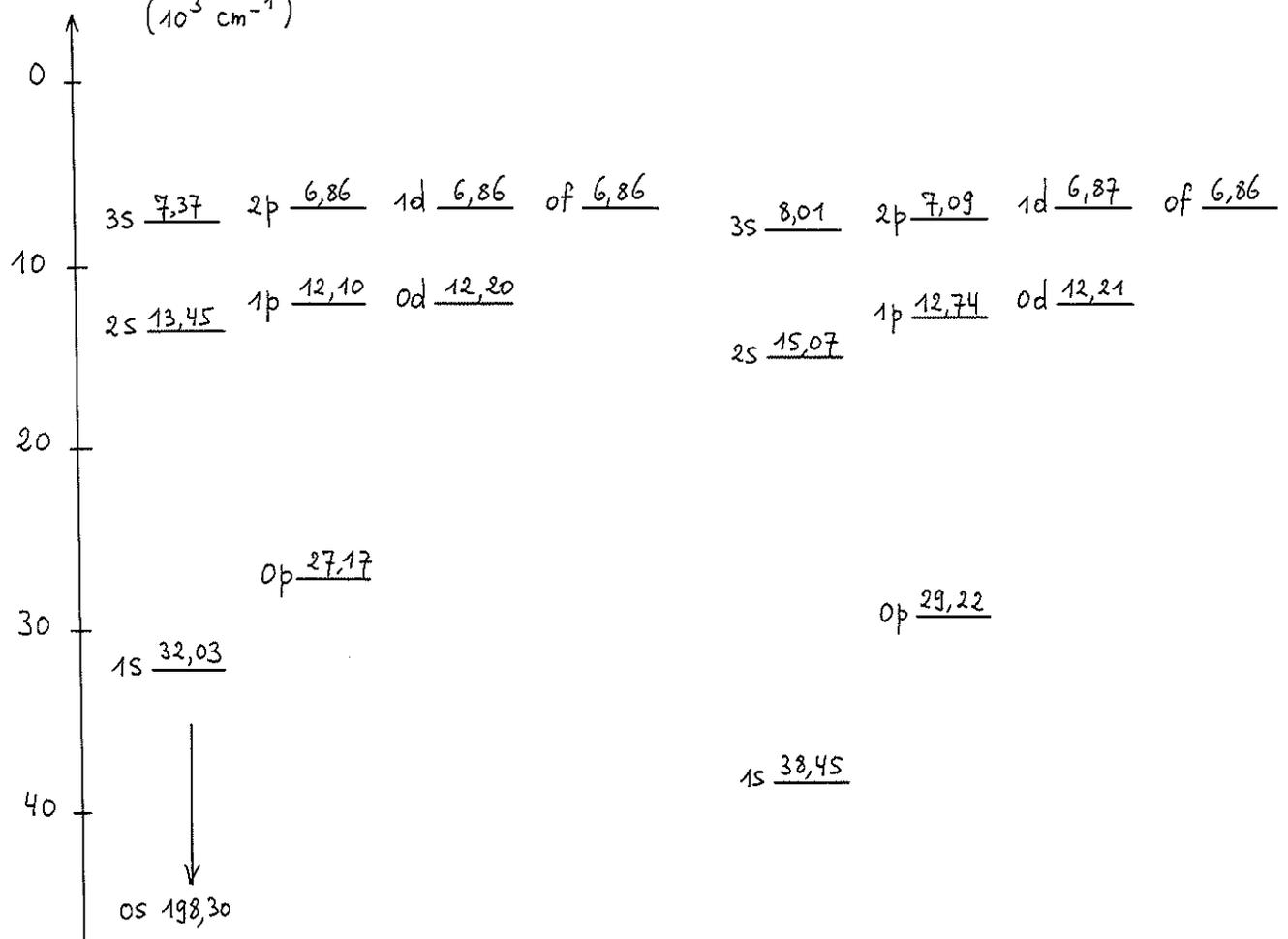
$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \int \varphi_i^* (\bar{r}_i^{(i)}) \left[ T^{(i)} + V^{(i)} \right] \varphi_i (\bar{r}_i^{(i)}) d\bar{r}_i^{(i)} \\ &+ \sum_{j \neq i} \int \varphi_i^* (\bar{r}_i^{(i)}) \varphi_j^* (\bar{r}_j^{(j)}) V_{(i,j)} \varphi_j (\bar{r}_j^{(j)}) \varphi_i (\bar{r}_i^{(i)}) d\bar{r}_i^{(i)} d\bar{r}_j^{(j)} \end{aligned} \quad (2.25)$$

Dans la somme  $\sum_{i=1}^Z \varepsilon_i$ , l'énergie d'interaction entre les électrons est comptée deux fois. Par conséquent

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \int \varphi_i^* (\bar{r}_i^{(i)}) \varphi_j^* (\bar{r}_j^{(j)}) V_{(i,j)} \varphi_j (\bar{r}_j^{(j)}) \varphi_i (\bar{r}_i^{(i)}) d\bar{r}_i^{(i)} d\bar{r}_j^{(j)}. \quad (2.26)$$

Il reste maintenant à examiner l'approximation de Hartree-Fock complète, dans laquelle on antisymétrise convenablement la fonction d'essai (2.6). Exposons la méthode dans le cas le plus simple, celui des atomes à deux électrons, par exemple l'hélium. Avec l'hypothèse d'un champ moyen à symétrie sphérique, les états du système de deux électrons sont caractérisés par une valeur donnée du moment cinétique total  $J$ , du moment cinétique orbital total  $L$  et du moment cinétique de spin total  $S$ . Nous avons donné leur forme générale dans le chapitre III § 5.1. Ils se séparent en deux classes principales : les états à  $S = 0$ , pour lesquels la fonction de spin est antisymétrique et la fonction orbitale symétrique, et les états à  $S = 1$ , pour lesquels la fonction de spin est symétrique et la fonction orbitale antisymétrique. Les premiers sont les états du parahélium, les seconds ceux de l'orthohélium. L'état fondamental de l'hélium appartient au parahélium et correspond à deux électrons dans un état  $0s$ . Les premiers états excités correspondent à l'excitation d'un des électrons vers un état  $1s$ ,  $0p$ ,  $2s$ ,  $1p$ ,  $0d$ , etc. Nous reproduisons ci-après le spectre expérimental de l'hélium.

Potentiel d'ionisation  
( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ )



Parahélium ( $S = 0$ )

Orthohélium ( $S = 1$ )

Spectre expérimental de l'hélium

Pour l'hélium, le hamiltonien (2.7) se réduit à

$$H = \sum_{i=1}^2 \left[ T(i) + V(i) \right] + V(1,2). \quad (2.27)$$

Cherchons les équations qui déterminent les états du parahélium, dans le cas où les états de particule indépendante sont différents (électrons inéquivalents), par exemple 0s et 1s. Désignons en abrégé par a et b les nombres quantiques  $n_a, l_a$  et  $n_b, l_b$  des deux orbites. Dans les états du parahélium, la fonction orbitale est symétrique et par conséquent, dans l'intégrale (2.4), il faut choisir une fonction d'essai de la forme

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(1) \right]. \quad (2.28)$$

On obtient

$$\begin{aligned} & \int \Psi^* H \Psi \, d\vec{r}^{(1)} \, d\vec{r}^{(2)} \\ &= \int \varphi_a^*(1) \left[ T(1) + V(1) \right] \varphi_a(1) \, d\vec{r}^{(1)} + \int \varphi_b^*(2) \left[ T(2) + V(2) \right] \varphi_b(2) \, d\vec{r}^{(2)} \\ &+ \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) V(1,2) \varphi_b(2) \varphi_a(1) \, d\vec{r}^{(1)} \, d\vec{r}^{(2)} \\ &+ \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) V(1,2) \varphi_b(1) \varphi_a(2) \, d\vec{r}^{(1)} \, d\vec{r}^{(2)}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

La variation de cette expression par rapport aux fonctions  $\varphi_a$  et  $\varphi_b$ , conservant la normalisation de celles-ci, conduit à l'équation variationnelle

$$\delta \left( \int \Psi^* H \Psi \, d\vec{r}^{(1)} \, d\vec{r}^{(2)} - E_a \int \varphi_a^* \varphi_a \, d\vec{r} - E_b \int \varphi_b^* \varphi_b \, d\vec{r} \right) = 0. \quad (2.30)$$

De cette manière, on obtient le système de deux équations

$$\left[ T + V + V_{bb} - E_a \right] \varphi_a + V_{ba} \varphi_b = 0, \quad (2.31a)$$

$$\left[ T + V + V_{aa} - E_b \right] \varphi_b + V_{ab} \varphi_a = 0. \quad (2.31b)$$

Dans ces équations,

$$V_{bb} = \int \varphi_b^* (2) V(1,2) \varphi_b (2) d\tau^{(2)} \quad (2.32)$$

est une intégrale qui tient compte de l'interaction coulombienne d'un électron dans l'état  $\varphi_a$  avec un électron dans l'état  $\varphi_b$  sans tenir compte de la corrélation dans le mouvement des électrons. L'intégrale  $V_{aa}$  est définie de manière analogue. L'intégrale

$$V_{ba} = \int \varphi_b^* (2) V(1,2) \varphi_a (2) d\tau^{(2)} \quad (2.33)$$

est l'intégrale d'échange qui tient compte de la corrélation dans le mouvement des électrons due à la symétrisation de la fonction d'onde orbitale.

Dans les états de l'orthohélium, la fonction orbitale est antisymétrique, de telle sorte qu'il faut choisir une fonction d'essai de la forme

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \varphi_a (1) \varphi_b (2) - \varphi_a (2) \varphi_b (1) \right]. \quad (2.34)$$

On arrive dans ce cas au système d'équations

$$\left[ T + V + V_{bb} - E_a \right] \varphi_a - V_{ba} \varphi_b = 0, \quad (2.35a)$$

$$\left[ T + V + V_{aa} - E_b \right] \varphi_b - V_{ab} \varphi_a = 0 . \quad (2.35b)$$

Le système d'équations (2.35) diffère du système (2.31) par le signe des intégrales d'échange. Si l'on ne tient pas compte de la symétrie correcte des fonctions d'onde, les intégrales d'échange dans (2.31) et (2.35) sont absentes. Dans ce cas, les deux systèmes d'équations coïncident et redonnent simplement les équations de Hartree, dans lesquelles les énergies des états du parahélium et de l'orthohélium sont les mêmes.

La résolution des systèmes (2.31) et (2.35) se fait comme précédemment par une méthode d'approximations successives. L'énergie totale  $E$  des électrons de l'atome diffère de la somme  $E_a + E_b$  des énergies de particule indépendante :

$$E = E_a + E_b - \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) V(1,2) \varphi_b(2) \varphi_a(1) d\tau^{(1)} d\tau^{(2)} \\ \mp \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) V(1,2) \varphi_b(1) \varphi_a(2) d\tau^{(1)} d\tau^{(2)} . \quad (2.36)$$

Le signe - correspond au parahélium, le signe + à l'orthohélium.

On généralise facilement la méthode de Hartree-Fock aux atomes à plus de deux électrons.

### 3. Atomes complexes : couplage spin-orbite

Dans ce paragraphe, nous allons étudier les corrections relativistes à l'approximation des particules indépendantes. A l'ordre le plus bas en  $v^2/c^2$ , elles sont dues au terme d'interaction spin-orbite

$$H_{so} = \sum_i \xi(r^{(i)}) \bar{l}_i \cdot \bar{s}_i , \quad (3.1)$$

dans lequel la fonction  $\zeta(r)$  est donnée par (1.3). A cet ordre d'approximation, le hamiltonien total de l'atome s'écrit sous la forme

$$H' = \sum_i T(i) - \sum_i \frac{Z e^2}{r^{(i)}} + \sum_{i < j=2}^Z \frac{e^2}{|r^{(i)} - r^{(j)}|} + \sum_i \zeta(r^{(i)}) \bar{l}_i \cdot \bar{s}_i. \quad (3.2)$$

Le hamiltonien (3.2) étant invariant par rotation admet comme nombres quantiques le moment cinétique total des électrons  $J$  et sa projection  $M$ . Les trois premiers termes de (3.2) possèdent de plus la propriété d'être invariants par rotation des coordonnées dans l'espace ordinaire seul. Ils conservent donc également le moment cinétique orbital total  $L$  et le moment cinétique de spin total  $S$ , de telle sorte qu'ils sont diagonaux en couplage  $l-s$ . Le dernier terme de (3.2) peut se récrire sous la forme

$$\sum_i \zeta(r^{(i)}) \bar{l}_i \cdot \bar{s}_i = \sum_i \zeta(r^{(i)}) \frac{1}{2} \left[ \bar{j}_i^2 - \bar{l}_i^2 - \bar{s}_i^2 \right]; \quad (3.3)$$

il conserve les moments cinétiques totaux  $j_i$  des divers électrons et de ce fait est diagonal en couplage  $j-j$ . Il en résulte qu'aucun des deux schémas de couplage ne diagonalise exactement le hamiltonien (3.2). Néanmoins, dans les atomes légers et moyens, une approximation est possible du fait que le terme de couplage spin-orbite est un terme de correction relativiste qui ne prend une grande importance que pour les valeurs élevées de  $Z$ . Dans ces atomes, l'effet des corrélations entre les électrons (3e terme) est prépondérant de telle sorte que les états propres de  $H'$  y sont donnés en première approximation par les états du couplage  $l-s$ . Cependant, dans les atomes lourds (à partir du plomb environ), les corrélations et le couplage spin-orbite deviennent du même ordre de grandeur de telle sorte que les états propres de  $H'$  sont intermédiaires entre ceux du couplage  $l-s$  et ceux du couplage  $j-j$ .

Dans les atomes légers et moyens, l'effet du terme de couplage spin-orbite peut être évalué au premier ordre du calcul des perturbations. Avant l'établissement de la perturbation, les niveaux carac-

térisés par une valeur commune de  $\gamma$  (nombres quantiques nécessaires pour compléter la classification), L et S et des valeurs différentes de J et M sont dégénérés. La perturbation a pour effet de lever la dégénérescence en J (non celle en M). L'énergie du niveau de moment cinétique total J est modifiée par la quantité

$$E_{so}^J = \frac{1}{A} \langle \gamma L S J M | \sum_i \zeta(r^{(i)}) \bar{l}_i \cdot \bar{s}_i | \gamma L S J M \rangle_A. \quad (3.4)$$

Calculons l'énergie de spin-orbite dans le cas d'une configuration de deux électrons dans la même orbite de nombres quantiques  $n, \ell$ . Dans ce cas,  $\gamma = (n \ell \frac{1}{2})^2$  et, en vertu de (III 5.16)

$$|\gamma L S J M \rangle_A = |\gamma L S J M \rangle, \quad (3.5)$$

à condition que  $L + S$  soit pair. Le produit des deux fonctions antisymétriques  $\langle \gamma L S J M |$  et  $|\gamma L S J M \rangle$  est une fonction symétrique, par conséquent

$$\begin{aligned} E_{so}^J &= \langle \gamma L S J M | \zeta(r^{(1)}) \bar{l}_1 \cdot \bar{s}_1 | \gamma L S J M \rangle \\ &\quad + \langle \gamma L S J M | \zeta(r^{(2)}) \bar{l}_2 \cdot \bar{s}_2 | \gamma L S J M \rangle \\ &= 2 \langle \gamma L S J M | \zeta(r^{(1)}) \bar{l}_1 \cdot \bar{s}_1 | \gamma L S J M \rangle. \end{aligned} \quad (3.6)$$

L'opérateur  $\zeta(r^{(1)}) \bar{l}_1$  est un opérateur vectoriel agissant seulement sur la partie orbitale de la fonction d'onde, tandis que l'opérateur  $\bar{s}_1$  agit seulement sur la partie de spin. L'application des relations (V 4.1), (II 5.24) et (V 6.14) donne

$$E_{so}^J = 2 \langle J M_{00} | J M \rangle \langle \gamma L S J || \zeta(r^{(1)}) \bar{l}_1 \cdot \bar{s}_1 || \gamma L S J \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \langle \gamma L S J \parallel \xi_{(2^1)} \bar{l}_1 \cdot \bar{s}_1 \parallel \gamma L S J \rangle \\
&= 2 (-1)^{L+S+J} \left[ (2L+1)(2S+1) \right]^{\frac{1}{2}} \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ S & L & 1 \end{matrix} \right\} \\
&\quad \times \langle (n\ell)^2 L \parallel \xi_{(2^1)} l_1 \parallel (n\ell)^2 L \rangle \langle \left(\frac{1}{2}\right)^2 S \parallel s_1 \parallel \left(\frac{1}{2}\right)^2 S \rangle. \quad (3.7)
\end{aligned}$$

Si l'on se limite à la dépendance de  $E_{s_0}^J$  par rapport à  $J$ , on obtient

$$E_{s_0}^J = A (-1)^{L+S+J} \left\{ \begin{matrix} L & S & J \\ S & L & 1 \end{matrix} \right\}, \quad (3.8)$$

où  $A$  est une constante. Le  $6j$  apparaissant dans la relation (3.8) se calcule aisément au moyen de la formule de Racah (III 2.3). On trouve:

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ b & a & 1 \end{matrix} \right\} = (-1)^{a+b+c+1} \frac{2 \left[ a(a+1) + b(b+1) - c(c+1) \right]}{\left[ 2a(2a+1)(2a+2) 2b(2b+1)(2b+2) \right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (3.9)$$

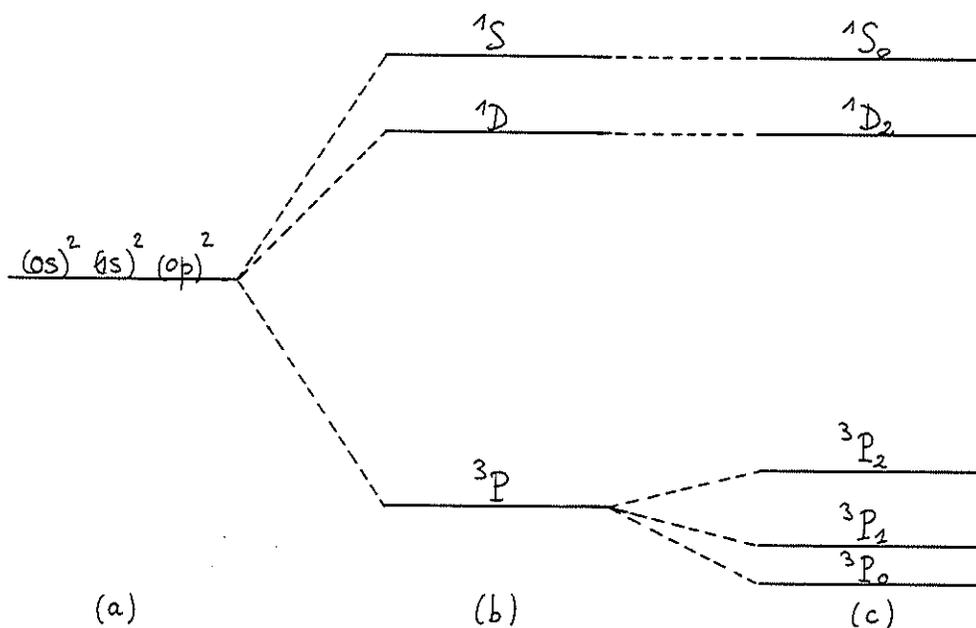
Par conséquent

$$E_{s_0}^J = B \left[ J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \right], \quad (3.10)$$

où  $B$  est une constante. On peut montrer que le résultat obtenu est valable également lorsque les deux électrons occupent des orbitales différentes et d'une manière générale pour un nombre quelconque d'électrons.

Prenons comme exemple la configuration fondamentale de l'atome de carbone  $(0s)^2 (1s)^2 (0p)^2$ . Les deux électrons dans chacune des couches  $0s$  et  $1s$  sont caractérisés par  $L = S = 0$  et ne jouent par conséquent aucun rôle dans les couplages de moments cinétiques ; le moment cinétique orbital et le spin total des électrons de l'atome sont

ceux des électrons dans la couche  $0p$ . Si l'on tient compte des corrélations entre les électrons, mais non du couplage spin-orbite, la configuration fondamentale comporte les trois niveaux  $^3P$ ,  $^1D$  et  $^1S$  représentés dans la partie b de la figure ci-dessous. Lorsque l'on introduit le couplage spin-orbite, les niveaux  $^1D$  et  $^1S$  restent inchangés, tandis que le niveau  $^3P$  se sépare en trois sous-niveaux, correspondant à  $J = 0, 1, 2$  respectivement. Expérimentalement, on trouve que la constante  $B$  est positive, ce qui donne le spectre de la partie c de la figure ci-dessous.



Niveaux de la configuration fondamentale de l'atome de carbone

- (a) sans corrélation entre les électrons et sans couplage spin-orbite
- (b) avec corrélations entre les électrons et sans couplage spin-orbite
- (c) avec corrélations entre les électrons et couplage spin-orbite.

#### 4. Structure hyperfine

Jusqu'à présent, nous avons traité le noyau comme une charge ponctuelle. En réalité, le noyau possède une structure interne, qui a une influence sur le mouvement électronique. Il en résulte des corrections à la structure fine des spectres électroniques, qui portent le nom de structure hyperfine.

Le noyau possède un moment cinétique, que nous désignerons par  $\bar{I}$ . Il s'ajoute au moment cinétique total  $\bar{J}$  des électrons pour donner le moment cinétique total  $\bar{F}$  de l'atome :

$$\bar{F} = \bar{I} + \bar{J} . \quad (4.1)$$

Les valeurs possibles de  $F$  sont données par les règles d'inégalités triangulaires

$$|I - J| \leq F \leq I + J . \quad (4.2)$$

Lorsque l'on abandonne l'hypothèse relative au caractère ponctuel du noyau, le hamiltonien de l'atome se compose de trois parties

$$H = H_N + H_e + H_i , \quad (4.3)$$

où  $H_N$  est le hamiltonien du noyau,  $H_e$  le hamiltonien des électrons dans le champ du noyau supposé ponctuel et  $H_i$  la correction au hamiltonien électronique provenant de la structure du noyau. Comme nous le verrons plus loin, les corrections conduisant à la structure hyperfine sont très faibles vis-à-vis de la structure fine. Par conséquent, le hamiltonien  $H_i$  peut être traité au moyen du calcul des perturbations du premier ordre. Dans le hamiltonien non perturbé,  $H_N + H_e$ , il y a découplage entre les mouvements nucléaires et électroniques de sorte que ses vecteurs propres sont le produit d'un vecteur propre nucléaire et d'un vecteur propre électronique :

$$H_N |\alpha I M_I\rangle = E_{\alpha I} |\alpha I M_I\rangle, \quad (4.4)$$

$$H_e |\beta J M_J\rangle = E_{\beta J} |\beta J M_J\rangle, \quad (4.5)$$

$$(H_N + H_e) |\alpha I M_I\rangle |\beta J M_J\rangle = (E_{\alpha I} + E_{\beta J}) |\alpha I M_I\rangle |\beta J M_J\rangle. \quad (4.6)$$

En effectuant le couplage de moments cinétiques (4.1), on obtient

$$(H_N + H_e) |\alpha\beta I J F M\rangle = (E_{\alpha I} + E_{\beta J}) |\alpha\beta I J F M\rangle. \quad (4.7)$$

Ici  $\alpha$  et  $\beta$  désignent les nombres quantiques nécessaires pour compléter la spécification des fonctions d'onde nucléaire et électronique respectivement. La correction d'énergie due au hamiltonien  $H_i$  est donnée par

$$\Delta E = \langle \alpha\beta I J F M | H_i | \alpha\beta I J F M \rangle. \quad (4.8)$$

La contribution la plus importante à la structure hyperfine provient du fait que le noyau, à l'exemple de l'électron, possède un moment dipolaire magnétique. Le moment magnétique de l'électron se mesure en magnétons de Bohr

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}, \quad (4.9)$$

où  $m$  est la masse de l'électron. Le moment magnétique du noyau se mesure en magnétons nucléaires

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2Mc}, \quad (4.10)$$

où  $M$  est la masse du proton. On trouve expérimentalement que le moment magnétique du noyau est donné par

$$\bar{\mu} = \mu_N g \bar{I} , \quad (4.11)$$

où  $g$  est un facteur positif ou négatif, de l'ordre de l'unité, qui varie d'un noyau à l'autre et que l'on appelle facteur gyromagnétique. Du fait de son moment magnétique, le noyau crée un champ magnétique qui interagit avec le moment magnétique orbital des électrons: cette interaction est responsable de la structure hyperfine magnétique. Comme la structure fine est due à l'interaction du moment magnétique intrinsèque de l'électron avec son moment magnétique orbital et que

$$\mu_N = \frac{\mu_B}{1836} , \quad (4.12)$$

la structure hyperfine (magnétique) est un effet environ  $10^{-5}$  fois plus petit que la structure fine.

La contribution suivante à la structure hyperfine provient de l'extension finie de la densité de charge nucléaire et plus particulièrement de l'existence, dans un certain nombre de noyaux, d'un moment quadrupolaire électrique non nul : c'est la structure hyperfine électrostatique, connue aussi sous le nom d'effet Casimir.

## 5. Structure hyperfine magnétique

Du fait de son moment magnétique  $\bar{\mu}$ , le noyau crée un champ magnétique qui interagit avec la densité de courant  $\bar{s}(\bar{r})$  des électrons. Suivant l'électrodynamique, l'énergie d'interaction magnétique vaut

$$H_i^{\text{mag}} = -\frac{1}{c} \int \bar{A}(\bar{r}) \cdot \bar{s}(\bar{r}) d\bar{r} , \quad (5.1)$$

où  $\bar{A}(\bar{r})$  est le potentiel vecteur créé par le noyau. En dehors du noyau, le potentiel  $\bar{A}(\bar{r})$  est le potentiel d'un dipole magnétique, soit

$$\bar{A}(\bar{r}) = \frac{\bar{\mu} \wedge \bar{r}}{\lambda^3} . \quad (5.2)$$

Par conséquent

$$H_i^{mag} = -\frac{1}{c} \int \frac{(\bar{\mu} \wedge \bar{r}) \cdot \bar{s}}{\lambda^3} d\bar{r} = -\frac{1}{c} \int \bar{\mu} \cdot \left( \frac{\bar{r} \wedge \bar{s}}{\lambda^3} \right) d\bar{r} . \quad (5.3)$$

Or le champ magnétique créé par la densité de courant  $\bar{s}$  ( $\bar{r}$ ) au point  $r = 0$  est donné par

$$\bar{H}_0 = \frac{1}{c} \int \frac{\bar{r} \wedge \bar{s}}{\lambda^3} d\bar{r} , \quad (5.4)$$

et l'on trouve donc que

$$H_i^{mag} = -\bar{\mu} \cdot \bar{H}_0 . \quad (5.5)$$

Notons que cette expression n'est valable que quand la partie de la distribution de courant  $\bar{s}$  qui se trouve à l'intérieur du noyau ne contribue pas de manière appréciable à  $H_i$ . C'est le cas sauf pour les électrons s. Même pour ceux-ci, on trouve que la partie de  $\bar{s}$  qui se trouve à l'intérieur du noyau n'apporte qu'une faible correction, que l'on peut négliger en première approximation. Introduisant dans (5.5) l'expression (4.11), on obtient finalement

$$H_i^{mag} = -\mu_N g \bar{I} \cdot \bar{H}_0 . \quad (5.6)$$

La correction d'énergie due au hamiltonien (5.6) est donnée par l'expression (4.8), soit

$$\Delta E^{mag} = -\mu_N g \langle \alpha \beta I J F M | \bar{I} \cdot \bar{H}_0 | \alpha \beta I J F M \rangle . \quad (5.7)$$

Le moment cinétique du noyau  $\bar{I}$  n'agit que sur la partie nucléaire de la fonction d'onde, tandis que le champ  $\bar{H}_0$  ne dépend que des coor-

données des électrons. On peut donc appliquer la formule (V 6.14) à l'élément de matrice (5.7) :

$$\Delta E^{mag} = -\mu_N g (-1)^{I+J+F} \left[ (2I+1)(2J+1) \right]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} I & J & F \\ J & I & 1 \end{Bmatrix} \\ \times \langle \alpha I || I || \alpha I \rangle \langle \beta J || H_0 || \beta J \rangle. \quad (5.8)$$

Si l'on se limite à la dépendance de  $\Delta E$  par rapport au moment cinétique total  $F$  de l'atome, on obtient

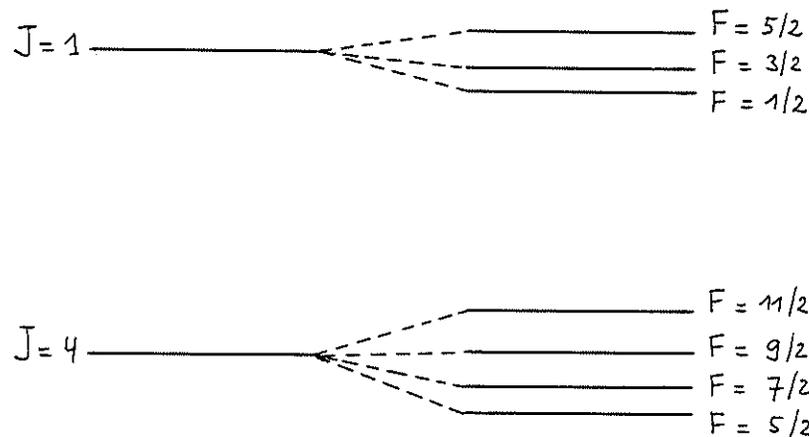
$$\Delta E^{mag} = A (-1)^{I+J+F} \begin{Bmatrix} I & J & F \\ J & I & 1 \end{Bmatrix} \quad (5.9)$$

ou

$$\Delta E^{mag} = B \left[ F(F+1) - I(I+1) - J(J+1) \right], \quad (5.10)$$

en tenant compte de la relation (3.9). Ici  $A$  et  $B$  sont des quantités indépendantes de  $F$ .

Lorsqu'on effectue des mesures spectroscopiques grossières, on voit des niveaux électroniques caractérisés chacun par une valeur donnée de  $J$ . Mais si l'on effectue des mesures plus fines, on constate qu'en réalité chaque niveau est subdivisé en sous-niveaux caractérisés chacun par une valeur donnée de  $F$  (comprise entre  $|I - J|$  et  $I + J$ ). Ces sous-niveaux sont au nombre de  $2I + 1$  ou  $2J + 1$  suivant que  $J \geq I$  ou  $J < I$ . Considérons l'exemple d'un atome dont le noyau a un moment cinétique  $I = 3/2$  et supposons que deux niveaux voisins du spectre électronique possèdent les moments cinétiques  $J = 4$  et  $J = 1$  respectivement. On observe que le niveau à  $J = 1$  se subdivise en sous-niveaux caractérisés par  $F = 1/2, 3/2$  et  $5/2$ , tandis que le niveau à  $J = 4$  se sépare en sous-niveaux caractérisés par  $F = 5/2, 7/2, 9/2$  et  $11/2$ .



Exemple de structure hyperfine magnétique

Lorsque la valeur de  $J$  est élevée, le nombre de sous-niveaux de structure hyperfine est égal à  $2I + 1$ . Il fournit donc une mesure directe et facile du moment cinétique du noyau. Une fois que celui-ci a été déterminé, le moment magnétique du noyau sera connu, en vertu de la relation (4.11), dès que l'on aura pu mesurer le facteur gyromagnétique  $g$ . Or la constante  $B$  de la relation (5.10), qui détermine l'espacement des sous-niveaux de structure hyperfine, est proportionnelle à  $g$ . L'observation de la structure hyperfine constitue donc une méthode de mesure du moment magnétique du noyau. Cette méthode est couramment utilisée dans la pratique.

## 6. Effet Casimir

La principale correction à la structure hyperfine magnétique provient du caractère non ponctuel de la densité de charge du noyau. La contribution au hamiltonien  $H_i$  provenant de l'extension finie du noyau est donnée par

$$H_i^{el} = - \sum_{i=1}^Z \sum_{j=1}^Z \frac{e^2}{|\bar{r}^{(i)} - \bar{R}^{(j)}|} + \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{r^{(i)}} \quad , \quad (6.1)$$

où  $\bar{r}^{(i)}$  ( $i = 1, \dots, Z$ ) est la coordonnée du  $i^e$  électron et  $\bar{R}^{(j)}$  celle du  $j^e$  proton du noyau.

La formule de Neumann

$$\frac{1}{|\bar{r} - \bar{R}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l(\cos \alpha), \quad (6.2)$$

avec (cf. (IV 9.9) )

$$P_l(\cos \alpha) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_m Y_{lm}^*(\omega) Y_{lm}(\Omega), \quad (6.3)$$

où  $\alpha$  est l'angle entre  $\bar{r}$  et  $\bar{R}$  et  $r_{<}$  et  $r_{>}$  sont respectivement la plus petite et la plus grande des longueurs  $r$  et  $R$ , permet de développer  $H_i^{el}$  en multipôles :

$$\begin{aligned} H_i^{el} &= -e^2 \left\{ \left( \sum_{i,j=1}^Z \frac{1}{r^{(i)}} - \sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r^{(i)}} \right) + \frac{4\pi}{3} \sum_m \sum_{i=1}^Z \frac{Y_{1m}^*(\omega^{(i)})}{(r^{(i)})^2} \sum_{j=1}^Z R^{(j)} Y_{1m}(\Omega^{(j)}) \right. \\ &\quad + \frac{4\pi}{5} \sum_m \sum_{i=1}^Z \frac{Y_{2m}^*(\omega^{(i)})}{(r^{(i)})^3} \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_{2m}(\Omega^{(j)}) + \dots \text{ pour } r^{(i)} > R^{(j)} \\ &\quad + \left( \sum_{i,j=1}^Z \frac{1}{R^{(j)}} - \sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r^{(i)}} \right) + \frac{4\pi}{3} \sum_m \sum_{i=1}^Z r^{(i)} Y_{1m}^*(\omega^{(i)}) \sum_{j=1}^Z \frac{Y_{1m}(\Omega^{(j)})}{(R^{(j)})^2} \\ &\quad \left. + \frac{4\pi}{5} \sum_m \sum_{i=1}^Z (r^{(i)})^2 Y_{2m}^*(\omega^{(i)}) \sum_{j=1}^Z \frac{Y_{2m}(\Omega^{(j)})}{(R^{(j)})^3} + \dots \right\} \text{ pour } r^{(i)} < R^{(j)}. \quad (6.4) \end{aligned}$$

Parmi les termes extérieurs ( $r^{(i)} > R^{(j)}$ ), le premier à être différent de zéro est le terme dipolaire

$$-\frac{4\pi}{3} e^2 \sum_m \sum_{i=1}^Z \frac{Y_{1m}^*(\omega^{(i)})}{(r^{(i)})^2} \sum_{j=1}^Z R^{(j)} Y_{1m}(\Omega^{(j)}). \quad (6.5)$$

Cependant, étant de parité impaire, ce terme ne donne aucune contribution à la valeur moyenne (4.8). Il en est ainsi de tous les multipôles impairs. Dès lors, le premier terme qui donne une contribution non nulle est le terme quadrupolaire

$$-\frac{4\pi}{5} e^2 \sum_m \sum_{i=1}^Z \frac{Y_{2m}^*(\omega^{(i)})}{(r^{(i)})^3} \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_{2m}(\Omega^{(j)}). \quad (6.6)$$

Il est responsable de l'effet Casimir. Sa dépendance en les variables angulaires des protons  $\Omega^{(j)}$  en fait un terme fonction du moment cinétique du noyau, c'est-à-dire un terme affectant spécifiquement la structure hyperfine. Nous allons étudier ci-dessous son effet.

Parmi les termes intérieurs ( $r^{(i)} < R^{(j)}$ ), le premier terme non nul est le terme monopolaire

$$Z e^2 \left( \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r^{(i)}} - \sum_{j=1}^Z \frac{1}{R^{(j)}} \right). \quad (6.7)$$

Comme il ne dépend pas des variables angulaires des protons, il n'affecte pas la structure hyperfine. Il provoque un déplacement d'ensemble du multiplet de structure hyperfine, déplacement qui est du même ordre de grandeur que la structure hyperfine elle-même : c'est l'effet de volume. Comme nous nous intéressons à la structure hyperfine, nous n'allons pas étudier cet effet ici.

Pour l'étude des corrections à la structure hyperfine magnétique dues à l'extension finie de la distribution de charge du noyau, on est donc amené à considérer le hamiltonien

$$H_i^{\text{el}} = -\frac{4\pi}{5} e^2 \left( \sum_{i=1}^Z \frac{Y_2(\omega^{(i)})}{(r^{(i)})^3} \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_2(\Omega^{(j)}) \right). \quad (6.8)$$

La correction d'énergie due à ce hamiltonien est donnée par l'expression (4.8), soit

$$\Delta E^{el} = -\frac{4\pi}{5} e^2 \langle \alpha \beta I J F \parallel \left( \sum_{i=1}^Z \frac{Y_2(\omega^{(i)})}{(r^{(i)})^3} \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_2(Q^{(j)}) \right) \parallel \alpha \beta I J F \rangle. \quad (6.9)$$

En vertu de la relation (V 6.14), on obtient

$$\begin{aligned} \Delta E^{el} &= -\frac{4\pi}{5} e^2 (-1)^{I+J+F} \left[ (2I+1)(2J+1) \right]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} I & J & F \\ J & I & 2 \end{Bmatrix} \\ &\times \langle \alpha I \parallel \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_2(Q^{(j)}) \parallel \alpha I \rangle \\ &\times \langle \beta J \parallel \sum_{i=1}^Z \frac{Y_2(\omega^{(i)})}{(r^{(i)})^3} \parallel \beta J \rangle. \end{aligned} \quad (6.10)$$

Le symbole  $6j$  qui apparaît dans cette expression se calcule aisément au moyen de la formule de Racah (III 2.3). On trouve :

$$\begin{Bmatrix} a & b & c \\ b & a & 2 \end{Bmatrix} = (-1)^s \cdot \frac{2 \left[ 3X(X-1) - 4a(a+1)b(b+1) \right]}{\left[ (2a-1)2a(2a+1)(2a+2)(2a+3)(2b-1)2b(2b+1)(2b+2)(2b+3) \right]^{1/2}}, \quad (6.11)$$

$$\text{où} \quad s = a + b + c, \quad (6.12)$$

$$X = a(a+1) + b(b+1) - c(c+1). \quad (6.13)$$

En posant

$$K = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1), \quad (6.14)$$

la formule (6.10) se transforme en

$$\Delta E^{el} = A \left[ 3 K(K+1) - 4 I(I+1) J(J+1) \right] \langle \alpha I \parallel \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_2(\Omega^{(j)}) \parallel \alpha I \rangle$$

$$\times \langle \beta J \parallel \sum_{i=1}^Z \frac{Y_2(\omega^{(i)})}{(2^{(i)})^3} \parallel \beta J \rangle, \quad (6.15)$$

où A est une constante indépendante de F.

En vertu du théorème de Wigner-Eckart (V 4.1) correspondant à  $k = 2$ ,  $q = 0$ , l'élément de matrice réduit nucléaire est égal à

$$\langle \alpha I \parallel \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_2(\Omega^{(j)}) \parallel \alpha I \rangle$$

$$= \frac{\langle \alpha II \mid \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_2(\Omega^{(j)}) \mid \alpha II \rangle}{\langle II 2_0 \mid II \rangle} \quad (6.16)$$

Le coefficient de Clebsch-Gordan qui apparaît au dénominateur de la relation (6.16) vaut en vertu de (II 5.20)

$$\langle II 2_0 \mid II \rangle = \left[ \frac{2I(2I-1)}{(2I+2)(2I+3)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.17)$$

et la fonction  $Y_{2_0}(\Omega^{(j)})$  est égale en vertu de (I 3.47) à

$$Y_{2_0}(\Omega^{(j)}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} (3 \cos^2 \Theta^{(j)} - 1). \quad (6.18)$$

Par conséquent

$$\langle \alpha I \parallel \sum_{j=1}^Z (R^{(j)})^2 Y_2(\Omega^{(j)}) \parallel \alpha I \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left[ \frac{(2I+2)(2I+3)}{2I(2I-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle \alpha II \mid \sum_{j=1}^Z [3 (Z^{(j)})^2 - (R^{(j)})^2] \mid \alpha II \rangle. \quad (6.19)$$

L'élément de matrice du membre de droite porte le nom de moment quadrupolaire électrique du noyau

$$Q = \langle \alpha II | \sum_{j=1}^Z [ 3 (Z^{(j)})^2 - (R^{(j)})^2 ] | \alpha II \rangle \quad (6.20)$$

et se mesure en barns ( $= 10^{-24} \text{ cm}^2$ ). On trouve donc finalement que

$$\Delta E^{el} = B Q [ 3 K(K+1) - 4 I(I+1) J(J+1) ] \langle \beta J | \sum_{i=1}^Z \frac{V_2(\omega^{(i)})}{(2^{(i)})^3} | \beta J \rangle, \quad (6.21)$$

où B est une constante indépendante de F.

La première caractéristique importante de la correction d'énergie (6.21) est qu'elle modifie l'espacement entre les sous-niveaux de structure hyperfine, dû à l'interaction magnétique. La dépendance par rapport au moment cinétique total F de l'atome est entièrement contenue dans le terme entre crochets.

La seconde caractéristique importante de la correction d'énergie (6.21) est qu'elle est proportionnelle au moment quadrupolaire électrique du noyau. Examinons la signification physique de cette quantité. On peut récrire la relation (6.20) sous la forme

$$Q = \langle \alpha II | \sum_{j=1}^Z [ 2 (Z^{(j)})^2 - (X^{(j)})^2 - (Y^{(j)})^2 ] | \alpha II \rangle. \quad (6.22)$$

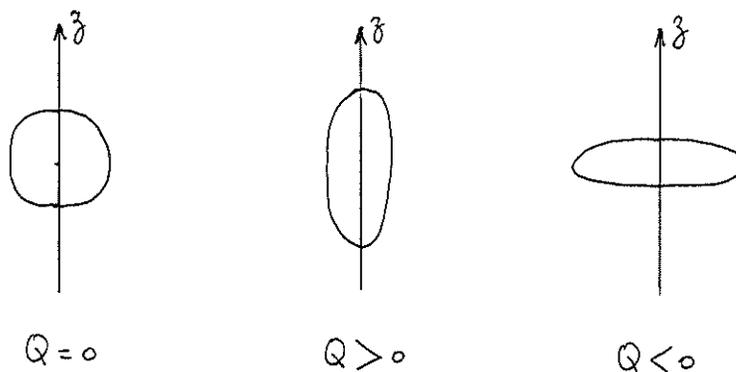
Lorsque la distribution de charge du noyau est à symétrie sphérique, on a

$$\begin{aligned} \langle \alpha II | \sum_{j=1}^Z (X^{(j)})^2 | \alpha II \rangle &= \langle \alpha II | \sum_{j=1}^Z (Y^{(j)})^2 | \alpha II \rangle \\ &= \langle \alpha II | \sum_{j=1}^Z (Z^{(j)})^2 | \alpha II \rangle \end{aligned} \quad (6.23)$$

et le moment quadrupolaire est nul. Lorsque la distribution de charge est allongée dans le sens de l'axe z, on a

$$\langle \alpha II | \sum_{j=1}^Z (Z^{(j)})^2 | \alpha II \rangle \quad > \quad \langle \alpha II | \sum_{j=1}^Z \left\{ \begin{array}{l} (X^{(j)})^2 \\ (Y^{(j)})^2 \end{array} \right\} | \alpha II \rangle \quad (6.24)$$

et le moment quadrupolaire est positif. Inversement lorsque la distribution de charge est aplatie, le moment quadrupolaire est négatif.



Moment quadrupolaire d'une distribution de charge

Le moment quadrupolaire donne donc des renseignements précieux sur la déformation des noyaux.

L'effet Casimir n'existe que dans les atomes dont le noyau est déformé. Il a été observé pour la première fois en 1935 par Schüler et Schmidt dans le spectre hyperfin des éléments Eu et Lu et expliqué l'année suivante par Casimir. La découverte de Schüler et Schmidt a été la première indication d'une distribution de charge nucléaire non sphérique. A ce jour, on a déterminé le moment quadrupolaire d'environ 150 noyaux. Actuellement, on sait qu'il existe dans le tableau périodique trois régions dans lesquelles les noyaux sont déformés : les noyaux dont le nombre de masse A est voisin de 25, la région des terres rares ( $150 < A < 190$ ), à laquelle appartiennent Eu et Lu, et celle des noyaux très lourds ( $A > 215$ ).