

PROBLÈME DE MÉCANIQUE QUANTIQUE

La découverte du principe de Pauli

Nous nous proposons de re-suivre le cheminement de Pauli, qui l'amena à son principe, partant de données expérimentales paradoxales sur l'atome d'Hélium.

I) L'ATOME D'HÉLIUM SIMPLIFIÉ

Désignons par \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 les vecteurs position des 2 électrons de l'Hélium, rapportés à un système d'axes dont l'origine est sur le noyau (supposé fixe) de ce dernier.

Dans un premier temps, négligeons la répulsion entre les électrons ainsi que leur spin. Le hamiltonien du système des 2 électrons se réduit alors, dans une bonne approximation, à

$$H_0 = H_1 + H_2 \quad \text{avec} \quad H_i = \frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{2e^2}{r_i} \quad (i = 1, 2)$$

p_i , m_e et e étant respectivement l'opérateur impulsion, la masse et la charge des électrons.

1. Commenter la forme du potentiel par rapport à celui de l'Hydrogène.
2. On considère 2 états propres individuels $|a\rangle$ et $|b\rangle$ normés du hamiltonien hydrogénoïde H_i , associés aux énergies propres E_a et E_b .
 - a) Si un électron est dans l'état $|a\rangle$ et l'autre dans l'état $|b\rangle$, comment s'écrit l'état du système total ? Justifier en s'appuyant sur la structure de H_0 .
 - b) Construire maintenant l'état du système Hélium (noté par le ket $|-\rangle$), prenant en compte l'indiscernabilité des 2 électrons.
3. Même question qu'en I-2.b, mais dans l'hypothèse où l'état du système est symétrique. On note $|+\rangle$ l'état correspondant, et, dans la suite nous supposons que l'Hélium peut être dans les 2 états $|-\rangle$ ou $|+\rangle$ (la raison est que la symétrie globale des 2 électrons dépend aussi de la symétrie de l'état de spin qui ne sera introduit qu'en partie III).
4. Quelle est l'énergie (propre) E_0 du système quand il se trouve dans l'état $|-\rangle$? Et dans l'état $|+\rangle$? Commentaire.
5. On s'intéresse aux 2 états du système total de plus basse énergie définis par:

$$|a\rangle = |b\rangle = |1s\rangle \tag{1}$$

$$|a\rangle = |1s\rangle \quad |b\rangle = |2s\rangle \tag{2}$$

où $|1s\rangle$ et $|2s\rangle$ désignent des états hydrogénoïdes pour chaque électron. Par quoi sont caractérisés les états $|1s\rangle$ et $|2s\rangle$?

6. Exprimer les 2 fonctions d'onde $\psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2 | \pm \rangle$ (où $|\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2\rangle \equiv |\mathbf{r}_1\rangle \otimes |\mathbf{r}_2\rangle$) en fonction des $\phi_{a,b}(\mathbf{r}_i)$, et ce dans les 2 cas correspondant aux relations (1) et (2).

II) INTRODUCTION DE L'INTERACTION ÉLECTROSTATIQUE

On ajoute à H_0 l'opérateur $V \equiv e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$.

1. A quelle condition doit satisfaire V pour pouvoir appliquer la méthode des perturbations ?
2. Calculer la correction à l'énergie E_0 (dont les 2 états propres associés sont $|-\rangle$ et $|+\rangle$) au premier ordre des perturbations. Exprimer cette correction en fonction des 4 produits scalaires $\langle \pm | V | \pm \rangle$.
3. En utilisant les réponses à I-2.b et I-3, exprimer les 4 produits $\langle \pm | V | \pm \rangle$ uniquement à partir des intégrales,

$$A = \int \phi_a^*(\mathbf{r}_1) \phi_b^*(\mathbf{r}_2) \phi_b(\mathbf{r}_1) \phi_a(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 \quad B = \int |\phi_a(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_b(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2$$

où, par exemple, la fonction d'onde individuelle $\phi_b(\mathbf{r}_2) = \langle \mathbf{r}_2 | b \rangle$. Pour cela, utiliser la relation de fermeture $\int d^3r_i |\mathbf{r}_i\rangle \langle \mathbf{r}_i| = \mathbf{1}$.

4. En déduire la correction à l'énergie E_0 en terme de A et B .
5. Montrer que l'intégrale B est positive et l'interpréter physiquement.
6. Montrer qualitativement que l'intégrale A est vraisemblablement positive.
7. Représenter sur un diagramme, les niveaux d'énergie avant et après perturbation dans les 2 cas correspondant aux relations (1) et (2). On donne,

$$I_1 = \int |\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_{1s}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 = 34\text{eV}$$

$$I_2 = \int |\phi_{1s}(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_{2s}(\mathbf{r}_2)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 = 15\text{eV}$$

$$J = \int \phi_{1s}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{2s}^*(\mathbf{r}_2) \phi_{1s}(\mathbf{r}_2) \phi_{2s}(\mathbf{r}_1) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 = 0.4\text{eV}$$

III) INTRODUCTION DU SPIN DES ÉLECTRONS

Pour chacun des 2 électrons, nous devons maintenant introduire les 2 états de spin. Adoptons la notation $|\alpha\beta\rangle \equiv |\alpha\rangle \otimes |\beta\rangle$ avec $\alpha, \beta = \pm$: par exemple, $|+-\rangle$ est état propre de l'observable S_{1z} (composante selon z du spin du premier électron) avec la valeur propre $+\hbar/2$ et état propre de S_{2z} avec la valeur propre $-\hbar/2$.

1. Montrer que les états de spin total, des 2 électrons,

$$|\Sigma^+\rangle = |++\rangle \quad |\Sigma^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \quad |\Sigma^-\rangle = |--\rangle \quad |\sigma\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle - |-+\rangle)$$

sont états propres de l'opérateur d'échange de spin P_{12} défini par son action: $P_{12}|\alpha\beta\rangle = |\beta\alpha\rangle$.

2. Quelles sont les valeurs propres correspondantes ?
3. Démontrer, précisément, que les états ci-dessus sont orthogonaux.
4. Que vaut la composante selon z du spin total du système lorsque celui-ci est dans l'état $|\Sigma^+\rangle$, $|\Sigma^0\rangle$, $|\Sigma^-\rangle$ ou $|\sigma\rangle$? (le montrer)
5. En déduire la valeur du spin total pour ces 4 états.

IV) EFFET ZEEMAN ET PROBABILITÉS DE TRANSITION

Afin de définir complètement un état de l'Hélium, on associera les états orbitaux $|\pm\rangle$ (qu'on notera $|1s1s\pm\rangle$ et $|1s2s\pm\rangle$ dans les 2 cas correspondant aux relations (1) et (2), respectivement) aux états de spin total $|\Sigma^{+,0,-}\rangle$, $|\sigma\rangle$. Un état total possible est par exemple $|1s2s+, \Sigma^-\rangle \equiv |1s2s+\rangle \otimes |\Sigma^-\rangle$.

Lorsque l'Hélium est soumis à un champ magnétique \vec{B} selon z, le hamiltonien possède un nouveau terme d'énergie d'interaction Zeeman: $H_Z = H_0 + S_z \mu_e |\vec{B}|/\hbar$, où μ_e est le magnéton de Bohr et l'opérateur S_z correspond à la composante du spin total des 2 électrons.

1. Faire le schéma de variation des niveaux d'énergie dûes au champ \vec{B} pour l'atome d'Hélium dans les états de spin total $|\Sigma^+\rangle$, $|\Sigma^0\rangle$, $|\Sigma^-\rangle$ et $|\sigma\rangle$ (sans considérer la perturbation introduite en II).
2. Faire la liste des états totaux *a priori* possibles pour l'atome d'Hélium dans les 2 cas des relations (1) et (2). Tenir compte du résultat de la question I-6. Indiquer pour chacun d'eux, s'il est (anti-)symétrique par permutation des 2 électrons.
3. La probabilité de transition, par exemple, de l'état $|1s2s+, \Sigma^-\rangle$ vers $|1s1s+, \Sigma^0\rangle$, est proportionnelle à l'élément de matrice $\langle 1s1s+, \Sigma^0 | H_d | 1s2s+, \Sigma^- \rangle$, H_d ne dépendant pas du spin ¹, car ce type de transition nécessite l'intervention d'une interaction.

a) Considérons, comme exemple, l'élément de matrice $\langle 1s1s+, \Sigma^0 | H_d | 1s2s-, \sigma \rangle$. Que vaut-il ? Que peut-on en déduire quant aux transitions du genre singulet-triplet ? Même question pour les autres transitions.

b) On considère les éléments de matrice non nuls obtenus précédemment. En les exprimant sous forme d'intégrales sur \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , montrer que seules les transitions entre 2 états orbitaux, tous deux symétriques (ou bien anti-symétriques), sont possibles.

4. Expérimentalement, on observe que le niveau d'énergie de l'état fondamental est inchangé sous l'action d'un champ \vec{B} . Déduire des questions IV-1 et IV-2 quel est l'état fondamental.
5. Quelles sont les seules transitions permises pour l'Hélium ?
6. En fait, seule la transition $|1s2s+, \sigma\rangle \rightarrow |1s1s+, \sigma\rangle$ est observée expérimentalement. En déduire un principe généralisé.

¹L'indice 'd' signifie dipolaire.