

45. Defauts Quantique

Les alcalins : proche de l'atome de H
(un seul électron de valence)

Energies approx. : $E_{n\ell} = - \frac{E_I}{(n - \sigma_\ell)^2}$

$\sigma_\ell \leq 1$: "defaut quantique"

$$E_I = \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2}$$

Hamiltonien : $H = H_0 + H'$

$H_0 = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ est l'hamiltonien d'hydrogène

$H' = - \frac{\beta_p e^2}{4\pi\epsilon_0 r^p}$ est traité comme une perturbation

$p \geq 2$ est un entier, β_p : constante

1) $\begin{cases} H'(r) \text{ ne dépend pas de } \varphi, \theta \\ \vec{L}(0,0) = (L_x, L_y, L_z) \text{ ne dépend pas de } r \end{cases}$
 $\Rightarrow [H', \vec{L}] = 0 \Rightarrow [H', \underline{L}_z] = [H', \underline{L}^2] = 0$

pour les vect. d'état $|u \ell m\rangle$ et $|u \ell' m'\rangle$

$$\langle u \ell m | [H', \underline{L}^2] | u \ell' m' \rangle = 0$$

$$\begin{aligned} \langle u \ell m | (H' \underline{L}^2 - \underline{L}^2 H') | u \ell' m' \rangle &= \\ &= \langle u \ell m | H' | u \ell' m' \rangle (\hbar^2 \ell(\ell+1) - \hbar^2 \ell'(\ell'+1)) = 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \ell = \ell' \text{ ou } \langle u \ell m | H' | u \ell' m' \rangle = 0$$

$$\langle u e m | [H', L_z] | u e m \rangle = 0$$

$$\langle u e m | H L_z - L_z H | u e m \rangle = \langle u e m | H' | u e m \rangle (\hbar m - m \hbar) = 0$$

$$\Rightarrow m = m' \text{ ou } \langle u e m | H' | u e m' \rangle = 0$$

$$L_{\pm} = L_x \pm i L_y \Rightarrow [H', L_{\pm}] = 0$$

$$L_{\pm} | e m \rangle = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m \pm 1)} | e, m \pm 1 \rangle$$

$$\langle e m | L_z = (\langle e, m \pm 1 | L_{\mp} | e m \rangle)^{\dagger} = \langle e, m \pm 1 | \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m \mp 1)}$$

$$\langle u e m | [H', L_{\pm}] | u e m \rangle = 0$$

$$\langle u e m | H' | u e m \rangle \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - (m-1)m}$$

$$- \langle u e m-1 | H' | u e m-1 \rangle \hbar \sqrt{\ell(\ell+1) - m(m-1)} = 0$$

$$\Rightarrow \langle u e m | H' | u e m \rangle = \langle u e m-1 | H' | u e m-1 \rangle$$

pour
toutes m

$\Rightarrow$ l'énergie ne dépend pas de m

$$\Rightarrow \langle u e m | H | u e m' \rangle = \delta_{ee'} \delta_{mm'} H'_{ue}$$

2)

$$\Psi_{ue}(r, \theta, \varphi) = R_{ue}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (\text{pot. central})$$

$$\langle u e m | H' | u e m' \rangle = \int \Psi_{ue m}^* H' \Psi_{ue m'} dV =$$

$$= \int_0^{\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} R_{ue}^* Y_{\ell m}^* \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \right) R_{ue'} Y_{\ell m'} r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \underbrace{\int_0^{\infty} r^{2-p} R_{ue}^* R_{ue'} dr}_{\text{ne dépend pas de } m} \underbrace{\int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{\ell m}^* Y_{\ell m'} \sin \theta d\theta d\varphi}_{\text{harmon. sph.}}$$

ne dépend pas de m

harmon. sph.

Les harmoniques sphériques sont orthogonales

$$\Rightarrow \int Y_{lm}^* Y_{l'm'} d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

$$\Rightarrow \langle nlm | H' | nlm' \rangle = f_{nl}(n) \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

3) Potentiel H' , ($H' \ll H_0$)

La correction d'énergie est donnée par

$$\Delta E_{nl} = \langle nlm | H' | nlm \rangle = H'_{nl}$$

4)

$$\Delta E_{nl} = - \frac{B_p e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle nlm | \frac{1}{r^p} | nlm \rangle$$

$$\bullet p=2: \Delta E_{nl} = - \frac{B_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{(2l+1) n^3 a_0^3}$$

$$\bullet p=3: \Delta E_{nl} = - \frac{B_3 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{l(l+1)(2l+1) n^3 a_0^3}$$

$$\bullet p=4: \Delta E_{nl} = - \frac{B_4 e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{4}{(2l-1)(2l+1)(2l+3) n^3 a_0^4} \left(\frac{3}{l(l+1)} - \frac{1}{n^2} \right)$$

5) Supposons que $n \gg l$

Pas très vrai, mais ok pour atomes de Rydberg (n large)

$$\begin{aligned} E_{nl} &= - \frac{E_I}{(n-\delta_l)^2} = - \frac{E_I}{n^2 (1 - \frac{\delta_l}{n})^2} \approx - \frac{E_I}{n^2} \left(1 + \frac{2\delta_l}{n} \right) = \\ &= - \frac{E_I}{n^2} - \frac{2\delta_l E_I}{n^3} = E_0 + \Delta E \end{aligned}$$

$$E_I = \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} - \frac{\hbar^2}{2\cancel{m}a_0} \frac{\pi \cancel{m} e^2}{\hbar^2 \epsilon_0} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

$$\Rightarrow \Delta E = - \frac{\delta_e}{n^3} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

$$\bullet p=2: \quad \delta_e = \frac{2B_2}{(2e+1)a_0}$$

$$\bullet p=3: \quad \delta_e = \frac{2B_3}{e(e+1)(2e+1)a_0^2}$$

$$\bullet p=4: \quad \delta_e = \frac{12B_4}{e(e+1)(2e+1)(2e+3)a_0^3} \quad \left(\frac{1}{n^2} \text{ negligible} \right)$$

$$\text{pour } n \gg l \gg 1 \quad \delta_e \approx \frac{b_p}{e^\gamma}$$

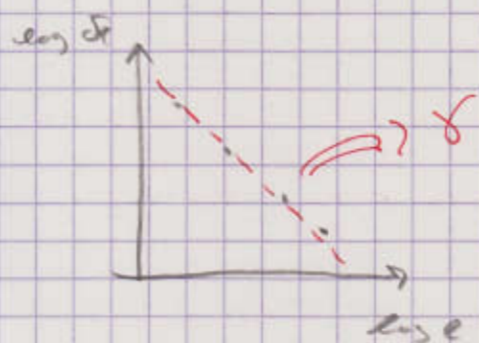
$$\bullet p=2: \quad \delta_e = \frac{B_2}{e a_0} \Rightarrow \gamma=1$$

$$\bullet p=3: \quad \delta_e = \frac{B_3}{e^3 a_0^2} \Rightarrow \gamma=3$$

$$\bullet p=5: \quad \delta_e = \frac{3B_4}{2e^5 a_0^4} \Rightarrow \gamma=5$$

$$6) \quad \log \delta_e = \log b_p - \gamma \log e$$

$\Rightarrow$ pente du courbe $\log \delta_e$ comme fon de $\log e \Rightarrow \gamma$



$$\Rightarrow \gamma \approx -5$$

$$\Rightarrow p=4$$