

UNIVERSITÉ NICE SOPHIA ANTIPOLIS

MÉCANIQUE QUANTIQUE – L3

TRAVAUX PRATIQUES

L'atome

March 3, 2016



1 Les atomes

À la fin du 19^{ème} siècle, ce qu'on savait sur les éléments était qu'ils sont constitués d'unités discrètes: les *atomes* (initialement pensés comme indivisibles). Ces atomes étaient différents pour les différents éléments. Par exemple, ils avaient différentes masses.

Les atomes étaient neutres, mais ils consistaient de charges positives et négatives équilibrées. Les charges négatives pouvaient en être extraites dans certaines circonstances, mais pas les positives. Quand des charges négatives étaient extraites, on obtenait un atome chargé, *un ion*, avec quasiment la même masse qu'un atome neutre. Il était donc raisonnable de supposer que la charge positive constituait l'essentiel de la masse atomique.

Une observation déjà faite au début du 19^{ème} siècle était que quand un élément émettait de la lumière (par exemple suite à du chauffage ou une décharge), il émettait certaines longueurs d'onde, caractéristiques de cet élément.

Dans le cas particulier de l'hydrogène, le mathématicien Janne Rydberg réalisa en 1888 que ces longueurs d'ondes respectent une formule mathématiques simple:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (1)$$

avec n et m des entiers ($n, m \geq 1$). R est une constante appelée la *constante de Rydberg*, et sa valeur a été estimée à 10^7 m^{-1} . Aujourd'hui, nous savons que la constante de Rydberg peut s'exprimer en fonction d'autres constantes naturelles,

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 h^3 c}, \quad (2)$$

et que sa valeur doit être légèrement adaptée selon la masse nucléaire.

La longueur d'onde dans l'éq. 1 apparaît donc sous forme de séries. Pour chaque valeur de n , il y a une série de longueurs d'onde pour différents m , convergeant vers une limite inférieure. Ces séries ont été nommées d'après les scientifiques qui les ont observées pour la première fois. La série avec n s'appelle la *série Lyman*, d'après Theodore Lyman; $n = 2$ correspond à la *série de Balmer*, d'après Johann Balmer; et la *série de Paschen*, d'après Friedrich Paschen, correspond à $n = 3$.

Le fait que la distribution des longueurs d'onde émise était discrète, combiné au principe de la conservation de l'énergie, ont abouti à l'hypothèse que

l'énergie interne des atomes était aussi discrète – qu'elle ne pourrait avoir que certaines valeurs distinctes. Cependant, personne ne pouvait expliquer cette propriété avec un modèle physique réaliste.

1.1 L'atome nucléaire – le modèle de Bohr

Une célèbre expérience menée par Hans Geiger, Ernest Marsden et Ernest Rutherford sur la diffusion de particules alpha par une feuille d'or très fine a confirmé cette hypothèse, et a fourni plus d'information. Cela amena Rutherford à développer en 1911 un modèle d'atome où toute la charge positive, et l'essentiel de sa masse, sont concentrées dans un petit volume (beaucoup plus petit que l'atome dans son ensemble) au centre de l'atome, le *noyau*. C'est *l'atome nucléaire*, ou le *modèle de Rutherford*. Dans celui-ci, les charges négatives, dont on sait qu'elles sont discrètes (*électrons*), sont reliées au noyau positif par attraction électrostatique, et tournent autour d'une certaine manière. La somme des énergies potentielles et cinétiques de ces électrons correspondait à *l'énergie interne* de l'atome.

Quelques années plus tard, Nils Bohr présenta son modèle atomique, qui est une extension du modèle de Rutherford, et qui est basé sur l'observation empirique des spectres atomiques, et sur l'expérience de Franck-Hertz (paragraphe 2).

Dans le *modèle de Bohr*, on suppose que: *i*) Les électrons n'ont le droit d'être que sur certaines trajectoires orbitales, pour lesquelles leur *action* est un nombre entier de \hbar . Toutes ces orbites correspondent à des énergies discrètes particulière E_n . *ii*) Les orbites électroniques autorisées sont stables. Cela signifie que les électrons constamment accélérés ne rayonnent pas, et ne perdent pas d'énergie. C'était une hypothèse audacieuses, puisque cela contredit les équations de Maxwell et les lois fondamentales de l'électrodynamiques. *iii*) Les électrons ne peuvent gagner ou perdre de l'énergie qu'en *sautant* d'une orbite à l'autre (par exemple de l'énergie E_n à E_m . Lors du saut, l'énergie est conservée par l'émission ou l'absorption de rayonnement. Ce dernier aura donc une fréquence et une longueur d'onde telles que:

$$|E_m - E_n| = h\nu = \frac{hc}{\lambda} . \quad (3)$$

Le modèle de Bohr a plein de problème et inclus des hypothèses qui ne sont pas justifiées physiquement. Néanmoins, il est basé sur l'observation, et donnera d'assez bons résultats pour les énergies et les raies d'émission

de l'hydrogène. Avec quelques modifications, il marche également pour les atomes alcalins (première colonne du tableau périodique), mais pas pour les autres atomes.

En dépit de ses faiblesses, le modèle de Bohr a apporté un des derniers et plus importants pas vers le développement d'un nouveau paradigme en physique – la *mécanique quantique*.

1.2 L'atome quantique

Quand la mécanique quantique a été découverte, il n'y avait plus besoin d'un modèle de type planétaire irréaliste pour les atomes. En mécanique quantique, l'approche est en principe toujours directe: on résout l'équation de Schrödinger avec le bon hamiltonien. Une fois cela fait, on connaît la fonction d'onde exacte, c'est-à-dire tout ce qu'on peut savoir.

Évidemment, le problème est que pour la plupart des problèmes physiques réels, on ne connaît pas de solutions analytiques à l'équation de Schrödinger. Dans les cas des atomes, c'est possible pour l'hydrogène, mais pas pour un autre élément. Néanmoins, on peut apprendre beaucoup en utilisant différentes méthodes d'approximation, pour lesquelles on utilise différents outils quantiques développés pendant le siècle dernier.

Par exemple, nous n'avons plus besoin de nous préoccuper des orbites stables de Bohr, puisqu'en mécanique quantique il n'y a pas d'équivalent des trajectoires classiques. À la place nous avons des méthodes pour calculer les valeurs moyennes des quantités physiques, telles que la position des électrons ou leur moment angulaire.

1.3 Ce TP

Ce TP est divisé en deux séances de quatre heures. À la première séance, vous réaliserez l'expérience de Franck-Hertz pour deux éléments: le mercure et le néon. Pendant la seconde séance, vous finirez ce que vous n'avez pas eu le temps de faire à la première si besoin, puis vous ferez l'expérience sur les raies Balmer de l'hydrogène. Enfin, vous rédigerez *un* compte-rendu pour le TP entier. Le CR doit être donné à la fin de la deuxième séance.

Avant les séances, il y a des questions auxquelles vous êtes censés répondre *avant*. L'avoir fait vous donnera deux points dans votre note de TP (un par séance).

Ces questions sont surlignées en orange.

Le CR doit être écrit sur papier libre.

Cependant, certaines questions auxquelles vous devez absolument répondre seront surlignées en vert.

2 Séance 1 – L’expérience de Franck et Hertz

L’expérience est basée sur une expérience classique de James Franck et Gustav Ludwig Hertz réalisée à Berlin en 1914. L’expérience a démontré que les niveaux d’énergie internes dans un atome sont quantifiés. Elle a ainsi permis de conforter le modèle de Bohr de l’atome, qui avait été présenté l’année précédente. Il s’agissait d’un élément de première importance pour la formulation de la mécanique quantique en général et pour le modèle quantique de l’atome en particulier.

L’expérience de Franck et Hertz était révolutionnaire, parce qu’elle a fourni la première preuve expérimentale directe que les énergies des atomes sont effectivement quantifiées. Ceci a été réalisé à l’aide d’électrons libres (d’énergie cinétique arbitraire) entrant en collision avec des atomes, afin d’essayer de transférer une partie de l’énergie cinétique des électrons libres aux atomes.

2.1 Collisions entre atomes et électrons

On considère un modèle très simpliste d’un atome constitué d’un électron orbitant autour d’un noyau positivement chargé, liés par l’interaction coulombienne. Un électron d’énergie cinétique initiale $E_{\text{cin},i}$ entre en collision avec l’atome, dont le centre de masse est supposé immobile (voir figure 1).

On suppose que le noyau est tellement plus massif que l’électron qu’on peut négliger son recul pendant la collision, en termes de conservation de l’énergie (on fixe la masse du noyau comme infinie). Ainsi, la conservation de l’énergie donne simplement:

$$E_{\text{cin},i} + E_{\text{orbit},i} = E_{\text{cin},f} + E_{\text{orbit},f} . \quad (4)$$

On définit ensuite une *collision élastique* comme vérifiant $E_{\text{orbit},f} = E_{\text{orbit},i}$, de sorte qu’aucune énergie n’est transférée à l’atome (l’électron lié). Inversement, une *collision inélastique* est telle que $E_{\text{orbit},f} > E_{\text{orbit},i}$. Dans ce dernier

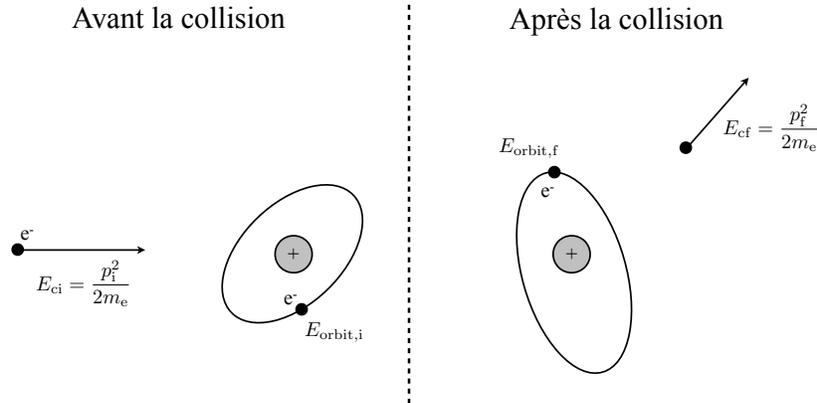


Figure 1: Une collision entre un électron (projectile) d'énergie cinétique initiale $E_{\text{cin},i}$ et un atome simpliste (cible), où un électron lié a une énergie totale $E_{\text{orbit},i}$. Après la collision, l'énergie cinétique de l'électron libre devient $E_{\text{cin},f}$ et l'énergie de l'électron lié $E_{\text{orbit},f}$.

cas, une partie (ou la totalité) de l'énergie cinétique de l'électron incident est transférée à l'atome.

Conséquence de la quantification de l'énergie atomique

On considère maintenant comment le résultat d'une collision comme celle de la figure 1 peut être affecté par le fait que la distribution d'énergies atomiques soit discrète ou continue. En particulier, on considère une expérience où l'on peut choisir l'énergie cinétique entrante du projectile électronique et étudier ensuite le résultat quand on fait varier $E_{\text{cin},i}$.

Dans le cas d'une distribution continue d'énergies possibles pour l'atome, la quantité d'énergie transférée à l'atome peut prendre n'importe quelle valeur entre zéro et $E_{\text{cin},i}$. Par exemple, il est tout à fait possible pour l'électron de céder juste une très petite quantité de son énergie, laissant l'atome seulement très légèrement excité ($E_{\text{orbit},f} \gtrsim E_{\text{orbit},i}$).

Au contraire, si le spectre d'énergie atomique est discret (quantifié), il y a un état de plus basse énergie qu'on appelle le *fondamental*. La deuxième énergie possible la plus basse est le *premier état (ou niveau) excité*. Puis il y a des états excités de plus hautes énergies. Si une mesure de l'énergie est faite, les seuls résultats possibles correspondent à n'importe lequel de ces

états (en mécanique quantique, ceux-ci correspondent aux valeurs propres du Hamiltonien qui décrit l'interaction de l'électron atomique avec le noyau).

Si l'atome cible est supposé dans son état fondamental, et si l'énergie cinétique du projectile est plus faible que la différence d'énergie avec celle du premier état excité, un transfert d'énergie de l'électron incident vers l'atome est maintenant impossible ! Sans niveau d'énergie disponible entre le fondamental et le premier état excité, l'atome ne peut que rester dans l'état fondamental. Dans ce cas, les seules collisions possibles sont *de type élastique*.

Ainsi, si l'on peut concevoir une expérience qui permette de discriminer entre collisions élastiques et inélastiques, et si l'on fait varier l'énergie $E_{\text{cin},i}$ du projectile, on est en mesure de trancher la question sur la nature continue ou discrète du spectre d'énergies des atomes. Dans ce dernier cas, on aurait un effet visible à chaque fois que $E_{\text{cin},i}$ atteint une valeur qui correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie autorisés. Dans ces cas-là, des canaux de collisions inélastiques devraient apparaître. C'est précisément ce qui est exploré dans l'expérience de Franck et Hertz.

2.2 Principes d'une expérience de Franck-Hertz

Dans une expérience de Franck-Hertz, des électrons sont émis d'une cathode et accélérés vers une anode, où ils sont collectés et mesurés comme un courant. Ceci a lieu dans un tube qui contient un gaz dilué de l'espèce d'atomes étudiée. Si la pression de vapeur du gaz est appropriée, les électrons ont une probabilité élevée d'entrer en collision avec des atomes au long de leur trajectoire de la cathode vers l'anode, tout en ayant une probabilité non moins négligeable d'atteindre l'anode. Un schéma d'un montage typique de Franck-Hertz est montré en figure 2.

Les électrons sont initialement émis par la cathode chauffée. Une grille à laquelle on applique une petite tension positive (par rapport à la cathode qui est mise à la terre), U_1 , située très près de la cathode, aide à extraire les électrons de la cathode (ceci n'est pas strictement nécessaire, mais aboutit typiquement à un signal plus important).

Une deuxième grille est mise à un potentiel plus élevé avec une tension U_2 , et ainsi les électrons sont accélérés vers l'anode. L'énergie cinétique $E_{\text{cin},i}$ d'un électron va alors croître linéairement avec la distance et au point de la deuxième grille il atteindra $e(U_2 + U_1)$ (normalement mesurée en eV).

Finalement, on met l'anode à un potentiel légèrement inférieur à celui de la grille 2, avec une tension U_3 . Ceci produit une tension dite *de retard*

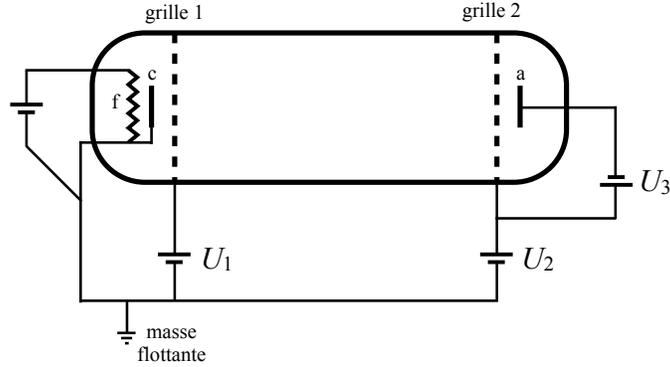


Figure 2: Un gaz dilué d'une espèce étudiée est contenu à l'intérieur d'un tube. Aux extrémités des tubes se trouvent des électrodes. La cathode (c) est indirectement chauffée par un filament (f), causant la libération d'électrons à sa surface. La grille 1 facilite l'extraction des électrodes si on lui impose une petite tension positive U_1 . L'accélération principale est réalisée en imposant à la grille 2 une tension positive plus élevée, U_2 . Les électrons qui ont assez d'énergie seront captés par l'anode (a), à laquelle on applique typiquement une petite tension de retard, U_3 .

(ou contre-tension) qui empêche des électrons trop lents d'atteindre l'anode. Ceci permet d'augmenter la sensibilité de détection des collisions inélastiques, comme nous le verrons plus loin.

Dans une expérience typique, on fait varier le potentiel d'accélération U_2 . Initialement, lorsque l'énergie cinétique du projectile est inférieure à la plus faible énergie d'excitation de la cible, les collisions inélastiques sont impossibles (dans l'hypothèse où les niveaux d'énergie atomiques sont quantifiés). Ces collisions élastiques font dévier les électrons-projectile quelque peu, mais sans réduire leur énergie cinétique. De plus, ils restent dans le même champ électrique et continuent d'être accélérés vers la grille 2 et même si leur trajectoire à travers le tube est de type billard, il est probable qu'ils atteignent finalement l'anode, où ils peuvent être détectés.

Lorsque U_2 augmente, l'accélération devient de plus en plus efficace, conduisant à un signal accru. Lorsque U_2 est suffisamment élevée pour que les projectiles électroniques acquièrent une énergie cinétique égale à l'énergie du premier niveau excité de l'atome cible, des collisions inélastiques deviennent soudainement possible (dans la terminologie de la physique des collisions, le

canal inélastique s'ouvre puisque son *seuil* est atteint).

À ce stade, quelques atomes près de la grille 2 sont excités et l'électron de projectile perd essentiellement toute son énergie cinétique. En conséquence, il n'a pas assez d'énergie pour surmonter la tension de retard appliquée à l'anode et il ne peut donc atteindre cette dernière (il est capté par la grille 2). Ainsi, il devrait y avoir un creux important dans le signal, pour cette valeur du potentiel d'accélération. L'atome excité se désexcite finalement vers son état fondamental, émettant typiquement un photon. Ceci implique qu'à la position dans le tube où de telles collisions ont lieu, il apparaît une fluorescence dont la longueur d'onde correspond à la différence entre les niveaux d'énergie atomique.

Si on augmente encore U_2 , le point où le seuil de collision inélastique est atteint se rapproche de la grille 1. Après une collision, le projectile demeure dans un champ électrique, et même s'il perd toute son énergie cinétique, il est ré-accélééré et peut encore atteindre l'anode. Ainsi, le signal doit à nouveau croître. Lorsqu'on continue d'augmenter U_2 , les électrons ré-accéléérés acquièrent à nouveau suffisamment d'énergie cinétique pour rendre une collision inélastique possible. De la sorte, le signal doit à nouveau subir une chute. Cette fois-ci, cela implique que l'électron subit *deux* collisions inélastiques lors de son périple à travers le tube, à deux endroits différents. Si l'on continue de procéder ainsi, la variation de U_2 résulte en une série de creux équidistants, avec une séparation reliée à l'énergie du premier état excité.

2.3 Préparations avant la séance

Le but principal de l'expérience de Franck-Hertz est de prouver que la distribution de l'énergie interne d'un atome est discrète.

Expliquez en quelques phrases comment les collisions électroniques peuvent être utilisées pour prouver la nature discrète des énergies atomiques.

Il sera utile de comparer les résultats expérimentaux avec les niveaux d'énergies tabulés. Vous pouvez trouver en annexe les énergies des premiers niveaux des atomes de Hg et Ne.

Utiliser ces valeurs pour dessiner un diagramme des niveaux d'énergies pour Hg et Ne, avec une échelle d'énergie donnée en eV.

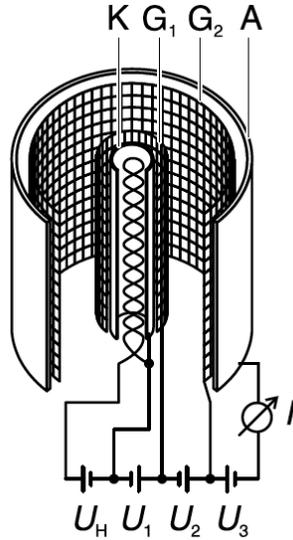


Figure 3: Le tube de Franck-Hertz pour le Hg.

2.4 L'expérience de Franck-Hertz avec le mercure

La première expérience est réalisée avec du mercure (Hg), liquide à la température ambiante. Pour avoir une pression de vapeur suffisante (une densité suffisante), le tube doit être chauffé autour de 190 °C dans un four.

Dans le tube à mercure, les électrodes et les grilles sont montées radialement (voir figure 3).

2.4.1 Contrôle expérimental

L'expérience est contrôlée par un boîtier contenant les sources de tension permettant de contrôler la température du four et l'expérience de collision atom-électrons, et un convertisseur courant-tension pour la détection. Ce boîtier est montré en figure 4.

Sur la gauche du boîtier se trouvent un afficheur et un bouton de sélection pour choisir la quantité affichée. La température de consigne peut être lue en choisissant ϑ_s . Pour la température réelle il faut afficher ϑ . La température de consigne peut être réglée par le petit potentiomètre marqué ϑ_s .

En haut à droite se trouve le contrôle de la tension U_2 , qui est la quantité que l'on balaye pendant l'expérience. On peut sélectionner un balayage manuel, une modulation rapide en dents de scie, ou une rampe linéaire lente.

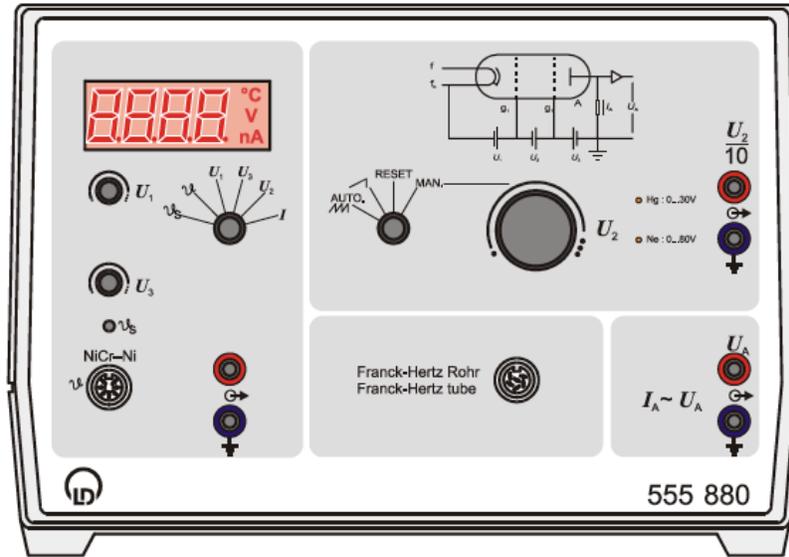


Figure 4: Boîtier de contrôle pour l'expérience de Franck-Hertz.

La tension maximale est ~ 30 V.

Les connecteurs banane en haut à droite permettent de mesurer U_2 ; cette sortie sera l'axe x lors de l'enregistrement des spectres. Notez que cette sortie divise U_2 par 10. En bas à droite se trouve la sortie du convertisseur courant-tension. C'est donc une tension proportionnelle au courant arrivant sur l'anode. Une sortie de $U_A = 1$ V correspond à un courant de l'anode de $I_A = 1$ nA.

2.4.2 Préparations initiales

- ★ Vérifiez que ϑ_S est réglée sur une valeur proche de 190 °C.
- ★ Vérifiez que ϑ est égale à, ou s'approche de, 190 °C. Vous ne pouvez pas commencer l'expérience avant que la température soit stabilisée à une valeur proche de la température de consigne.
- ★ Vérifiez que le switch U_2 est en position "RESET", et que le bouton d'ajustement manuel est tourné complètement à gauche.
- ★ Démarrez le logiciel "GraphXY" sur l'ordinateur, créez un répertoire et un nom de fichier.

- ★ Mettez l'oscilloscope en mode XY . Connectez la sortie U_2 à la voie X et U_A à Y .

2.4.3 Démarrage de l'expérience

- ★ Quand la température de consigne est atteinte, et est raisonnablement stable, vous pouvez démarrer l'expérience.
- ★ Réglez U_3 sur approximativement 2.5 V.
- ★ Réglez U_1 sur approximativement 1.5 V.
- ★ Réglez U_2 sur le mode dent de scie, et essayer d'obtenir un spectre de Franck-Hertz à l'oscilloscope.

2.4.4 Optimisation de U_1 et U_3

Un plus grand potentiel U_1 entraîne un courant d'électron émis plus grand. Un potentiel de frein U_3 plus grand entraîne des maxima et minima mieux définis, mais le courant collecté est réduit.

- ★ Si la courbe de Franck-Hertz grimpe trop vite, c'est-à-dire que la limite de saturation de l'amplificateur mesurant le courant est atteinte pour des valeurs de U_2 inférieur à 30 V, et que le haut de la courbe est coupée:
 - Réduisez U_1 jusqu'à ce que la pente de la courbe soit optimale.
- ★ Si au contraire la courbe est trop plate, c'est-à-dire le courant collecteur I_A reste très faible pour tout U_2 :
 - Augmentez U_1 jusqu'à ce que la pente de la courbe soit optimale.
 - Si la courbe reste plat même après avoir augmenté U_1 , il est possible que la température soit trop élevée. Ne changez pas sans avoir consulté un enseignant avant.
- ★ Si les maxima et minima ont un contraste insuffisant:
 - Augmentez alternativement d'abord la tension de frein U_3 and ensuite le potentiel U_1 jusqu'à obtenir une bonne courbe.

- ★ Si les minima de la courbe sont coupés en bas:
 - Réduisez alternativement d'abord la tension de frein U_3 and ensuite le potentiel U_1 jusqu'à obtenir une bonne courbe.

2.4.5 Enregistrement des données

Il est maintenant temps d'enregistrer les données sur l'ordinateur.

- ★ Déconnectez l'oscilloscope et connectez à la place l'interface d'acquisition. Les trois câbles de l'interface doivent être connectés à $\frac{1}{2}$, U_2 and U_A comme indiqué.
- ★ Mettez le control du balayage de U_2 sur RESET.
- ★ Sélectionnez la rampe, et en même temps démarrez l'acquisition.
- ★ Arrêtez l'acquisition quand le balayage est terminé.
- ★ Refaire le balayage lors de l'optimisation des paramètres U_1 et U_3 . Optimisez aussi l'échelle pour l'acquisition des données.

Sauvegarder les données dans un fichier, ainsi qu'une image du meilleur spectre. Un spectre bien présenté doit être inclu dans le CR. Notez les valeurs optimales pour U_1 et U_3 .

- ★ Changez la température, d'abord à 180°C, et ensuite à 200°C. Pour les deux température, répétez la procédure ci-dessus.
- ★ Notez que pour chaque changement de température, vous devez attendre que la température se stabilise.
- ★ Notez également que chaque nouvelle température nécessite une nouvelle optimisation des valeurs de U_1 et U_3 .

Sauvegardez les nouvelles données et les images des spectres. Des spectres bien présentés doivent être dans le CR. Notez les valeurs optimales de U_1 et U_3 pour les différentes températures.

2.4.6 Analyse

Expliquez l'allure des spectres.

Les pics et les creux sont-ils équidistants ? Expliquez pourquoi.

Si la première structure résonante du spectre correspond à une collision inélastique, où l'énergie cinétique du projectile est transférée vers une excitation atomique pour la cible, quelle est l'origine physique des structures suivantes ?

Ce qui est enregistré en axe des x est le potentiel U_2 , mais l'énergie cinétique des électrons est aussi affectée par U_1 . De plus, il y a un décalage supplémentaire de l'énergie cinétique. Le fait que l'anode et la cathode sont des matériaux différents induit ce qu'on appelle un *potentiel de contact*, U_{cont} . Celui-ci peut être positif ou négatif, et est inconnu au début de l'expérience. Cela signifie également que l'énergie cinétique du projectile

$$E_{\text{cin},i} = e (U_{\text{cont}} + U_1 + U_2) , \quad (5)$$

n'est pas connue sur une échelle absolue.

Calculez l'énergie d'excitation E_{exc} de Hg. Utilisez la plus grande partie possible de votre spectre pour améliorer la statistique.

Utilisez les données pour calculer U_{cont} pour ce tube.

Expliquez dans votre rapport la signification de E_{exc} et U_{cont} , et comment vous les avez calculés.

Calculer l'erreur statistique de E_{exc} extraite des données et discutez les possibles erreurs systématiques. Discutez aussi l'ordre de grandeur de la résolution en énergie, et ce qui la limite.

Calculez la longueur d'onde de la lumière qui correspond à E_{exc} . A quelle gamme de longueur d'onde appartient-elle ?

Comparez vos résultats aux données tabulées pour Hg.

Expliquez les différences observées pour les spectres pris à différentes températures. Pourquoi la température est-elle un paramètre critique? Que se passe-t-il si elle est trop basse ou trop haute.

Quelles sont les conclusions finales de l'expérience ? Qu'est-ce que cela indique sur la quantification de l'énergie atomique ? Qu'apprend-on au sujet des niveaux d'énergie du mercure ? Peut-on s'attendre à des excitations plus élevées et/ou à une possible ionisation des atomes de Hg ?

2.5 L'expérience de Franck-Hertz avec le néon

Dans cette dernière expérience, on utilise un autre tube, rempli de néon à la place du mercure, ce qui conduit à des différences importantes. La première est que Ne est gazeux à température ambiante, contrairement à Hg. Cela implique qu'il n'est pas nécessaire de chauffer le tube; il a été rempli à une pression appropriée par le fabricant. L'absence de four entraîne qu'on peut directement observer la fluorescence induite dans le tube.

De surcroît, Ne est un gaz rare, doté d'une couche électronique externe complètement remplie. Ceci implique qu'il est très stable, et qu'une énergie importante est nécessaire pour lui permettre d'atteindre les niveaux excités les plus bas. Ainsi, il nous faut dès lors accélérer les électrons projectiles à des énergies cinétiques plus élevées. Un autre point est qu'au dessus du premier niveau excité, il y a de nombreux niveaux peu espacés, ce qui implique en pratique que nous exciterons des bandes d'énergies plutôt larges, et que le spectre sera moins propre que dans le cas du mercure.

Dans le cas du néon, la géométrie du tube est linéaire, comme dans le schéma de la figure 2. Inspectez le tube et identifiez les différents composants.

2.5.1 Contrôle expérimental

Le boîtier de contrôle utilisé est le même que pour l'expérience sur le mercure. La différence est qu'il n'y a pas de contrôle de la température, et U_2 peut atteindre 80 V. Le boîtier est automatiquement remis à zéro quand on branche le câble du tube de néon.

2.5.2 Démarrage de l'expérience

- ★ Vérifiez que le tube de mercure est déconnecté et que le tube de néon est connecté à la place.
- ★ Le reste de l'expérience est similaire que pour le mercure, mais vous pouvez sauter la partie avec l'oscilloscope et aller directement à l'acquisition avec l'ordinateur.
- ★ Réglez U_3 sur approximativement 6 V.
- ★ Réglez U_1 sur approximativement 5 V.

2.5.3 Enregistrement des données

- ★ Démarrez l'acquisition des données de la même manière que pour l'expérience avec le mercure.
- ★ Optimisez U_1 , U_3 , et les échelles.

Sauvgarder les données dans un fichier, ainsi qu'une image du meilleur spectre. Un spectre bien présenté doit être inclu dans le CR. Notez les valeurs optimales pour U_1 et U_3 .

- ★ Essayez d'observer le tube visuellement pendant le balayage, et voyez si vous arrivez à voir de la fluorescence. Pour ça il est mieux de balayer à la main et de se mettre dans le noir.
- ★ Dans le cas du Ne, il y a souvent des petites sous-structures dans les spectres. Essayez de les observer.

Tracez une courbe qui met en avant ses sous-structures.

2.5.4 Analyse

Calculez l'énergie d'excitation E_{exc} de Ne.

Calculez U_{cont} pour le tube de néon.

Calculer l'erreur statistique de E_{exc} extraite des données

Calculez la longueur d'onde de la lumière qui correspond à E_{exc} . À quelle gamme de longueur d'onde appartient-elle ?

Comparez vos résultats à la lumière observée visuellement et aux données tabulées pour Ne.

Quelles sont les conclusions finales de l'expérience ? Qu'apprend-on au sujet des niveaux d'énergie du néon ?

3 Séance 2 – La série de Balmer de l’atome d’hydrogène

Cette expérience est effectuée lors de la seconde session du TP “l’atome”. L’expérience en elle-même n’est pas longue, mais des calculs importants doivent être faits.

La section suivante sur la théorie de l’atome d’hydrogène en mécanique quantique est présentée en anglais.

3.1 The Schrödinger equation for hydrogen

When formulating the Schrödinger equation for atoms (or ions) with one single electron, we will make some practical approximations and simplifications. To start with, we will assume that the nucleus has zero extension. We place the origin at its position, and we ignore the centre-of-mass motion. This reduces the two-body problem to a single particle, the electron, moving in a central-field potential. To take the finite mass of the nucleus into account, we replace the electron mass with the reduced mass, μ , of the two-body problem. Moreover, we will initially ignore the effect on the wave function of relativistic effects, which automatically implies that we ignore the spins of the electron and of the nucleus. This makes us ready to formulate the Hamiltonian.

The potential is the classical Coulomb interaction between two particles of opposite charges. With spherical coordinates, and with r as the radial distance of the electron from the origin, this is:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (6)$$

with Z being the charge state of the nucleus. The Schrödinger equation is:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(r)\psi = E\psi(\vec{r}), \quad (7)$$

where the Laplacian in spherical coordinates is:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}. \quad (8)$$

Since the potential is purely central, the solution to (7) can be factorised into a radial and an angular part: $\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y(\theta, \varphi)$. Substituting this into (7), the Schrödinger equation becomes:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - E \right) \\ = -\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi). \end{aligned} \quad (9)$$

Before proceeding we will simplify the notation, by introducing so called atomic units, and the angular momentum operator. The motivation for using atomic units is that when performing long derivations, a large number of constants makes the work cumbersome. To circumvent that, a number of constants are set to unity:

$$e = m_e = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1. \quad (10)$$

Then, units for involved physical quantities have to be adapted accordingly, whenever quantified answers are sought. A brief introduction to, and a list of, atomic units are given in appendix.

The expression within the square brackets in (9) is identical to the quantum mechanical operator for the square of the orbital angular momentum, \vec{L}^2 , apart from a factor $-\hbar^2$. A thorough discussion on angular momentum is presented in an appendix. There, it is also shown that for an angular wave function that is eigenfunction to \vec{L}^2 , we have:

$$\vec{L}^2 Y(\theta, \varphi) = l(l+1) Y(\theta, \varphi), \quad (11)$$

where the introduced quantum number l has to be a positive integer, or zero. In atomic units, and using (11), the Schrödinger equation can now be written as:

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R(r)}{\partial r} \right) + 2Zr + 2Er^2 = -\frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \vec{L}^2 Y(\theta, \varphi) = l(l+1). \quad (12)$$

Here, we have set $\mu \approx m_e$, using the fact that for a one-electron system, the nucleus is at least 1800 times heavier than the electron.

Equation (12) has to be valid for all spatial parameters, so when the radial and angular parts have been separated, both sides of (12) have to be

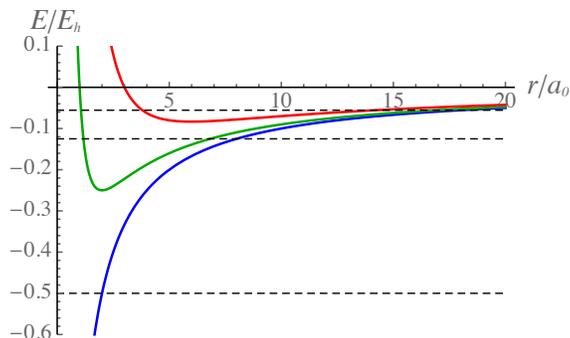


Figure 5: Effective potential for the radial part of the Schrödinger equation for the hydrogen atom, with $Z = 1$, for three different values of the angular momentum quantum number: $l = 0$ (blue), $l = 1$ (green), and $l = 2$ (red). The axes are in atomic units and zero energy corresponds to an electron infinitely distant from the nucleus. The three dashed horizontal lines shows the energies of the three lowest energy eigenstates.

constant, for a given wave function. In (12), we have used (11) and set that constant to $l(l + 1)$.

We are now left with two uncoupled differential equations, which can be solved independently. The angular part of (12) is independent of the potential, as is the case for any kind of central potential, and the solution will be in the form of the standard spherical harmonics. The energy solely appears in the radial part of the equation, and therefore the energies will, at this level of approximation, be independent of the angular coordinates. Now, we will treat the radial and angular solutions separately.

3.1.1 Solution to the radial equation

The radial part of (12) can be rewritten as:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial}{\partial r} R(r) \right] + \left[\frac{2Z}{r} + 2E - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0. \quad (13)$$

Equation (13) represents a one-dimensional problem of a particle moving in an effective potential, consisting of the central Coulomb term and a centrifugal term, as shown in fig. 5 (for the case $Z = 1$). We explicitly look for bound states, i.e., solutions for $E < 0$. In the following, we will give a very brief outline the solution. For a more thorough treatment, see the appendix.

A first step is to introduce the substitution $U(r) \equiv r R(r)$. This leaves us with the equation:

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} U(r) + \left[\frac{2Z}{r} + 2E - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] U(r) = 0. \quad (14)$$

Note that since we have formulated the Schrödinger equation in atomic units, the energy in (14) will be in E_h and r has to be given in a_0 (cf. the appendix).

The solutions to (14) are periodic and discretised in two quantum numbers: the orbital angular momentum quantum number l , and the principal quantum number n . From the solutions, we also get the following constraints for the integer quantum numbers n and l (cf. the appendix:

$$0 \leq l < n. \quad (15)$$

The eigenstates found from the solutions to (14) are in the form of associated Laguerre polynomials (cf. the appendix):

$$U_{nl}(\rho) = -\sqrt{\frac{(n-l-1)!}{n^2 [(n+l)!]^3}} \rho^{l+1} e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho). \quad (16)$$

Here, ρ is a rescaled radial parameter:

$$\rho = \frac{2Zr}{n}, \quad (17)$$

and (16) has been normalised such that:

$$\int_0^\infty U_{nl}^*(\rho) U_{nl}(\rho) d\rho = 1. \quad (18)$$

Moreover, the functions $U_{nl}(\rho)$ are mutually orthogonal.

Some of the lowest order normalized radial functions, in the format $U_{nl}(r)$,

are presented in (19).

$$\begin{aligned}
U_{1s} &= 2Z^{3/2}r e^{-Zr} \\
U_{2s} &= \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{2}} r e^{-Zr/2} \left(1 - \frac{Zr}{2}\right) \\
U_{2p} &= \frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{6}} Zr^2 e^{-Zr/2} \\
U_{3s} &= \frac{2Z^{3/2}}{3\sqrt{3}} r e^{-Zr/3} \left(1 - \frac{2Zr}{3} + \frac{2Z^2r^2}{27}\right) \\
U_{3p} &= \frac{8Z^{3/2}}{27\sqrt{6}} Zr^2 e^{-Zr/3} \left(1 - \frac{Zr}{6}\right) \\
U_{3d} &= \frac{4Z^{3/2}}{81\sqrt{30}} Z^2r^3 e^{-Zr/3} \\
U_{4s} &= \frac{Z^{3/2}}{4} r e^{-Zr/4} \left(1 - \frac{3Zr}{4} + \frac{Z^2r^2}{8} - \frac{Z^3r^3}{192}\right) \\
U_{4p} &= \frac{\sqrt{5}Z^{3/2}}{16\sqrt{3}} Zr^2 e^{-Zr/4} \left(1 - \frac{Zr}{4} + \frac{Z^2r^2}{80}\right) \\
U_{4d} &= \frac{Z^{3/2}}{64\sqrt{5}} Z^2r^3 e^{-Zr/4} \left(1 - \frac{Zr}{12}\right) \\
U_{4f} &= \frac{Z^{3/2}}{768\sqrt{35}} Z^3r^4 e^{-Zr/4}.
\end{aligned} \tag{19}$$

These functions are frequently referred to as electron orbitals.

3.1.2 Solution to the angular equation

Since both the radial and the angular sides of (12) equal $l(l+1)$, for a given wave function, the angular part of the equation is:

$$-\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi) = l(l+1) Y(\theta, \varphi). \tag{20}$$

As already stated, the operator on the left side of (20) is the operator for the square of the orbital angular momentum (cf. the appendix) divided by \hbar^2 , which justifies the definition of the constant as $l(l+1)$, and the eigenvalue equation in (11). For the projection of \vec{L}^2 along a quantisation axis \hat{e}_z , we will use the quantum number m_l (eigenvalue to L_z).

With (20) being in the form of the standard generator for the spherical harmonics, the solution to this differential equation is very general, and it is outlined in the appendix. The solutions are:

$$Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) = (-1)^{(m_l+|m_l|)/2} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{4\pi(l+|m_l|)!}} P_l^{|m_l|}(\cos\theta) e^{i\varphi m_l}, \quad (21)$$

where $P_l(\cos\theta)$ is a l 'th order associated Legendre function (see the appendix). The different functions $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ are normalised and mutually orthogonal.

The explicit form of some of the lowest order solutions are shown in (22):

$$\begin{aligned} Y_{0,0}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \\ Y_{1,0}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos\theta \\ Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi} \\ Y_{2,0}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (3\cos^2\theta - 1) \\ Y_{2,\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\varphi} \\ Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi} \\ Y_{3,0}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta) \\ Y_{3,\pm 1}(\theta, \varphi) &= \mp \frac{1}{8} \sqrt{\frac{21}{\pi}} \sin\theta (5\cos^2\theta - 1) e^{\pm i\varphi} \\ Y_{3,\pm 2}(\theta, \varphi) &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2\theta \cos\theta e^{\pm 2i\varphi} \\ Y_{3,\pm 3}(\theta, \varphi) &= \mp \frac{1}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \sin^3\theta e^{\pm 3i\varphi}. \end{aligned} \quad (22)$$

3.1.3 The total wave function

Since the total wave function is the product of $R(r)$ and $Y(\theta, \varphi)$, the complete wave function (from (16) and (21)) is:

$$\begin{aligned} \psi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) = & (-1)^{\frac{m_l + |m_l|}{2} + 1} \sqrt{\frac{(n-l-1)!(2l+1)(l-|m_l|)!}{4\pi n^2 [(n+l)!]^3 (l+|m_l|)!}} \\ & \times \left(\frac{2Z}{n}\right)^{l+1} r^l e^{-Zr/n} L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{n}\right) P_l^{|m_l|}(\cos \theta) e^{im_l\varphi}. \end{aligned} \quad (23)$$

Equation (23) is the wave function in atomic units. This means that for any quantitative results, r must be given in a_0 .

The eigenenergies corresponding to the solutions in (23), with the ionisation limit taken as zero, are:

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}. \quad (24)$$

In SI-units this is:

$$E_n = -\frac{Z^2 m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}. \quad (25)$$

Thus, the energies depend only on the principal quantum number, and they are degenerate in l and m_l .

3.2 Spectroscopie par réseau

La spectroscopie est la science de la mesure de distributions d'énergies ou de fréquences. En spectroscopie d'émission atomique classique, cela revient à faire émettre de la lumière par un élément spécifique, puis d'analyser la distribution de longueur d'onde de la lumière émise.

Pour cela, on utilise un élément dispersif, comme un prisme. Cependant, dans la plupart des cas, il est préférable d'utiliser un réseau (*grating* en anglais) car cela donne une meilleure résolution. On peut utiliser un réseau en réflexion ou en transmission. Le principe de la spectroscopie par réseau en transmission est montrée en figure 6.

Un réseau en transmission est, dans le cas le plus simple, un bout de verre transparent dans lequel ont été gravés des traits parallèles et équidistants. De cette manière il fonctionne comme un grand nombre de fentes identiques,

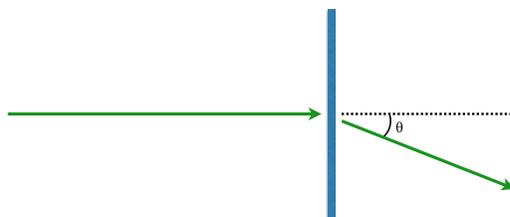


Figure 6: Un faisceau de lumière passe à travers un réseau en transmission. La lumière transmise est diffractée en plusieurs ordres. L'angle de diffraction θ dépend de la longueur d'onde et du pas du réseau d .

et on obtient une interférence constructive selon plusieurs ordres. L'angle de diffraction θ est une fonction de la longueur d'onde et du pas du réseau d (la distance entre les lignes):

$$m\lambda = d \sin \theta , \quad (26)$$

où m est un entier (l'ordre de diffraction).

3.3 Préparations avant la séance

Le réseau en transmission utilisé dans l'expérience a 6000 traits par cm.

Calculez le pas du réseau d .

Dérivez une relation directe entre la longueur d'onde λ et l'angle θ observé pour le premier ordre de diffraction.

Dans l'expérience, vous observerez la série de Balmer.

Écrivez la formule de Rydberg pour la série de Balmer

Vous utiliserez vos mesures pour calculer une valeur de la constante de Rydberg. Elle sera comparée à la valeur théorique.

Calculer la constante de Rydberg théorique à partir des constantes naturelles.

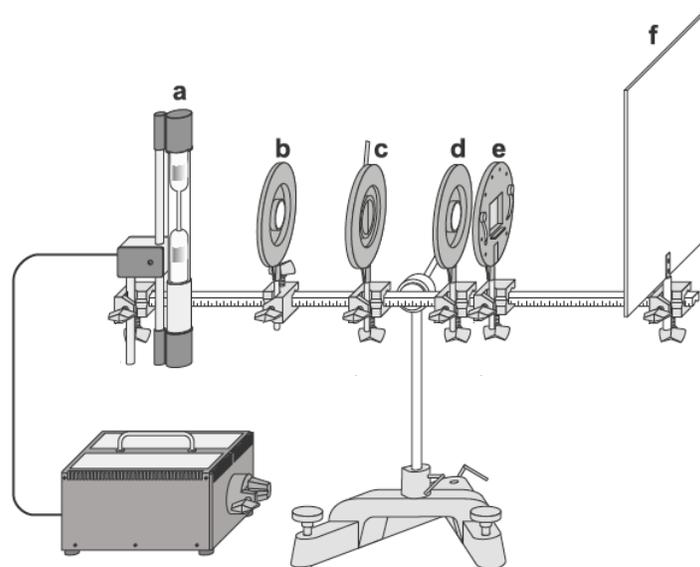


Figure 7: Le banc optique, avec tous ses composants montés, utilisé pour la détection des raies de Balmer.

3.4 Détection des raies de Balmer

L'expérience est effectuée sur un banc optique sur lequel tous les éléments optiques sont montés. La source de lumière est une lampe à eau. L'eau est évaporée, les molécules d'eau sont dissociées par une décharge électrique, ce qui produit des atomes d'hydrogène excités et des groupes hydroxyl. La lumière émise vient de la désexcitation des atomes d'hydrogène.

La lumière émise est focalisée sur une fente par une lentille de focale $f = +50$ mm. Cela permet de créer une source de lumière de faible extension spatiale, ce qui permet d'augmenter la résolution de la mesure de longueur d'onde. La fente est imagée sur une écran diffusant par une autre lentille de focale $f = +100$ mm. En insérant le réseau en transmission entre la dernière lentille et l'écran, le premier ordre de diffraction peut être observé sur l'écran.

Un schéma du dispositif expérimental est montré en figure 7.

3.4.1 Préparations initiales

- ★ Vérifiez que la source de lumière est placée à 0 cm (sur le banc optique), la fente à environ 25 cm et l'écran à environ 70 cm.

- ★ Vérifiez que la lumière de la lampe est alignée avec l'axe optique.
- ★ Insérez la lentille de 50 mm entre la lampe et la fente et positionnez-la telle que la lumière soit focalisée sur la fente.
- ★ Insérez la lentille de 100 mm entre la fente et le réseau et positionnez-la telle que l'image de la fente soit nette sur l'écran.

3.4.2 Mesure des longueurs d'onde

- ★ Placez le réseau entre la deuxième lentille et l'écran.
- ★ Mettez vous dans le noir autant que possible et observez la lumière diffractée sur l'écran en transmission.
- ★ Ajustez la largeur de la fente. Plus ouverte, il y a plus de lumière, mais plus fine, la résolution est meilleure. Choisissez la plus faible largeur possible telle que vous puissiez voir la lumière diffractée.
- ★ Déterminez l'angle θ pour les différentes longueurs d'onde en mesurant la distance entre la lumière diffractée à l'ordre zéro et les raies d'émission résolues (ordre 1), et la distance entre le réseau et l'écran. Pour cette dernière, prenez bien en compte toutes les distances (voir figure 8).

3.4.3 Analyse

Utilisez vos données pour calculer la longueur d'onde de toutes les raies d'émission observées. Vous devriez être capable d'en voir en moins trois.

Faites une analyse de l'incertitude dans la détermination des longueurs d'onde.

Expliquez quelle longueur d'onde correspond à quoi.

En considérant la formule de Rydberg, il devrait être possible de tracer une relation linéaire entre une fonction de la longueur d'onde, $f(\lambda)$, et une fonction de l'indice du niveau d'énergie, $g(m)$.

Tracer cela et vérifiez que vous avez une relation linéaire. Incluez les barres d'erreur.

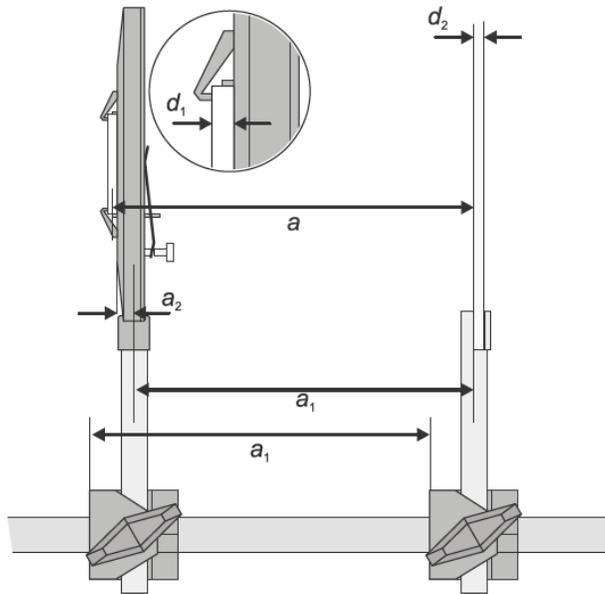


Figure 8: Dessin détaillé du réseau et de l'écran.

Faites un ajustement linéaire des données, et en déduire une valeur expérimentale pour la constante de Rydberg. Estimez l'incertitude sur R .

Comparez avec la valeur théorique de R précédemment calculée. Commentez la différence éventuelle.

S'il était possible de voir la prochaine raie, où serait-elle?

Essayez de la voir, et si vous n'y arrivez pas, expliquez pourquoi.

Expliquez pourquoi vous ne pouvez pas voir les raies Lyman. Si vous le pouviez, où seraient-elles sur l'écran?

Utilisez votre valeur calculée de R pour déterminer la limite d'ionisation de l'atome d'hydrogène. Comparez avec la valeur tabulée.

3.4.4 Questions théoriques

Chaque raie spectrale observée doit correspondre à une transition entre deux niveaux d'énergie. Pour l'atome d'hydrogène quantique (le vrai atome d'hydrogène), un niveau d'énergie correspond à un état propre caractérisé par une fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger.

Ecrivez la fonction d'onde correspondant à chaque niveau impliqué dans toutes les raies observées.

Expliquez pourquoi, pour l'atome d'hydrogène, la partie angulaire de la fonction d'onde n'affecte pas l'énergie.

Utilisez la solution de l'équation de Schrödinger pour l'hydrogène (voir la section théorique) pour écrire les énergies pour le nombre quantique principal $n = 1, 2, 3, 4, 5$. Comparez ses énergies avec les longueurs d'onde observées expérimentalement.

Expliquez, en quelques mots, pourquoi le modèle de Bohr et la formule de Rydberg donnent des résultats qui sont en si bon accord avec le calcul quantique, bien que les modèles classiques reposent sur des hypothèses erronées.

Peut-on utiliser le modèle de Bohr et/ou la formule de Rydberg pour calculer les énergies d'atomes autres que l'hydrogène? Motivez votre réponse.

4 Compte-rendu

Vous devez écrire *un* compte-rendu pour le TP entier "l'atome". Il doit être impérativement rendu avant la fin de la seconde session.

Appendices

Les annexes suivantes sont présentées en anglais.

A Atomic units

Atomic units are used extensively in atomic physics. The point with using them is that quantities are expressed in units that make most constants disappear from Hamiltonians and the Schrödinger equation, and thus it becomes technically easier to attack complicated expressions.

The starting point for atomic units is to set the following natural constants equal to unity:

$$e = m_e = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1 . \quad (27)$$

From there, other constants can be derived, and units for physical quantities can be expressed accordingly. The atomic units for a number of quantities, relevant for atomic physics, are given in table 1.

Quantity	atomic unit	value in SI units
Charge	e	$1.602\,176\,565 \times 10^{-19}$ C
Mass	m_e	$9.109\,382\,91 \times 10^{-31}$ kg
Angular momentum	\hbar	$1.054\,571\,726 \times 10^{-34}$ J s
Length	a_0	$0.529\,177\,210\,92 \times 10^{-10}$ m
Energy	E_h	$4.359\,744\,34 \times 10^{-18}$ J
Time	\hbar / E_h	$2.418\,884\,326\,502 \times 10^{-17}$ s
Force	E_h / a_0	$8.238\,722\,78 \times 10^{-8}$ N
Velocity	$c \alpha$	$2.187\,691\,263\,79 \times 10^6$ m s ⁻¹
Momentum	\hbar / a_0	$1.992\,851\,740 \times 10^{-24}$ kg m s ⁻¹

Table 1: Atomic units

B Energy levels in Hg

Table 2 shows the energies of the lowest levels in neutral mercury, in the unit cm^{-1} . The zero point energy has been fixed to the ground state energy.

Configuration	Term	J	level (cm^{-1})
$5d^{10}6s^2$	1S	0	0.000
$5d^{10}6s6p$	$^3P^\circ$	0	37 644.982
		1	39 412.237
		2	44 042.909
$5d^{10}6s6p$	$^1P^\circ$	1	54 068.683
$5d^{10}7s^2$	3S	1	62 350.325
$5d^{10}7s^2$	1S	0	63 928.120

Table 2: Low lying energy levels in Hg

C Energy levels in Ne

Table 3 shows the energies of the lowest levels in neutral neon, in the unit cm^{-1} . The zero point energy has been fixed to the ground state energy.

Configuration	Term	J	level (cm^{-1})
$2s^2 2p^6$	1S	0	0.000
$2s^2 2p^5(^2P_{3/2}^o)3s$	$^2[3/2]^o$	2	134 041.840
		1	134 459.287
$2s^2 2p^5(^2P_{1/2}^o)3s$	$^2[1/2]^o$	0	134 818.640
		1	135 888.717
$2s^2 2p^5(^2P_{3/2}^o)3p$	$^2[1/2]$	1	148 257.790
		0	150 917.431
$2s^2 2p^5(^2P_{3/2}^o)3p$	$^2[5/2]$	3	149 657.039
		2	149 824.221
$2s^2 2p^5(^2P_{3/2}^o)3p$	$^2[3/2]$	1	150 121.592
		2	150 315.861
$2s^2 2p^5(^2P_{1/2}^o)3p$	$^2[3/2]$	1	150 772.112
		2	150 858.508
$2s^2 2p^5(^2P_{1/2}^o)3p$	$^2[1/2]$	1	151 038.452
		0	152 970.733

Table 3: Low lying energy levels in Ne

D The radial part of the hydrogen wave function

In this appendix, we will derive the solution to the radial part of the Schrödinger equation for hydrogen, $R(r)$. We begin by the expression (14):

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} U(r) + \left[\frac{2Z}{r} + 2E - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] U(r) = 0. \quad (28)$$

This is the equation given in atomic units, and with the substitution $U(r) \equiv rR(r)$. To solve this equation, we first look at the limiting cases where $r \rightarrow 0$ and $r \rightarrow \infty$, and investigate the respective solutions, $U^{(0)}(r)$ and $U^{(\infty)}(r)$.

In the case of $r \rightarrow 0$, the terms $2Z/r$ and $2E$ in (28) can be neglected, and we have:

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} U^{(0)}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} U^{(0)}(r) = 0. \quad (29)$$

This equations has the two solutions $U^{(0)}(r) = r^{l+1}$ and $U^{(0)}(r) = r^{-l}$. From the definition of $U(r)$ we can see that this function must be finite also as $r \rightarrow 0$. Therefore, the latter of the two solutions above can be discarded.

We then consider the other limit, where $r \rightarrow \infty$. In this case it is the two terms proportional to $1/r$ and $1/r^2$ that can be discarded, and we have:

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} U^{(\infty)}(r) + 2E U^{(\infty)}(r) = 0. \quad (30)$$

Also here we get two solutions: $U^{(\infty)}(r) = \exp(\pm\sqrt{-2E}r)$. For bound states, $E < 0$, this gives real solutions. Moreover, we cannot allow $U(r)$ to diverge, and thus we keep only the negative exponential.

With the form of $U(r)$ determined for $r \rightarrow 0$ and $r \rightarrow \infty$, we introduce a trial solution that is a product of these limiting solutions and a polynomial function:

$$U(r) = r^{l+1} \exp(-\sqrt{-2E}r) (A_0 + A_1 r + A_2 r^2 + A_3 r^3 + \dots). \quad (31)$$

This will have the correct behavior for very small and very large r . The trial solution is then substituted into (28), which will give us a recursion formula for the A 's in (31):

$$A_k = -2A_{k-1} \frac{Z - (l+k)\sqrt{-2E}}{(l+k)(l+k+1) - l(l+1)}. \quad (32)$$

However, the problem with this is that when r goes to infinity, the infinite series in (31) increases as $\exp(2\sqrt{-2E}r)$, and thus $U(r)$ will no longer be finite.

The way to counter that is to force the series in (31) to break off at some point, and form a limited polynomial. This can be achieved if the numerator in (32) becomes zero for some k . Thus, we get a limiting condition for k when the numerator in (32), that is when:

$$(l+k)\sqrt{-2E} = Z. \quad (33)$$

From (33), we can get an expression for the energy in terms of the integers l and k , and in order to get an analogy with the Bohr model, we introduce the principal quantum number $n \equiv l+k$, and get:

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}. \quad (34)$$

Next step is to make the substitution:

$$\rho = \frac{2Zr}{n}, \quad (35)$$

and to rewrite (31) and (32) in terms of ρ and n . This way, $U(r)$ can be written as a Laguerre polynomial:

$$U_{nl}(\rho) = \sqrt{\frac{(n-l-1)! Z}{n^2[(n+l)!]^3}} \rho^{l+1} e^{-\rho/2} L_{n+l}^{2l+1}(\rho). \quad (36)$$

The definition of the Laguerre polynomial in (36) is:

$$\begin{aligned} L_{n+l}^{2l+1}(\rho) &= B_0 + B_1\rho + B_2\rho^2 + B_3\rho^3 + \dots + B_{n-l-1}\rho^{n-l-1} \\ B_k &= -B_{k-1} \frac{n-l-k}{(l+k)(l+k+1) - l(l+1)} \\ B_{n-l-1} &= (-1)^{n+l} \frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}. \end{aligned} \quad (37)$$

Here, $(n-l-1)$ must be zero or positive, and thus we get a condition for l :

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1. \quad (38)$$

Equation 36 is the radial solution to the $1/r$ -potential of hydrogenic atomic systems. It is periodic and quantized in the quantum numbers n and l .

E Angular momentum

In classical mechanics, the orbital angular momentum is defined as $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$. In cartesian coordinates, the components of this vector are:

$$\begin{aligned}L_x &= yp_z - zp_y \\L_y &= zp_x - xp_z \\L_z &= xp_y - yp_x .\end{aligned}\tag{39}$$

Using the quantum mechanical operator forms for the linear momenta, we have:

$$\begin{aligned}L_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\L_y &= -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\L_z &= -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) .\end{aligned}\tag{40}$$

This is in SI-units, and in this appendix, we will stick to this. Changing to atomic units would here simply mean discarding the factors of \hbar .

E.1 General angular momentum

From (40), we can calculate the commutators of the components of \vec{L} . Moreover, the resulting commutation rules are general; they will be the same for any type of angular momentum, and therefore we can write them in terms of a generalised one, \vec{J} :

$$\begin{aligned}[J_x, J_y] &= i\hbar J_z \\[J_y, J_z] &= i\hbar J_x \\[J_z, J_x] &= i\hbar J_y .\end{aligned}\tag{41}$$

Next, we define the ladder operators; the operators that increment (or decrement) the projection of the angular momentum of \vec{J} along the \hat{e}_z -axis by one unit of \hbar :

$$\begin{aligned}J_+ &\equiv J_x + iJ_y \\J_- &\equiv J_x - iJ_y ,\end{aligned}\tag{42}$$

and by taking the products of these raising and lowering operators, we find that they do not commute:

$$\begin{aligned}
J_+ J_- &= J_x^2 + J_y^2 + \hbar J_z \\
J_- J_+ &= J_x^2 + J_y^2 - \hbar J_z \\
[J_+, J_-] &= 2\hbar J_z .
\end{aligned} \tag{43}$$

E.1.1 Eigenvalues

Since different cartesian components of an angular momentum never commute, the least ambiguous way in which one can be specified is by the combination of the square of its absolute value \vec{J}^2 , and its projection along the \hat{e}_z -axis J_z . We have

$$\vec{J}^2 = \vec{J} \cdot \vec{J} = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 . \tag{44}$$

\vec{J}^2 commutes with J_z (as well as with J_x and J_y), and thus they have common eigenfunctions ψ_{ab} :

$$\begin{aligned}
\vec{J}^2 \psi_{ab} &= a \psi_{ab} \\
J_z \psi_{ab} &= b \psi_{ab} .
\end{aligned} \tag{45}$$

Here a and b are the eigenvalues of the respective operators, and together a and b will also provide a unique label for the wave function. From (44) and (45), we see that:

$$(J_x^2 + J_y^2) \psi_{ab} = (\vec{J}^2 - J_z^2) \psi_{ab} = (a - b^2) \psi_{ab} , \tag{46}$$

and since this sum of two squares necessarily has to be positive or zero, we have the inequality:

$$a \geq b^2 . \tag{47}$$

Next, we apply the ladder operators, defined in (42), on ψ_{ab} . From the fact that \vec{J}^2 commutes with all the components of \vec{J} follows that the functions $J_\pm \psi_{ab}$ are also eigenfunctions of \vec{J}^2 , with the same eigenvalue a . Then we let J_z operate on $J_\pm \psi_{ab}$, and using the commutation relations in (41) we find:

$$\begin{aligned}
J_z J_\pm \psi_{ab} &= (J_z J_x \pm i J_z J_y) \psi_{ab} = [(J_x J_z + i \hbar J_y) \pm i (J_y J_z - i \hbar J_x)] \psi_{ab} \\
&= [(J_x \pm i J_y)(J_z \pm \hbar)] \psi_{ab} = (b \pm \hbar) J_\pm \psi_{ab} .
\end{aligned} \tag{48}$$

Thus, unless $J_{\pm} \psi_{ab}$ is zero, it must be an eigenfunction of J_z , with eigenvalue $(b \pm \hbar)$. If we now apply J_{\pm} repeatedly to ψ_{ab} , we find that the eigenvalues of \vec{J}^2 and J_z are:

$$\begin{aligned} \vec{J}^2 (J_{\pm})^n \psi_{ab} &= a (J_{\pm})^n \psi_{ab} \\ J_z (J_{\pm})^n \psi_{ab} &= (b \pm n\hbar) (J_{\pm})^n \psi_{ab} , \end{aligned} \quad (49)$$

except for the cases where $(J_{\pm})^n \psi_{ab}$ is zero.

The equations (49) show that the ladder operators do indeed either increase or decrease the projection of the angular momentum \vec{J} along the z -axis, with units of \hbar . They also show, that for a given eigenvalue of \vec{J}^2 , a , there is a discrete spectrum of eigenvalues for J_z :

$$b = \dots, b' - 2\hbar, b' - \hbar, b', b' + \hbar, b' + 2\hbar, \dots . \quad (50)$$

Because of the restriction in (47), this spectrum must have a lower and an upper bound, set by $\pm\sqrt{a}$.

As a consequence of this, the eigenfunctions corresponding to these limits in the spectrum of J_z must return zero if they are acted on by appropriate ladder operators. We have:

$$\begin{aligned} J_- (J_+ \psi_{ab_{\max}}) &= 0 \\ J_+ (J_- \psi_{ab_{\min}}) &= 0 . \end{aligned} \quad (51)$$

Using (43), we get:

$$\begin{aligned} (J_x^2 + J_y^2 - \hbar J_z) \psi_{ab_{\max}} &= (\vec{J}^2 - J_z^2 - \hbar J_z) \psi_{ab_{\max}} \\ &= (a - b_{\max}^2 - \hbar b_{\max}) \psi_{ab_{\max}} = 0 \\ (J_x^2 + J_y^2 + \hbar J_z) \psi_{ab_{\min}} &= (\vec{J}^2 - J_z^2 + \hbar J_z) \psi_{ab_{\min}} \\ &= (a - b_{\min}^2 + \hbar b_{\min}) \psi_{ab_{\min}} = 0 . \end{aligned} \quad (52)$$

Since the eigenfunctions $\psi_{ab_{\max}}$ and $\psi_{ab_{\min}}$, are non-zero, albeit limiting cases, we have:

$$(a - b_{\min}^2 + \hbar b_{\min}) = (a - b_{\max}^2 - \hbar b_{\max}) = 0 . \quad (53)$$

From that we can derive:

$$(b_{\max} + b_{\min})(\hbar + b_{\max} - b_{\min}) = 0 . \quad (54)$$

The second parenthesis above must be non-zero, and therefore the limits to the spectrum of J_z must be symmetrically placed around zero: $b_{\min} = -b_{\max}$. This together with (50) means that all values of b are either integers or half integers of \hbar . This characteristic will hold for any quantum mechanical angular momentum.

From (53), we can also get a condition for the eigenvalues of \vec{J}^2 :

$$a = b_{\max}(b_{\max} + \hbar) . \quad (55)$$

Introducing the quantum numbers $j \equiv b_{\max}/\hbar$, and $m_j \equiv b/\hbar$, we have now shown that:

$$\begin{aligned} \vec{J}^2 \psi_{jm_j} &= j(j+1)\hbar^2 \psi_{jm_j} \\ J_z \psi_{jm_j} &= m_j \hbar \psi_{jm_j} . \end{aligned} \quad (56)$$

We end this section by computing a normalisation constant c_{\pm} for the ladder operators. We take:

$$J_{\pm} \psi_{jm_j} = c_{\pm} \psi_{j, m_j \pm 1} . \quad (57)$$

It is convenient to express this in Dirac notation:

$$J_{\pm} |j, m_j\rangle = c_{\pm} |j, m_j \pm 1\rangle . \quad (58)$$

We consistently assume normalised wave functions and thus, by using (43), we get:

$$\begin{aligned} |c_{\pm}|^2 &= \langle j, m_j \pm 1 | (c_{\pm})^* c_{\pm} |j, m_j \pm 1\rangle = \langle j, m_j | J_{\mp} J_{\pm} |j, m_j\rangle \\ &= \langle j, m_j | (J_x^2 + J_y^2 \mp \hbar J_z) |j, m_j\rangle = \langle j, m_j | (\vec{J}^2 - J_z^2 \mp \hbar J_z) |j, m_j\rangle \\ &= \hbar^2 [j(j+1) - m(m \pm 1)] . \end{aligned} \quad (59)$$

The phase is irrelevant so, without loss of generality, we can take:

$$c_{\pm} = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} . \quad (60)$$

E.2 Orbital angular momentum

In order to get explicit expressions for the orbital angular momentum, we first chose spherical coordinates, with θ and φ respectively as the zenith and azimuthal angles:

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}, \quad \begin{cases} r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \\ \cos \theta = z (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} \\ \tan \varphi = y/x \end{cases}. \quad (61)$$

From this, we can find spherical coordinate forms of the partial derivatives in (40):

$$\begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial x} &= x (x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2} = \frac{x}{r} = \sin \theta \cos \varphi \\ \frac{\partial r}{\partial y} &= \sin \theta \sin \varphi \\ \frac{\partial r}{\partial z} &= \cos \theta \\ \frac{\partial}{\partial x}(\cos \theta) &= -\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} = -z x (x^2 + y^2 + z^2)^{-3/2} = -\frac{z}{r^2} \sin \theta \cos \varphi \\ &= -\frac{\sin \theta \cos \theta \cos \varphi}{r} \\ -\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial y} &= -\frac{z}{r^2} \sin \theta \sin \varphi = -\frac{\sin \theta \cos \theta \sin \varphi}{r} \\ -\sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{z}{r^2} \cos \theta + \frac{1}{r} = \frac{\sin^2 \theta}{r} \\ \frac{\partial}{\partial x}(\tan \varphi) &= \frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{y}{x^2} = -\frac{\tan \varphi}{x} = -\frac{\sin \varphi}{r \sin \theta \cos^2 \varphi} \\ \frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial y} &= \frac{1}{x} = \frac{1}{r \sin \theta \cos \varphi} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial z} &= 0, \end{aligned} \quad (62)$$

which leads to:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x} &= \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\
\frac{\partial}{\partial y} &= \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \theta \sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\
\frac{\partial}{\partial z} &= \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} .
\end{aligned} \tag{63}$$

Combining (63) with (40), we get the operator expressions for the orbital angular momentum components:

$$\begin{aligned}
L_x &= i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
L_y &= i\hbar \left(-\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\sin \varphi}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\
L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} .
\end{aligned} \tag{64}$$

Now that we have explicit expressions for all components of \vec{L} , we can derive differential forms of its ladder operators:

$$L_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) . \tag{65}$$

Using also (43), the operator for \vec{L}^2 becomes:

$$\begin{aligned}
\vec{L}^2 &= L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = L_z^2 + L_- L_+ + \hbar L_z \\
&= L_z^2 + \hbar L_z - \hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} - i \frac{\partial}{\partial \varphi} \frac{1}{\tan^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \\
&= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] .
\end{aligned} \tag{66}$$

The general properties of angular momenta, described in sect. E.1.1, are still valid. With l and m_l as the respective quantum numbers for orbital angular momentum and its projection along \hat{e}_z , we have:

$$\begin{aligned}
\vec{L}^2 \psi_{lm_l} &= l(l+1)\hbar^2 \psi_{lm_l} \\
L_z \psi_{lm_l} &= m_l \hbar \psi_{lm_l} .
\end{aligned} \tag{67}$$

In the case of \vec{L} , however, we have an extra constraint that was not present for the general case with \vec{J} . The equation for L_z in (64) shows that the solution to the eigenvalue equation for L_z must be of the form:

$$\psi_{lm_l}(r, \theta, \varphi) = f(r, \theta) e^{i\varphi m_l} . \quad (68)$$

Since this function has to be periodic, with the periodicity 2π , we have:

$$e^{2\pi i m_l} = 1 , \quad (69)$$

and thus the the projection quantum number m_l for orbital angular momentum must be a whole integer (positive or negative). As a consequence, the quantum number l also has to be a positive integer.

F Spherical harmonics

For an atom with a single electron, the spherical harmonics are solutions to the angular part of the Schrödinger equation. This solution will be the same for any potential $V(r)$ that only depends on the radial parameter. Stated even more generally, the spherical harmonics are the angular part of the solutions to the Laplace equation:

$$\nabla^2 \psi = 0 . \quad (70)$$

In spherical coordinates, with standard definitions of the zenith and azimuthal angles, and calling the angular part of the wave function $Y(\theta, \varphi) = Y_{lm_l}$, the equation we have to solve is:

$$\begin{aligned} - \frac{1}{Y(\theta, \varphi)} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] Y(\theta, \varphi) \\ = \vec{L}^2 Y(\theta, \varphi) = l(l+1) Y(\theta, \varphi) , \quad (71) \end{aligned}$$

where we have used the definition of \vec{L}^2 used in (66), and we have eliminated factors of \hbar by using atomic units. That is, for a bound electron \vec{L}^2 corresponds to the square of the orbital angular momentum. Likewise, the quantum numbers l and m_l are the same as those used in (67).

The differential equation (71) can be integrated directly, but we shall instead take an algebraic route, which involves first separating the total angular function Y_{lm_l} into two components, a zenith function and an azimuthal function:

$$Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm_l}(\theta) \Phi_{m_l}(\varphi) . \quad (72)$$

We then start with the solution that has the minimum projection of L_z (that is we set $m_l = -l$), which is $Y_{l,-l} = \Theta_{l,-l} \Phi_{-l}$. Then, we let the lowering ladder operator L_- act on $Y_{l,-l}$ (cf. Appendix E). This should yield zero, which in turn gives us a solvable differential equation.

From (65) we have:

$$L_- Y_{l,-l}(\theta, \varphi) = e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \Theta_{l,-l}(\theta) \Phi_{-l}(\varphi) = 0 . \quad (73)$$

In the second term within the parenthesis above, we can identify the expression for L_z from (64). Substituting this, we can eliminate $\Phi_{-l}(\varphi)$, as well as

the initial exponential. We now have:

$$-\frac{\partial \Theta_{l,-l}}{\partial \theta} + l \cot \theta \Theta_{l,-l} = 0 . \quad (74)$$

The solution to this is a sine function to the power of l . We chose an integration constant such that the zenith function becomes normalised:

$$\langle \Theta_{l,-l} | \Theta_{l,-l} \rangle = \int_0^\pi \Theta_{l,-l}^* \Theta_{l,-l} \sin \theta \, d\theta = 1 , \quad (75)$$

and the result is:

$$\Theta_{l,-l}(\theta) = \sqrt{\frac{(2l+1)! \sin^l \theta}{2 \cdot 2^l l!}} . \quad (76)$$

For all other functions Θ_{lm_l} we can now repeatedly use the other ladder operator, the raising one, on $\Theta_{l,-l}(\theta)$. This will yield a recursion equation for the general case. We have:

$$\Theta_{l,m_l+1} \Phi_{m_l+1} = \sqrt{l(l+1) - m_l(m_l+1)} L_+ \Theta_{l,m_l} \Phi_{m_l} , \quad (77)$$

where we have taken the prefactor from (60). Now, the azimuthal function is taken from (68), and as before we take the rising operator from (65):

$$\begin{aligned} \Theta_{l,m_l+1} e^{i(m_l+1)\varphi} \\ = \sqrt{l(l+1) - m_l(m_l+1)} e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \Theta_{l,m_l} e^{i(m_l)\varphi} . \end{aligned} \quad (78)$$

Again we identify the expression (64) for L_z , and we get the equation:

$$\Theta_{l,m_l+1} = \sqrt{l(l+1) - m_l(m_l+1)} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} - m_l \cot \theta \right) \Theta_{l,m_l} . \quad (79)$$

With (79) and (76), we can get normalised zenith wave functions for any allowed combination of l and m_l ($|m_l| \leq l$). The solution is:

$$\begin{aligned} \Theta_{l,m_l}(\theta, \varphi) &= \frac{(-1)^{l+m_l}}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m_l)!}{2(l+m_l)!}} \sin^{m_l} \theta \frac{d^{l+m_l}}{d(\cos \theta)^{l+m_l}} \sin^{2l} \theta \\ &= (-1)^{(m_l+|m_l|)/2} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l+|m_l|)!}} P_l^{|m_l|}(\cos \theta) . \end{aligned} \quad (80)$$

In the second line of (80), $P_l(\cos t)$ is the l 'th order associated Legendre function for $\cos \theta$, given by the formula:

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n . \quad (81)$$

Including the azimuthal function from (68), we get the complete expression for the spherical harmonics:

$$Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) = (-1)^{(m_l+|m_l|)/2} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{4\pi(l+|m_l|)!}} P_l^{|m_l|}(\cos \theta) e^{i\varphi m_l} . \quad (82)$$

These spherical harmonics, provide a set of orthonormal functions:

$$\langle Y_{lm_l} | Y_{l',m'_l} \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{lm_l}^* Y_{l',m'_l} \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l} . \quad (83)$$