



HAL
open science

Une expérience simple de physique quantique relativiste

Frédéric Bernardot, Camille Noûs

► **To cite this version:**

Frédéric Bernardot, Camille Noûs. Une expérience simple de physique quantique relativiste. 2021.
hal-03991812

HAL Id: hal-03991812

<https://hal.science/hal-03991812v1>

Submitted on 23 Feb 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Une expérience simple de physique quantique relativiste

par Frédéric BERNARDOT et Camille NOÛS
UFR de physique, université Denis-Diderot Paris-7
frederic.bernardot@insp.jussieu.fr
camille.nous@cogitamus.fr

Il est possible, en utilisant le matériel courant d'un laboratoire d'enseignement de physique, de réaliser une expérience dont le cadre théorique d'interprétation est à la fois quantique et relativiste...

INTRODUCTION

Les raies lumineuses discrètes émises ou absorbées par des vapeurs d'éléments chimiques, furent observées au XIX^e siècle dans des spectres de flammes ou d'étincelles, et leurs études furent à l'origine du développement de la spectroscopie à partir de 1860 environ [1-4]. Cependant, l'existence de ces raies spectrales discrètes ne sera pleinement expliquée que grâce à la mécanique quantique, théorie physique élaborée dans le premier tiers du siècle suivant [5-13]. Ainsi l'observation expérimentale des spectres de raies émis par une lampe à décharge (à vapeur de sodium, ou de mercure, ou de césium, *etc.*) peut-elle être vue sans aucun doute comme une expérience de physique quantique.

On étudie dans cet article le spectre d'émission d'une lampe au sodium [14-15] ; ce spectre est dominé par la présence d'un doublet jaune (appelé "raie D du sodium" [1]), dont la séparation spectrale s'explique par une correction relativiste à la mécanique quantique.

1. EXPÉRIENCE ET RÉSULTATS

Pour étudier le spectre d'émission d'une lampe à décharge, un montage expérimental classique emploie un réseau [16-19] (une expérience en absorption peut aussi être envisagée [20-21]). Ici, l'expérience utilise un réseau plan en réflexion, monté sur un goniomètre [1, 22-23]. La figure 1 montre le schéma de l'expérience. Une lampe au sodium est placée au plus près de la fente réglable associée au collimateur. L'ensemble des faisceaux parallèles qui émergent du collimateur éclaire en incidence oblique le réseau, de pas a avec $1/a = 1200$ traits/mm. Le spectre d'émission de la lampe est analysé dans l'ordre 1 du réseau, à l'aide de la lunette à réticule réglée à l'infini ; on forme ainsi une image intermédiaire de la fente dans le plan du réticule, chaque radiation créant une image différente.

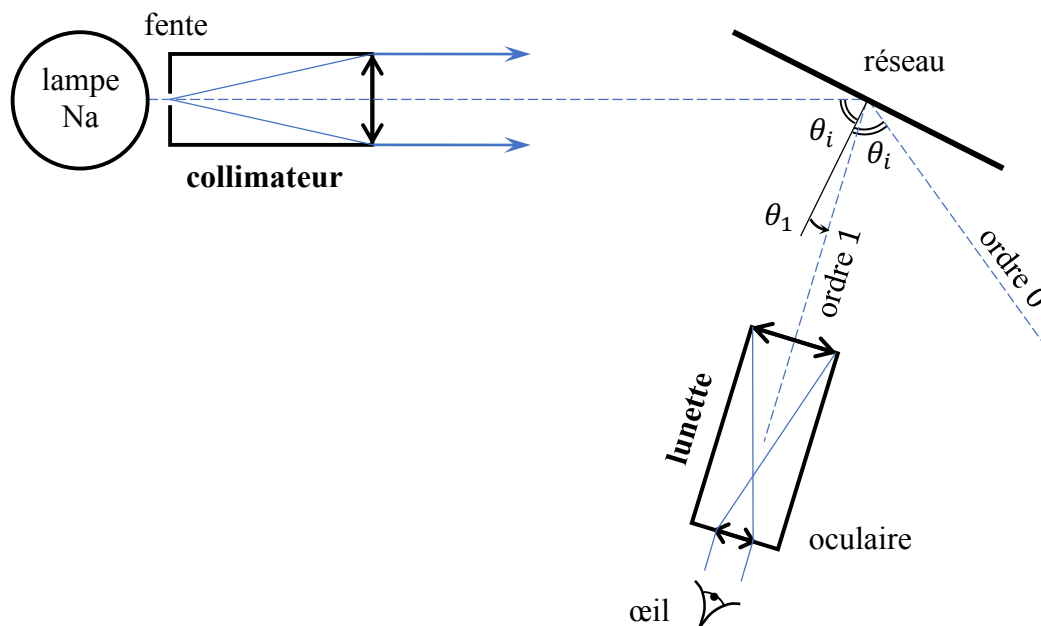


Figure 1 - Schéma de l'expérience, utilisant un goniomètre. Le réseau en réflexion est éclairé sous incidence oblique. Le spectre de la lampe est observé avec la lunette du goniomètre, dans l'ordre 1 du réseau.

Les directions des maxima principaux du réseau sont données par les angles θ_p , repérés par rapport à la normale au réseau et obéissant à la loi

$$\sin\theta_p = \sin\theta_i - p \lambda_0/a,$$

où λ_0 est la longueur d'onde, θ_i est l'angle d'incidence, et les entiers $p = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ sont les ordres du réseau. Dans l'expérience présente, $\theta_i \approx 60^\circ$ et la raie D du sodium possède une longueur d'onde $\lambda_0 \approx 590 \text{ nm}$; n'existent donc que les ordres $p = 0, 1$ et 2 .

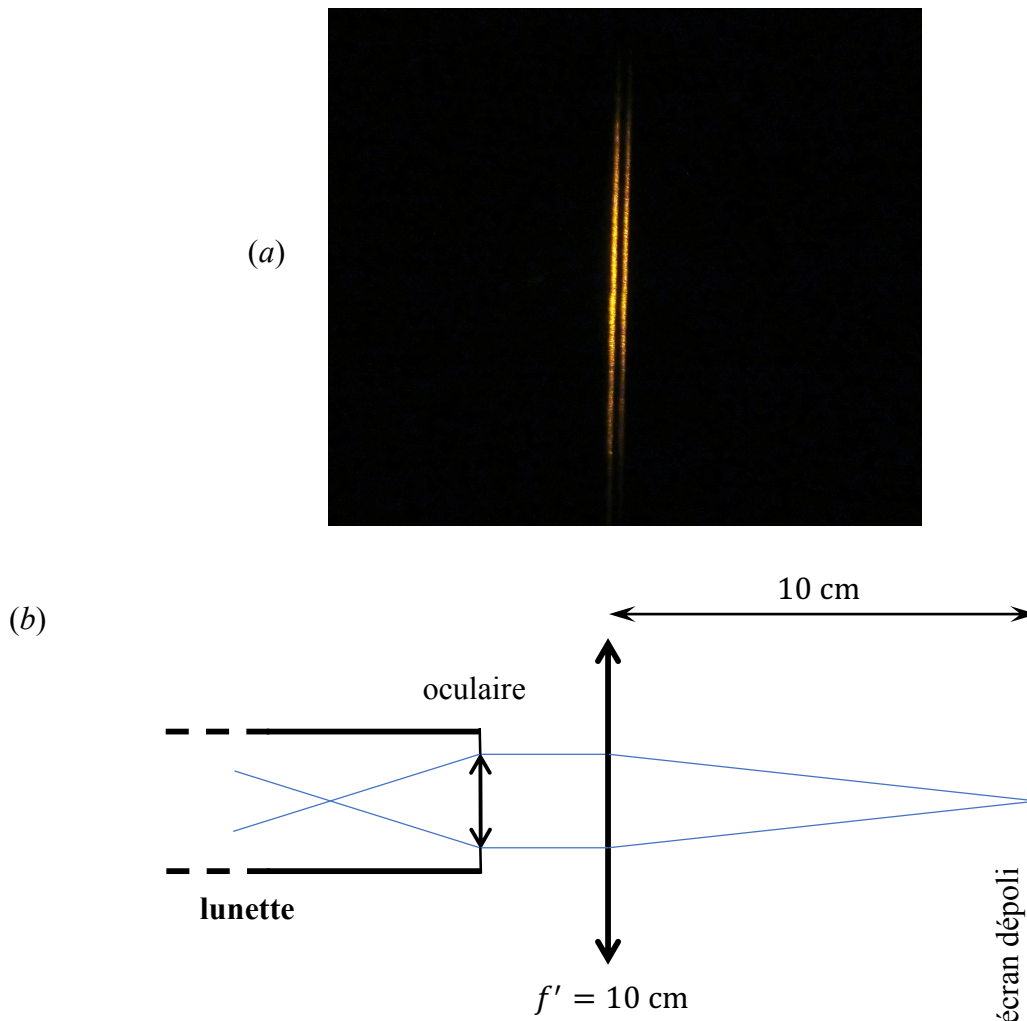


Figure 2 - (a) Doublet D du sodium, observé dans l'ordre 1 du réseau. (b) Méthode d'obtention de la photographie précédente ; l'image située sur l'écran dépoli est photographiée en transmission.

La figure 2(a) montre la raie D du sodium, observée dans l'ordre 1 du réseau ; le doublet est clairement résolu. La façon d'obtenir cette image est indiquée sur la figure 2(b) : une lentille convergente $f' = 10 \text{ cm}$ est placée après l'oculaire, suivie d'un écran dépoli à la distance f' . Cette méthode permet, avec des moyens réduits, que le doublet soit vu par plusieurs personnes.

La mesure de l'angle d'incidence θ_i fournit $\theta_i = 58^\circ 1' 30'' \pm 30''$, et celle de la direction moyenne du doublet conduit à $\bar{\theta}_1 = 8^\circ 7' 45'' \pm 30''$. La relation $\sin\bar{\theta}_1 = \sin\theta_i - \bar{\lambda}_0/a$ donne

$$\bar{\lambda}_0 = (589,1 \pm 0,2) \text{ nm}$$

pour la longueur d'onde moyenne de la raie D ; on a considéré $1/a = 1200 \text{ mm}^{-1}$ exactement.

Par ailleurs, l'écart angulaire entre les composantes D_1 et D_2 de la raie D du sodium est mesuré avec grand soin ; on obtient l'écart $\delta\theta_1 = 2' 30'' \pm 15''$ entre les angles d'émergence des faisceaux d'ordre 1 pour chaque raie, puis la valeur de l'écart spectral du doublet :

$$\delta\lambda_0 = a \cos\bar{\theta}_1 \delta\theta_1 = (0,60 \pm 0,06) \text{ nm} .$$

Ces résultats sont en plein accord avec les valeurs tabulées des raies D_1 et D_2 du sodium [24] :

$$\lambda_0^{(1)} = 589,5924 \text{ nm} \quad \text{et} \quad \lambda_0^{(2)} = 588,9950 \text{ nm} ;$$

une telle précision dans la métrologie des longueurs d'onde est atteinte avec des montages expérimentaux plus sophistiqués que celui qui a été présenté [25], ou avec d'autres techniques de spectrométrie [19, 26-29].

2. SUR LA RAIE D DU SODIUM

Le sodium est l'élément du tableau périodique de symbole Na et de numéro atomique $Z = 11$. Son niveau fondamental possède la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, soit $[\text{Ne}]3s^1$: l'atome de sodium a donc un seul électron extérieur, sur la sous-couche $3s$, ce qui le place dans la première colonne du tableau périodique des éléments, celle des alcalins [30-31]. Le niveau d'énergie fondamental est caractérisé par les nombres quantiques principal $n = 3$ et orbital $l = 0$ associés à l'électron extérieur ; ce niveau fondamental est noté $3S$, la lettre S désignant par convention un moment cinétique global $L = l = 0$ (les 10 électrons des couches $n = 1$ et $n = 2$ ont, ensemble, une contribution nulle à L).

Le premier niveau excité de l'atome de sodium correspond à la configuration $[\text{Ne}]3p^1$: l'électron extérieur est promu sur la sous-couche $3p$, d'énergie immédiatement supérieure à celle de la sous-couche $3s$. Ce premier niveau excité est noté $3P$, où la lettre P désigne un moment cinétique global $L = l = 1$. La raie D du spectre du sodium provient de la transition $3S - 3P$ entre le niveau fondamental et le premier niveau excité, comme schématisé sur la figure 3(a) : dans un spectre d'émission, la désexcitation de l'atome de $3P$ vers $3S$ produit une raie lumineuse dont les photons ont une énergie correspondant à la différence des énergies de ces niveaux ; dans un spectre d'absorption, l'excitation de l'atome de $3S$ vers $3P$ produit une raie sombre associée à la même énergie.

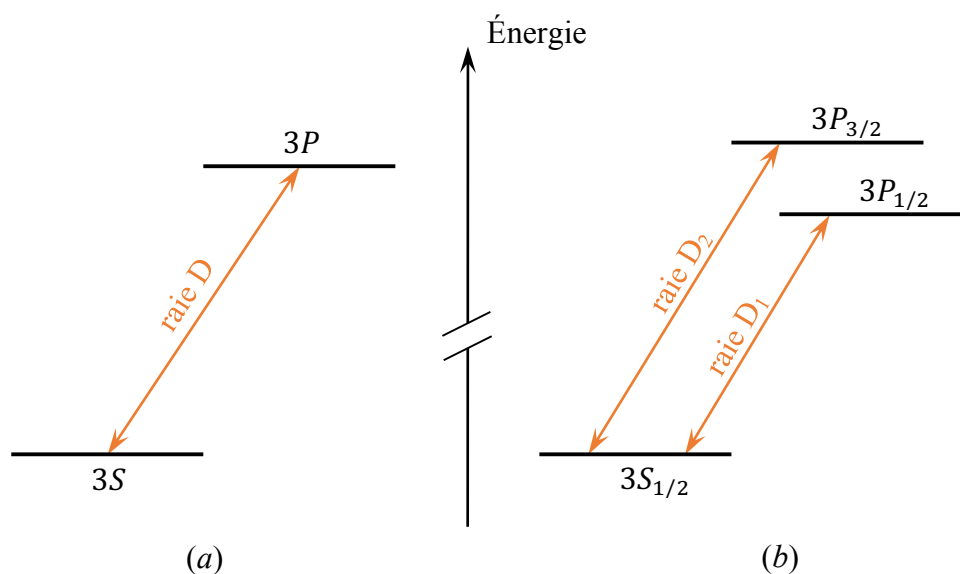


Figure 3 - Niveau d'énergie fondamental $3S$ et premier niveau excité $3P$ de l'atome de sodium ; l'interaction spin-orbite est négligée en (a), et prise en compte en (b). La raie D est due à la transition $3S - 3P$; cette raie est dédoublée du fait de l'interaction spin-orbite, qui décompose le niveau $3P$ en deux sous-niveaux.

Le dédoublement spectral de la raie D provient d'un raffinement relativiste à la description précédente. D'une part, un électron se voit attribuer un moment cinétique propre, appelé *spin* de l'électron. Si l'existence du spin de l'électron a d'abord été pressentie pour rendre compte des spectres atomiques [32-34], elle n'émerge spontanément de la mécanique quantique qu'en y imposant le postulat relativiste d'invariance de l'équation d'onde dans un changement de référentiel d'inertie [35-37]. D'autre part, l'électron étant chargé, un moment magnétique est associé à son spin, et ce moment interagit avec le champ magnétique subi par l'électron qui est en mouvement dans le champ électrique créé par le restant de l'atome (le noyau atomique et les 10 électrons des couches $n = 1$ et $n = 2$) : cette interaction, qui a pour origine le spin de l'électron (d'où son moment magnétique) et le mouvement orbital de l'électron (d'où un champ magnétique dans son référentiel propre, effet relativiste), est dénommée *interaction spin-orbite* [30, 38-39]. Cependant, l'interaction spin-orbite émerge naturellement dans la description à la fois quantique et relativiste de l'électron [35-37].

L'existence de l'interaction spin-orbite fait que L n'est plus un bon nombre quantique pour paramétrer les niveaux d'énergie de l'atome de sodium : ces niveaux sont caractérisés par le moment cinétique total J , qui résulte de la composition du moment cinétique orbital L et du spin. La démarche est décrite en détail dans l'annexe 1 ; les résultats de l'analyse sont les suivants :

- (i) le niveau $3S$ reste unique ; il est maintenant noté $3S_{1/2}$ car lui est associé le moment cinétique total $J = 1/2$ (qui correspond au spin électronique puisque $L = 0$ ici) ;
- (ii) le niveau $3P$ (avec $L = 1$) est dédoublé en un sous-niveau $3P_{1/2}$ (avec $J = 1/2$) à basse énergie, et un sous-niveau $3P_{3/2}$ (avec $J = 3/2$) à haute énergie.

Ainsi s'explique le dédoublement de la raie D du sodium [cf. figure 3(b)], qu'on appelle sa *structure fine* : la raie D_1 , de basse énergie [$\lambda_0^{(1)} \approx 589,6$ nm], correspond à la transition optique $3S_{1/2} - 3P_{1/2}$, et la raie D_2 , de haute énergie [$\lambda_0^{(2)} \approx 589,0$ nm], correspond à la transition optique $3S_{1/2} - 3P_{3/2}$. Cette séparation spectrale est d'origine relativiste.

Des effets relativistes sont observables également dans le spectre d'émission d'une lampe au mercure. Ils sont présentés dans l'annexe 2.

CONCLUSION

L'observation des spectres de raies donnés par des lampes à décharge est une expérience courante de l'enseignement. Si l'on ne cache pas alors que la discrétisation des spectres provient de l'existence de niveaux d'énergie discrets dans les atomes, il peut être intéressant aussi de mentionner que les structures fines de certaines raies ont une origine relativiste. On a présenté ici, à la fois dans une expérience et théoriquement, l'exemple du doublet D du sodium ; sa séparation spectrale est certes faible : 0,6 nm, mais elle est néanmoins observable sans difficulté majeure. Pour plus de facilité expérimentale, le doublet jaune du mercure (579 nm et 577 nm) peut être mis en avant ; mais sa théorie est plus difficile du fait que l'atome de mercure possède deux électrons extérieurs. Et pour plus de facilité expérimentale encore, on peut éventuellement citer les raies du mercure à 546 nm (verte), 436 nm (bleue) et 405 nm (violette), qui proviennent d'un niveau atomique qui se décompose, par un effet relativiste, en un triplet de niveaux ; bref, les effets de la relativité ne sont pas toujours difficilement décelables...

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient chaleureusement Yves Chanteux pour l'accès aux belles salles et aux beaux matériels de la préparation à l'Agrégation interne de physique-chimie de l'université Paris-7 Denis-Diderot, et Jérôme Jovet pour sa collaboration expérimentale passionnée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Genin « De l'analyse spectrale aux spectroscopies : histoire et applications » *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.* Vol. 100, n° 881, p. 235-246, février 2006.
- [2] M. Saillard « Notes sur l'histoire de la spectroscopie : le problème posé par la raie jaune du sodium » *Bull. Un. Phys.* n° 655, p. 1157-1175, juin 1983. Erratum : *Bull. Un. Phys.* n° 659, p. 418, décembre 1983.
- [3] S. C. Gladden “David Alter and the development of spectrum analysis before Kirchoff” *Am. J. Phys.* Vol. 12, n° 6, p. 362-366, december 1944.
- [4] Wikipédia, "Spectroscopie" : <https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie>
- [5] B. Pourprix « La naissance de la physique quantique : rupture et continuité » *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.* Vol. 104, n° 928, p. 1037-1050, novembre 2010.
- [6] W. Heisenberg “Development of concepts in the history of quantum theory” *Am. J. Phys.* Vol. 43, n° 5, p. 389-394, may 1975.
- [7] J.-C. Boudenot et G. Cohen-Tannoudji « Max Planck et la naissance de la mécanique quantique » *Bull. Un. Phys.* Vol. 95, n° 831, p. 349-359, février 2001.
- [8] M. Paty « Les contributions d'Einstein à l'élaboration de la première théorie des quanta » *Bull. Un. Phys.* n° 631, p. 693-709, février 1981.
- [9] J. S. Rigden “Niels Bohr and the quantum atom: the Bohr model of atomic structure 1913-1925, by H. Kragh” (book review) *Am. J. Phys.* Vol. 81, n° 3, p. 237-238, march 2013.
- [10] M. Bowen and J. Coster “Born's discovery of the quantum-mechanical matrix calculus” *Am. J. Phys.* Vol. 48, n° 6, p. 491-492, june 1980.
- [11] K. Gottfried “P. A. M. Dirac and the discovery of quantum mechanics” *Am. J. Phys.* Vol. 79, n° 3, p. 261-266, march 2011.
- [12] R. Karam “Schrödinger's original struggles with a complex wave function” *Am. J. Phys.* Vol. 88, n° 6, p. 433-438, june 2020.
- [13] J. Fernandez « En vue d'une initiation à la mécanique quantique en classes préparatoires » *Bull. Un. Phys.* n° 682, p. 579-616, mars 1986.
- [14] G. G. « Le spectre du sodium et l'origine de la notation s, p, d, f » *Bull. Un. Phys.* n° 508 (1), p. 57-62, octobre 1968.
- [15] G. Guinier « Le spin de l'électron » *Bull. Un. Phys.* n° 426, p. 204-219, janvier-février 1956.
- [16] M. Chapelet « Spectroscopie à bon marché » *Bull. Un. Phys.* n° 659, p. 323-327, décembre 1983.
- [17] M. Le Fur « Spectrographie d'amateur » *Bull. Un. Phys.* n° 726, p. 899-915, juillet-août-septembre 1990.
- [18] L. Antigny et P. Paris « Spectroscopie en classe de seconde : dispositif pour l'étude expérimentale » *Bull. Un. Phys.* Vol. 95, n° 832, p. 617-621, mars 2001.
- [19] Sextant *Optique expérimentale* (Hermann 1997), chapitre V.
- [20] R. Pelletier « Sur quelques expériences d'optique – Fiche 6 : Inversion des raies du sodium (raies de Fraunhofer) » *Bull. Un. Phys.* Vol. 95, n° 832, p. 611-613, mars 2001.
- [21] G. Dravet « Comment observer le spectre d'absorption du sodium ? (Travaux pratiques de seconde) » *Bull. Un. Phys.* Vol. 95, n° 835, p. 1073-1074, juin 2001.
- [22] R. Dargent « Support de réseau adaptable à la plate-forme d'un goniomètre » *Bull. Un. Phys.* n° 411, p. 393-394, août-septembre 1953.
- [23] « Réglage de l'horizontalité de la lunette et du plateau d'un goniomètre » <https://www.youtube.com/watch?v=SMZDo8UqAtc>
- [24] <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/sodiumtable2.htm>
- [25] A. S. Taylor, A. R. Hyde, and O. V. Batishchev “Zeeman effect experiment with high-resolution spectroscopy for advanced physics laboratory” *Am. J. Phys.* Vol. 85, n° 8, p. 565-574, august 2017.
- [26] J.-P. Lecardonnell et R. Barbet-Massin « Une manipulation de spectrométrie par transformation de Fourier » *Bull. Un. Phys.* Vol. 93, n° 815 (2), p. 7-23, juin 1999.
- [27] P. Prié « Mesure d'une longueur d'onde avec le Michelson » *Bull. Un. Phys.* n° 767 (1), p. 1363-1366, octobre 1994.

- [28] A. J. Olson, E. J. Carlson, and S. K. Mayer “Two-photon spectroscopy of rubidium using a grating-feedback diode laser” *Am. J. Phys.* Vol. 74, n° 3, p. 218-223, march 2006.
- [29] D. W. Preston “Doppler-free saturated absorption: Laser spectroscopy” *Am. J. Phys.* Vol. 64, n° 11, p. 1432-1436, november 1996.
- [30] B. Cagnac et J.-C. Pebay-Peyroula *Physique atomique - tome 2* (Dunod Université, Bordas 1982), chapitres XIV à XVI.
- [31] G. Guinier « Configuration électronique des atomes et propriétés chimiques » *Bull. Un. Phys.* n° 519 (1), p. 137-144, novembre 1969.
- [32] G. E. Uhlenbeck and S. Goudsmit “Spinning electrons and the structure of spectra” *Nature* Vol. 117, n° 2938, p. 264-265, february 1926.
- [33] L. H. Thomas “The motion of the spinning electron” *Nature* Vol. 117, n° 2945, p. 514, april 1926.
- [34] A. Pais “George Uhlenbeck and the discovery of electron spin” *Physics Today* Vol. 42, n° 12, p. 34-40, december 1989.
- [35] P. A. M. Dirac “The Quantum Theory of the Electron” *Proc. R. Soc. Lond. A* Vol. 117, n° 778, p. 610-624, february 1928.
- [36] P. A. M. Dirac “The Quantum Theory of the Electron - Part II” *Proc. R. Soc. Lond. A* Vol. 118, n° 779, p. 351-361, march 1928.
- [37] L. I. Schiff *Quantum mechanics* (McGraw Hill 1955), chapters XI and XII.
- [38] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë *Mécanique quantique - tome II* (Hermann 1986), chapitre XII.
- [39] Wikipédia, "Interaction spin-orbite" : https://fr.wikipedia.org/wiki/Interaction_spin-orbite
- [40] L. H. Thomas “The calculation of atomic fields” *Proc. Cambridge Phil. Soc.* Vol. 23, n° 5, p. 542-548, january 1927.
- [41] D. R. Hartree “The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field” *Proc. Cambridge Phil. Soc.* Vol. 24, n° 1, p. 89-132, january 1928.
- [42] P. A. M. Dirac “Note on exchange phenomena in the Thomas atom” *Proc. Cambridge Phil. Soc.* Vol. 26, n° 3, p. 376-385, july 1930.
- [43] Wikipédia, "Structure fine" : https://fr.wikipedia.org/wiki/Structure_fine
- [44] G. Guinier *Éléments de physique moderne théorique - tome II* (Bordas 1950), chapitre V.
- [45] J. Chanussot « Structure fine d'atomes à un et deux électrons optiques » *Bull. Un. Phys.* n° 581, p. 559-561, février 1976.
- [46] <https://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/mercurytable2.htm>

ANNEXE 1

Structure fine de la raie D du sodium

Les niveaux d'énergie $3S$ et $3P$ de l'atome de sodium (cf. section 2) sont déterminés dans le cadre de l'*approximation du champ central* [30], où l'électron extérieur se voit attribuer l'énergie potentielle $W(r)$ due à son interaction électrostatique moyenne avec le noyau et les 10 autres électrons ; r est la distance de l'électron considéré au noyau. La forme exacte de $W(r)$ résulte de développements théoriques spécialisés, qui ne sont pas abordés ici [40-42].

La relativité apporte trois contributions correctives à $W(r)$ [38]. Deux d'entre elles déplacent (légèrement) en énergie les niveaux $3S$ et $3P$, sans les décomposer ; la 3^e est l'*énergie spin-orbite*

$$W_{SO} = \xi(r) \vec{l} \cdot \vec{s}, \quad \text{où} \quad \xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dW}{dr},$$

avec \vec{l} et \vec{s} les moments cinétiques orbital et de spin (en unité \hbar) de l'électron extérieur, $\hbar = h/2\pi$ la constante de Planck réduite, m_e la masse de l'électron, et c la célérité de la lumière dans le vide. L'effet de la contribution W_{SO} sur les niveaux d'énergie est traité perturbativement.

Niveau fondamental $3S$

Le niveau fondamental $3S$ est caractérisé par le nombre quantique orbital $L = l = 0$, donc on a $W_{SO} = 0$ dans le sous-espace des états $|3S ; m_s = \pm 1/2\rangle$ associés au niveau fondamental (m_s est la projection du spin \vec{s} sur un axe arbitraire). Ainsi, l'interaction spin-orbite est sans effet sur le niveau fondamental $3S$; celui-ci est noté dorénavant $3S_{1/2}$, pour rappeler que ce niveau possède un moment cinétique total $J = 1/2$ (qui coïncide avec le spin $s = 1/2$ de l'électron extérieur).

Premier niveau excité $3P$

Le niveau $3P$ est caractérisé par le nombre quantique orbital $L = l = 1$. L'opérateur spin-orbite W_{SO} est à diagonaliser dans le sous-espace des états $|3P ; m_L = 0, \pm 1 ; m_s = \pm 1/2\rangle$ associés à ce niveau, ce qui revient à diagonaliser $W_{SO}^{(3P)} = a \vec{l} \cdot \vec{s}$ dans le sous-espace $\{L = 1, s = 1/2\}$, où l'on a défini la constante $a = \int_0^{+\infty} \xi(r) R_{31}(r)^2 r^2 dr$ ($a > 0$), $R_{31}(r)$ étant la partie radiale commune des fonctions d'onde associées aux états $|n = 3 ; l = 1, m_l = 0, \pm 1\rangle$.

Cette diagonalisation est immédiate par utilisation de la base standard $|J, m_J\rangle$ correspondant au moment cinétique total $\vec{J} = \vec{l} + \vec{s}$, le nombre quantique associé pouvant être $J = |1 - 1/2| = 1/2$ ou $J = 1 + 1/2 = 3/2$. En effet, comme $\vec{J}^2 = \vec{l}^2 + \vec{s}^2 + 2 \vec{l} \cdot \vec{s}$, $W_{SO}^{(3P)}$ s'écrit sous la forme

$$W_{SO}^{(3P)} = a \vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{a}{2} [\vec{J}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2].$$

Ainsi le niveau $3P$ se trouve-t-il scindé en deux sous-niveaux de *structure fine* [43] :

(1) un sous-niveau $3P_{1/2}$ avec $J = 1/2$, dont les états $|J = 1/2, m_J = \pm 1/2\rangle$ subissent le décalage énergétique $\Delta_{1/2} = \frac{a}{2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - 1(1 + 1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right] = -a$;

(2) un sous-niveau $3P_{3/2}$ avec $J = 3/2$, dont les états $|J = 3/2, m_J = \pm 1/2, \pm 3/2\rangle$ subissent le décalage énergétique $\Delta_{3/2} = \frac{a}{2} \left[\frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) - 1(1 + 1) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \right] = +a/2$.

Les deux sous-niveaux $3P_{1/2}$ et $3P_{3/2}$ sont donc séparés de l'énergie $3a/2$. Cette structure fine du niveau $3P$ a pour conséquence le dédoublement de la raie D. Connaissant les longueurs d'onde des deux composantes de cette raie, on en déduit la valeur expérimentale de a : $a = 1,422$ meV.

La figure 4 est un schéma simplifié des niveaux d'énergie de l'atome de sodium [20, 14, 44, 24]. En plus des niveaux $3S$ et $3P$ qui sont d'intérêt pour la raie D, quelques autres niveaux sont montrés afin de mettre en exergue quelques transitions optiques existant dans le domaine visible (ces raies sont beaucoup moins intenses que la raie D) ; tous les niveaux sont dédoublés du fait de

l'interaction spin-orbite, exceptés les niveaux $nS_{1/2}$ (la figure 4 néglige le dédoublement des niveaux nD). Par exemple, le doublet rouge (616,1 nm et 615,4 nm) provient de la transition $3P - 5S_{1/2}$; on peut vérifier que la séparation énergétique qu'il manifeste est la même que celle révélée par le doublet D : il s'agit de celle du niveau $3P$. Dans l'expérience de la section 1, on observe, en plus des doublets jaune et rouge déjà cités, un doublet vert (568,8-568,3 nm), deux doublets verts-bleus (515,3-514,9 nm et 498,3-497,9 nm) et un doublet bleu (466,9-466,5 nm) [24].

On peut remarquer finalement que les spectres des autres éléments alcalins, notamment [45] ceux du rubidium Rb ($Z = 37$, $[\text{Kr}]5s^1$) ou du césium Cs ($Z = 55$, $[\text{Xe}]6s^1$), s'interprètent suivant les lignes qui ont été ébauchées ici sur le cas du sodium.

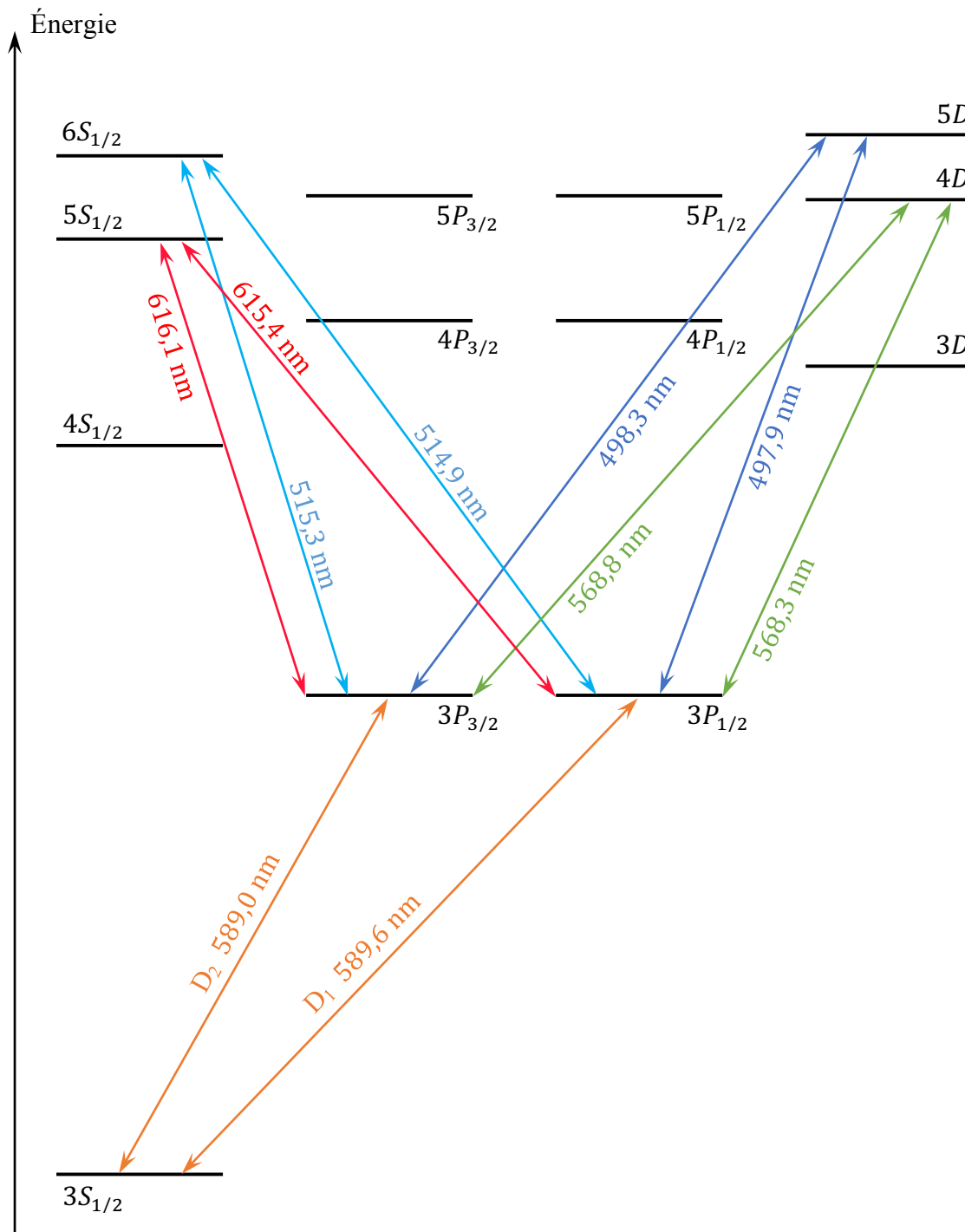


Figure 4 - Niveaux d'énergie et spectre du sodium. Seules quelques raies optiques sont montrées.

ANNEXE 2

Niveaux d'énergie de l'atome de mercure

Si le spectre du mercure Hg ($Z = 80$) est couramment étudié dans l'enseignement, son interprétation est plus subtile que pour le sodium car deux électrons extérieurs sont alors en jeu, et non plus un seul. En effet, le niveau fondamental du mercure possède la configuration électronique $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$: deux électrons extérieurs sont présents sur la sous-couche $6s$, et toutes les sous-couches internes sont complètes. Les deux électrons extérieurs ont les nombres quantiques $n_1 = 6, l_1 = 0$ et $n_2 = 6, l_2 = 0$: le niveau fondamental est noté $6S$, la lettre S désignant un moment orbital global $L = l_1 + l_2 = 0$. Cependant, il manque une information sur le spin global : comme il résulte de la composition des spins $s_1 = 1/2$ et $s_2 = 1/2$ des deux électrons extérieurs, ce spin global peut être $S = 0$ ou 1 *a priori*. Mais la *règle d'exclusion de Pauli* interdisant que les électrons soient dans un même état $n = 6, l = 0, m_s = +1/2$ (ou $n = 6, l = 0, m_s = -1/2$), le spin global 1 est donc impossible, et seule la valeur nulle est permise. Pour mentionner que les deux électrons extérieurs sont dans un singulet de spin global $S = 0$ ($m_{s_1} = +1/2$ et $m_{s_2} = -1/2$, ou *vice versa*), la notation $6S$ se voit ajouter le préfixe 1 en puissance : 6^1S .

Le premier niveau excité de l'atome de mercure correspond à la configuration $(\dots)6s6p$: l'un des deux électrons extérieurs est promu sur la sous-couche $6p$, d'énergie immédiatement supérieure à celle de la sous-couche $6s$. Ces deux électrons possèdent les nombres quantiques $n_1 = 6, l_1 = 0$ et $n_2 = 6, l_2 = 1$; le moment orbital global étant donc $L = l_1 + l_2 = 1$, le premier niveau excité de l'atome est noté $6P$. En ce qui concerne le spin global, les deux valeurs $S = 0$ (singulet de spin) et $S = 1$ (triplet de spin) sont permises, et la *règle de Hund* [30] sépare le niveau $6P$ en deux sous-niveaux 6^3P (triplet, à basse énergie) et 6^1P (singulet, à haute énergie). Les premiers niveaux d'énergie 6^1S , 6^3P et 6^1P de l'atome de mercure sont montrés sur la figure 5(a).

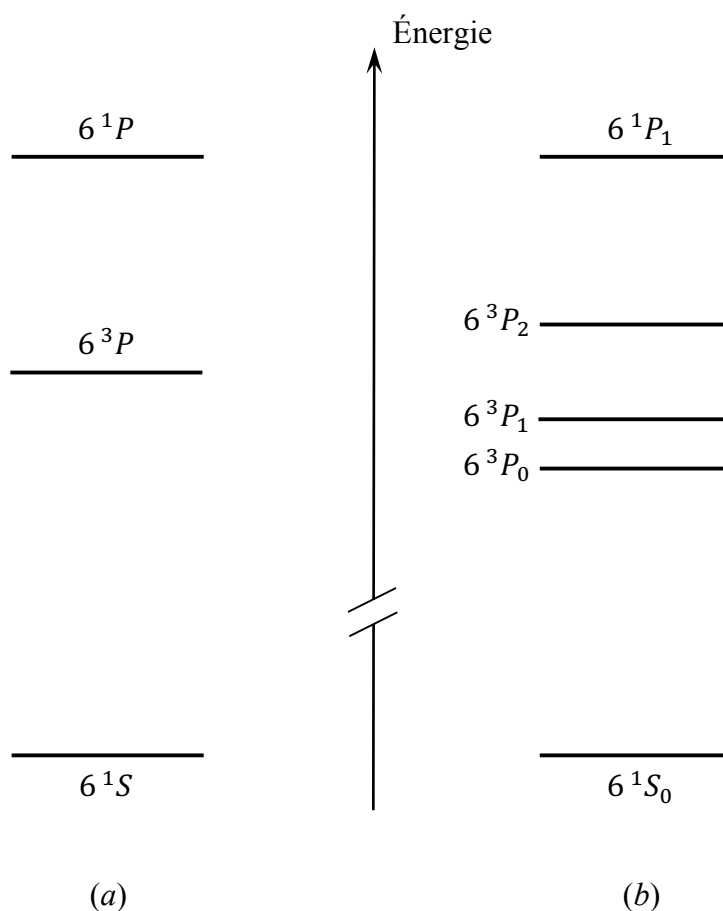


Figure 5 - Niveau d'énergie fondamental 6^1S et premiers niveaux excités 6^3P et 6^1P de l'atome de mercure ; l'interaction spin-orbite est négligée en (a), et prise en compte en (b).

On considère à ce stade l'interaction spin-orbite. Sa contribution énergétique s'écrit

$$W_{SO} = \xi(r_1) \vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 + \xi(r_2) \vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2 ,$$

où les indices 1 et 2 font référence à l'un et l'autre des électrons extérieurs. Dans une analyse en perturbation de l'effet de W_{SO} sur les niveaux d'énergie 6^1S , 6^3P et 6^1P , l'opérateur W_{SO} doit être diagonalisé dans le sous-espace des états $|n_1 = 6; l_1, m_{l_1}; m_{s_1}\rangle |n_2 = 6; l_2, m_{l_2}; m_{s_2}\rangle$, ce qui revient à diagonaliser la contribution $W'_{SO} = a_1 \vec{l}_1 \cdot \vec{s}_1 + a_2 \vec{l}_2 \cdot \vec{s}_2$ dans le sous-espace des états $|l_1, m_{l_1}; m_{s_1}\rangle |l_2, m_{l_2}; m_{s_2}\rangle$, où l'on a défini les constantes positives a_1 et a_2 par les relations $a_1 = \int_0^{+\infty} \xi(r) R_{6l_1}(r)^2 r^2 dr$ et $a_2 = \int_0^{+\infty} \xi(r) R_{6l_2}(r)^2 r^2 dr$. Comme le moment orbital global L et le spin global S sont des bons nombres quantiques (en l'absence de W_{SO}), on peut employer les relations suivantes [30] entre les opérateurs \vec{l}_1 et \vec{L} d'une part, et \vec{s}_1 et \vec{S} d'autre part :

$$\vec{l}_1 = \frac{\langle \vec{l}_1 \cdot \vec{L} \rangle_L}{L(L+1)} \vec{L} \text{ à } L = Cste, \quad \text{et} \quad \vec{s}_1 = \frac{\langle \vec{s}_1 \cdot \vec{S} \rangle_S}{S(S+1)} \vec{S} \text{ à } S = Cste,$$

et des relations semblables pour les opérateurs \vec{l}_2 et \vec{s}_2 . Par développement de $(\vec{L} - \vec{l}_1)^2 = \vec{l}_2^2$, il vient $2\vec{l}_1 \cdot \vec{L} = \vec{L}^2 + \vec{l}_1^2 - \vec{l}_2^2$, d'où $2\langle \vec{l}_1 \cdot \vec{L} \rangle_L = L(L+1) + l_1(l_1+1) - l_2(l_2+1)$; de la même manière, on obtient $2\langle \vec{l}_2 \cdot \vec{L} \rangle_L = L(L+1) + l_2(l_2+1) - l_1(l_1+1)$. À partir de $(\vec{S} - \vec{s}_1)^2 = \vec{s}_2^2$, il vient $2\langle \vec{s}_1 \cdot \vec{S} \rangle_S = S(S+1)$ car $s_1 = s_2 = 1/2$; et on a également $2\langle \vec{s}_2 \cdot \vec{S} \rangle_S = S(S+1)$. Finalement, dans chaque niveau à $L = Cste$ et $S = Cste$ le couplage spin-orbite adopte la forme

$$W_{SO}^{(6,L,S)} = A \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{A}{2} [\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2],$$

où est introduite la constante $A = a_1 \frac{L(L+1)+l_1(l_1+1)-l_2(l_2+1)}{4L(L+1)} + a_2 \frac{L(L+1)+l_2(l_2+1)-l_1(l_1+1)}{4L(L+1)}$, et où intervient le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ des deux électrons extérieurs.

Il apparaît donc que l'interaction spin-orbite est sans effet sur les niveaux 6^1S et 6^1P , car ils sont tous deux des singulets de spin $S = 0$. Ces niveaux sont maintenant notés 6^1S_0 et 6^1P_1 pour mentionner qu'ils possèdent les nombres quantiques $J = 0$ et $J = 1$, respectivement. Cependant, le premier niveau excité 6^3P ($L = 1$, $S = 1$) n'est pas insensible au couplage spin-orbite. Celui-ci est diagonalisé dans la base standard $|J, m_J\rangle$ avec $J = 0$ ou 1 ou 2 , et le niveau 6^3P se retrouve donc scindé en trois sous-niveaux de structure fine :

- (1) un sous-niveau de basse énergie 6^3P_0 où $J = 0$, dont l'état $|J = 0, m_J = 0\rangle$ subit le décalage $\Delta_0 = \frac{A}{2} [0(0+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = -2A$ (où $A = a_2/2 > 0$);
- (2) un sous-niveau intermédiaire 6^3P_1 où $J = 1$, dont les états $|J = 1, m_J = 0, \pm 1\rangle$ subissent le décalage $\Delta_1 = \frac{A}{2} [1(1+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = -A$;
- (3) un sous-niveau de haute énergie 6^3P_2 où $J = 2$, dont les états $|J = 2, m_J = 0, \pm 1, \pm 2\rangle$ subissent le décalage $\Delta_2 = \frac{A}{2} [2(2+1) - 1(1+1) - 1(1+1)] = +A$.

Les premiers niveaux d'énergie de l'atome de mercure sont montrés sur la figure 5(b). La figure 6 est un schéma simplifié des niveaux d'énergie du même élément [30, 44, 46], qui permet de comprendre l'origine de quelques raies optiques du mercure, particulièrement dans les domaines ultra-violet et visible. Le doublet jaune (579 nm et 577 nm) provient de la transition $6^1P_1 - 6^3D$, dans laquelle seuls deux sous-niveaux 6^3D interviennent (à cause des règles de sélection, non discutées ici). En outre, les trois raies à 546 nm, 436 nm et 405 nm proviennent de la transition $6^3P - 7^3S_1$ et de la structure fine du niveau 6^3P en trois sous-niveaux. Cependant, ces trois longueurs d'onde ne sont pas tout à fait en adéquation avec les positions énergétiques calculées de ces trois sous-niveaux (là où la théorie ci-dessus prédit un écart $6^3P_1 - 6^3P_2$ double de l'écart

$6^3P_0 - 6^3P_1$, l'expérience décèle un facteur $\approx 2,6$), ce qui témoigne de la validité limitée du calcul en perturbation de la structure fine du niveau 6^3P .

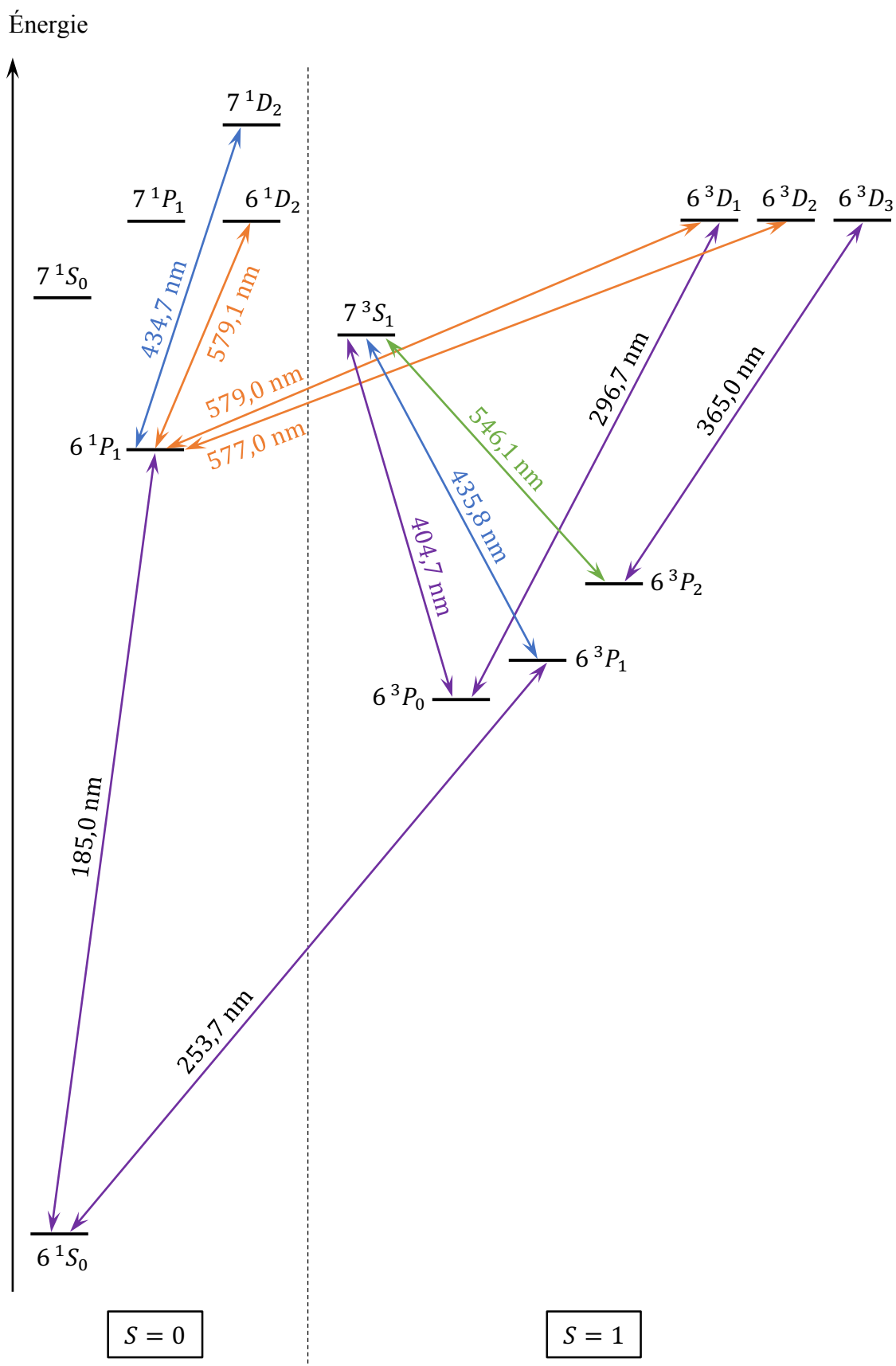


Figure 6 - Niveaux d'énergie et spectre du mercure. Seules les raies des domaines visible et ultra-violet sont montrées ; dans l'ultra-violet, ne figurent que les raies les plus intenses.