

3. L'ATOME

3.1. L'atome à un électron

A priori le système est constitué d'un noyau de charge électrique Ze ($Z=1$ pour l'atome d'hydrogène, $Z > 1$ pour les ions hydrogénoïdes) et d'un seul électron de charge $-e$. Compte tenu de la différence de masse entre noyau et électron et de la nécessité de faire intervenir la masse réduite $\mu = Mm/(m+M)$ (où M et m sont les masses respectives du noyau et de l'électron), μ se ramène à m avec pour conséquence que l'on peut considérer le noyau comme fixe et, partant, ne s'intéresser qu'au comportement de l'électron (approximation de Born-Oppenheimer). Le système à prendre en compte est donc l'électron, soumis à la seule interaction coulombienne (électrostatique) de la part du noyau ; les variables ne sont autres que les variables de position de l'électron par rapport au noyau (pour des raisons de commodité, on utilisera les coordonnées sphériques). L'objectif de ce chapitre est, entre autres, la détermination des valeurs propres et fonctions propres de l'hamiltonien qui a été établi au chapitre 1 (exercice 1.2) et qui peut s'écrire

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.1)$$

Les valeurs de l'énergie (valeurs propres de \hat{H}) permettent en particulier de calculer les fréquences des transitions électroniques alors que les fonctions propres, connues sous le nom d'orbitales, interviennent dans la construction de fonctions d'onde approchées qui permettent de prévoir les propriétés des atomes à plusieurs électrons ou des molécules.

L'équation de Schrödinger issue de (3.1) s'exprime plus simplement par le biais des unités atomiques (u.a.) qui sont essentiellement :

- le Bohr pour l'unité de longueur $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/me^2 = 5,310^{-11}m$ (a_0 : rayon de la première orbite de Bohr)

- le Hartree pour l'unité d'énergie, égal à deux fois l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène : $me^4/[4\pi\epsilon_0)^2\hbar^2] = 4,359 \cdot 10^{-18} J$.

Exercice 3.1. : Exprimer en unités atomiques l'équation de Schrödinger décrivant le comportement de l'électron dans l'atome à un électron.

On aboutit à

$$\boxed{-\frac{1}{2}\Delta\psi - \frac{Z}{r}\psi = E\psi} \quad (3.2)$$

3.2. Aperçu sur la résolution de l'équation de Schrödinger (atome à un électron sans tenir compte du spin)

En insérant l'expression de Δ en coordonnées sphériques (formule 2.12) dans l'équation précédente, il vient

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] - \frac{Z}{r} + \frac{1}{2\hbar^2 r^2} \hat{L}^2 \right\} \psi = E\psi \quad (3.3)$$

Exercice 3.2. En se fondant, entre autres, sur l'expression (3.3), montrer que \hat{H} , \hat{L}_z et \hat{L}^2 commutent.

Comme \hat{H} , \hat{L}_z et \hat{L}^2 commutent, ces trois opérateurs doivent admettre le même système de fonctions propres. Les fonctions propres communes à \hat{L}_z et \hat{L}^2 étant les harmoniques sphériques, on peut envisager comme fonction propre de l'hamiltonien : $\psi = R(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)$, où l'harmonique sphérique $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ est telle que $\hat{L}^2 Y_\ell^m = \hbar^2 \ell(\ell+1)Y_\ell^m$ et $\hat{L}_z Y_\ell^m = \hbar m Y_\ell^m$. En reportant ψ dans (3.3), il vient

$$\left\{ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \left[2E + \frac{2Z}{r} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R(r) \right\} Y_\ell^m(\theta, \varphi) = 0 \quad (3.4)$$

qui conduit à une équation différentielle relative à $R(r)$, justifiant ainsi la solution $\psi = R(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)$. On peut montrer que la résolution de cette équation différentielle en $R(r)$ ne conduit à des solutions physiquement acceptables (fonction non infinie pour $r \rightarrow 0$ et nulle pour $r \rightarrow \infty$) que si l'énergie est de la forme

$$\boxed{E = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}} \quad (3.5)$$

où n (entier > 0) $\geq \ell + 1$

La partie radiale des fonctions ψ dépend donc des deux entiers n et ℓ ; un calcul complet fournit les fonctions suivantes pour les premières valeurs de n et ℓ (ces fonctions sont exprimées implicitement en u.a.) :

$$\boxed{\begin{aligned} R_{1,0} &= Z^{3/2} 2e^{-Zr} \\ R_{2,0} &= Z^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} (2 - Zr) e^{-Zr/2} \\ R_{2,1} &= Z^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} (Zr) e^{-Zr/2} \\ R_{3,0} &= Z^{3/2} \frac{1}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3} Zr + \frac{2}{27} Z^2 r^2 \right) e^{-Zr/3} \\ R_{3,1} &= Z^{3/2} \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(Zr - \frac{Z^2 n^2}{6} \right) e^{-Zr/3} \\ R_{3,2} &= Z^{3/2} \frac{4}{81\sqrt{30}} (Z^2 r^2) e^{-Zr/3} \end{aligned}} \quad (3.6)$$

3.3. Nomenclature des états de l'atome à un électron. Orbitales atomiques

Les fonctions d'onde ainsi obtenues :

$$\boxed{\Psi_{n,\ell,m} = R_{n,\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)} \quad (3.7)$$

sont appelées orbitales atomiques. Elles sont fonctions propres à la fois de \hat{H} , \hat{L}_z et \hat{L}^2 . Elles sont orthonormées et comme par construction

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1,$$

la partie radiale doit être telle que :

$$\int_0^\infty R_{n,\ell}(r)^2 r^2 dr = 1 \quad (3.8)$$

Les coefficients de normation de (3.6) sont calculés grâce aux intégrales eulériennes de formule générale :

$$\int_0^{\infty} \rho^{\alpha} e^{-\lambda\rho} d\rho = \frac{\alpha!}{\lambda^{\alpha+1}} \quad (3.9)$$

où α est un entier positif ou nul.

Exercice 3.3.

1) Dériver par rapport à λ l'intégrale du membre de droite de (3.9) puis, par un calcul itératif, démontrer le résultat donné par (3.9).

2) En partant de $R_{1,0} = N_{1,0}e^{-Zr}$ et $R_{2,0} = N_{2,0}(2 - Zr)e^{-Zr/2}$, calculer les coefficients de normation $N_{1,0}$ et $N_{2,0}$ que l'on retrouve dans (3.6).

Un état dépend donc de 3 nombres quantiques entiers n , ℓ et m qui sont déduits respectivement des valeurs propres de l'hamiltonien, de celles de \hat{L}^2 et de celles de \hat{L}_z :

- n : nombre quantique principal ; $n > 0$, déduit de la valeur de l'énergie ;
- ℓ : nombre quantique azimutal ; $0 \leq \ell \leq n-1$, déduit de la valeur propre de l'opérateur \hat{L}^2 ;
- m : nombre quantique magnétique ; $-\ell \leq m \leq \ell$, déduit de la valeur propre de l'opérateur \hat{L}_z .

On utilise généralement la nomenclature suivante :

$$n x_m$$

où $x = s, p, d, f$ pour $\ell = 0, 1, 2, 3$.

A l'exception du niveau fondamental ($n = 1, \ell = 0$), l'énergie est dégénérée.

Plutôt que les orbitales p_1 , p_{-1} et p_0 , on peut utiliser les orbitales

$$\begin{aligned} p_x &= (p_{-1} - p_1)/\sqrt{2} \\ p_y &= i(p_1 + p_{-1})/\sqrt{2} \\ p_z &\equiv p_0 \end{aligned} \quad (3.10)$$

(voir problème 2.2) qui sont toujours fonctions propres de \hat{H} et de \hat{L}^2 mais qui, à l'exception de p_0 , ne sont plus fonctions propres de \hat{L}_z . p_x et p_y sont cependant fonctions propres des opérateurs \hat{L}_x et \hat{L}_y respectivement.

De même pour les orbitales d :

$$\begin{aligned} d_{xz} &= (d_{-1} - d_1)/\sqrt{2} \\ d_{yz} &= i(d_1 + d_{-1})/\sqrt{2} \\ d_{xy} &= (d_2 - d_{-2})/(i\sqrt{2}) \\ d_{x^2-y^2} &= (d_2 + d_{-2})/\sqrt{2} \\ d_{z^2} &\equiv d_0 \end{aligned} \quad (3.11)$$

(voir problème 2.2).

Exercice 3.4. : En se référant au problème 2.2 et à (3.6), montrer que

1) $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ ont le même comportement vis-à-vis, respectivement, des axes x , y et z .

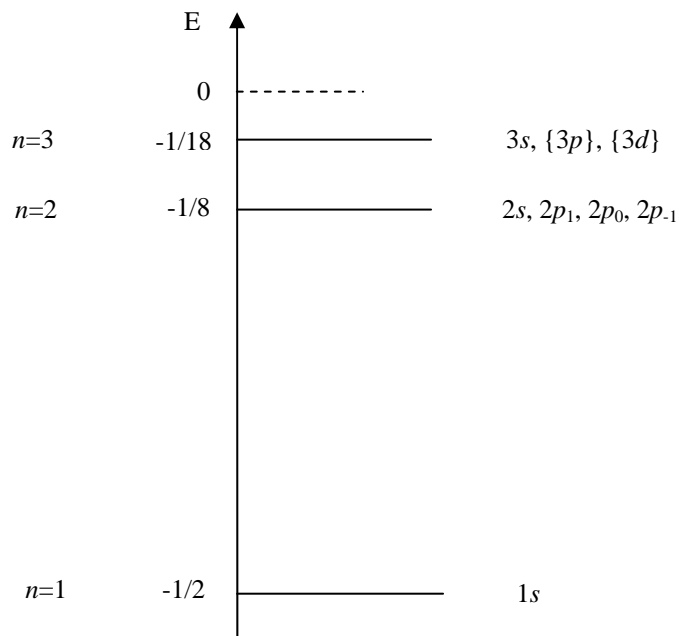
2) qu'il en va de même pour $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ vis-à-vis, respectivement, des plans xy , xz , et yz . Montrer enfin que $d_{x^2-y^2}$ se comporte du point de vue des variables angulaires comme (x^2-y^2) mais que d_{z^2} se comporte en fait comme $(3z^2-1)$.

Enfin, pour tenir compte du spin électronique, on introduira un quatrième nombre quantique $m_s = +1/2$ ou $-1/2$, ce qui conduit aux spin-orbitales :

$$\psi_{n,\ell,m,m_s} = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_\ell^m(\theta, \varphi) \cdot \eta_{m_s} \quad (3.12)$$

où η représente une fonction de spin ; $\eta_{m_s} = \begin{cases} \alpha & \text{pour } m_s = 1/2 \\ \beta & \text{pour } m_s = -1/2 \end{cases}$

Le diagramme des niveaux d'énergie électronique dans le cas de l'atome d'hydrogène est représenté ci-dessous



On peut remarquer que

- 1) plus n augmente, plus les niveaux se resserrent, l'énergie restant toujours négative,
- 2) le niveau $1s$ est très profond ce qui correspond à un état très stable lorsque l'atome d'hydrogène est impliqué dans une liaison chimique.

3.4. Représentation des orbitales atomiques

Il est important de connaître (de visualiser) la densité électronique, déduite du carré des orbitales atomiques, puisque celles-ci seront utilisées lors de l'édification des orbitales (moléculaires, de liaison...) qui permettent de décrire les liaisons chimiques. L'existence d'une liaison chimique est en effet gouvernée par la densité électronique entre les atomes impliqués dans ces liaisons.

La forme des orbitales atomiques - produit d'une fonction radiale et angulaire - permet, dans un premier temps, d'étudier :

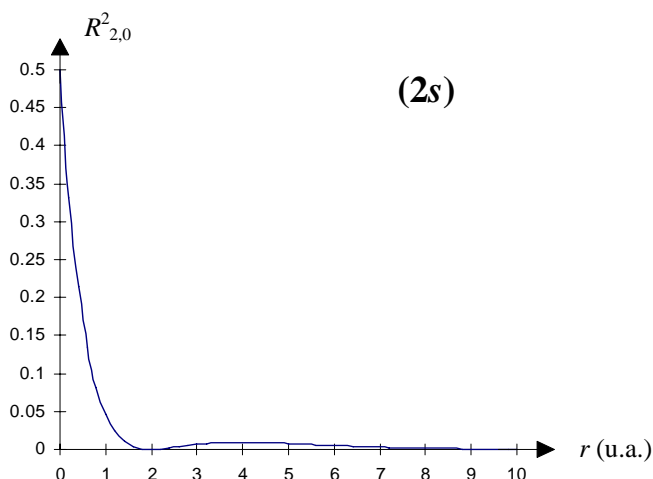
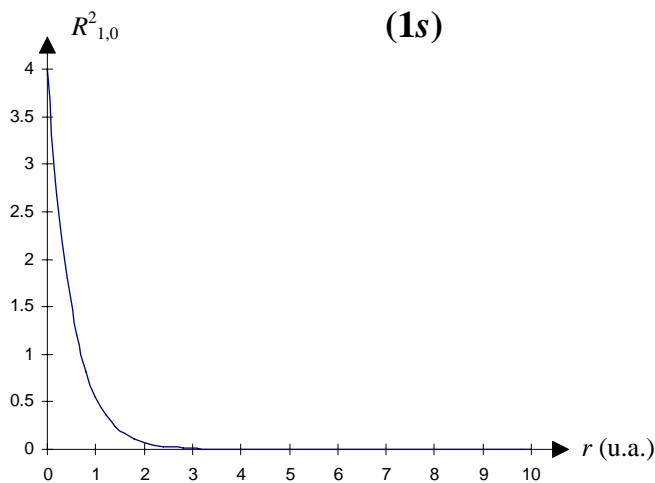
- l'évolution de la densité électronique en fonction de la distance au noyau par l'intermédiaire de $|R_{n,\ell}(r)|^2$.
- les propriétés directionnelles de cette distribution électronique, par l'intermédiaire du carré du module de la partie angulaire, soit $|Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2$. Elles sont primordiales lors de l'édification d'édifices moléculaires puisque ceux-ci ne relèvent plus de la symétrie sphérique effective qui caractérise l'atome isolé.

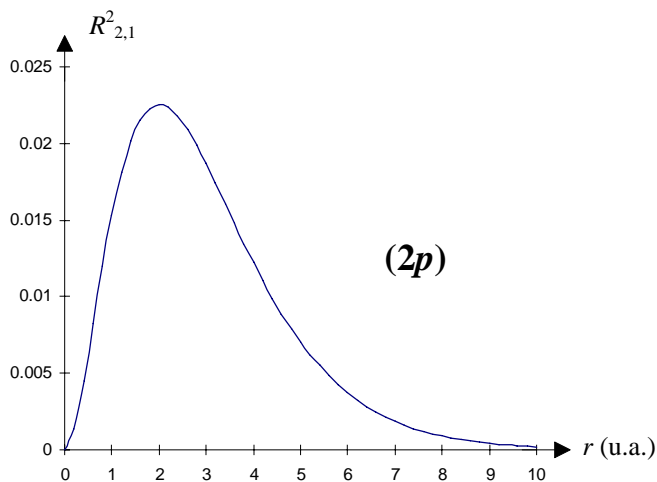
Enfin, on envisagera des représentations « globales » du carré de la fonction d'onde, qui traduisent donc à la fois les propriétés directionnelles et l'importance de la densité électronique en fonction de la distance au noyau.

Etude de la partie radiale

La quantité $R_{n,\ell}(r)^2$ représente la densité de probabilité correspondant à la présence de l'électron selon une direction donnée.

Elle est représentée sur la figure ci-dessous, en fonction de r exprimé en u.a., pour les fonctions d'onde correspondant à $n=1$ et 2 (à l'aide des expressions (3.6)) pour $Z=1$, atome d'hydrogène





On constate :

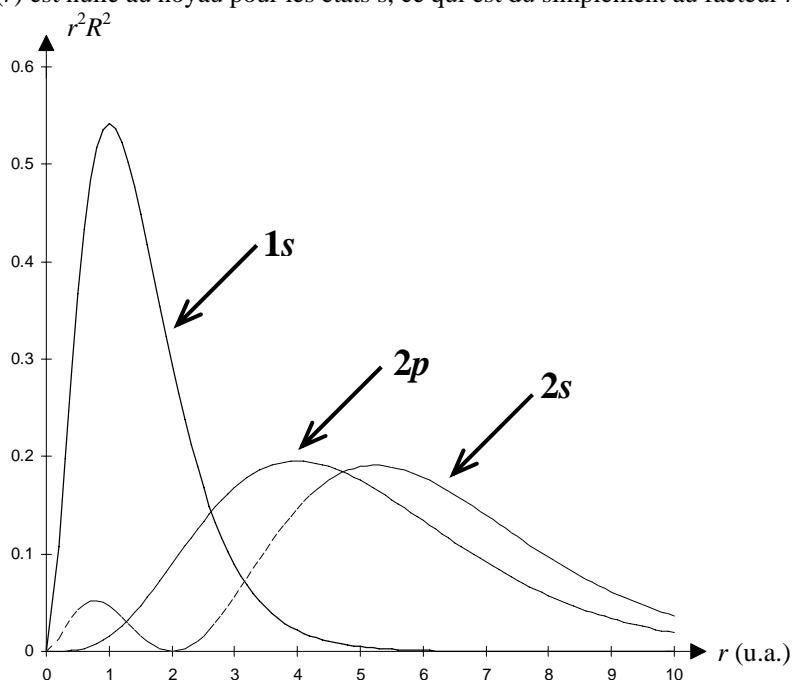
- que la densité électronique au noyau est non nulle pour $1s$ et $2s$; cette propriété, inconciliable avec le modèle de Bohr, est vraie pour tous les états s .
- qu'il peut exister des noeuds de probabilité.
- que la courbe de densité de probabilité est plus « étalée » pour $n=2$ que pour $n=1$. Cette propriété est générale : plus le nombre quantique principal est élevé, plus l'électron est en moyenne éloigné du noyau.

Exercice 3.5. : Calculer la valeur moyenne de r , distance noyau-électron dans l'atome d'hydrogène et pour les états $1s$, $2s$, $2p$ et $3d$.

Une autre représentation, peut-être plus figurative puisqu'elle fait abstraction des propriétés directionnelles, consiste à calculer la probabilité de présence entre deux sphères de rayons r et $r+dr$. Cette quantité, notée $p(r)$ et appelée densité de probabilité radiale, s'exprime simplement par :

$$p(r) = r^2 R_{n,\ell}(r)^2 \quad (3.13)$$

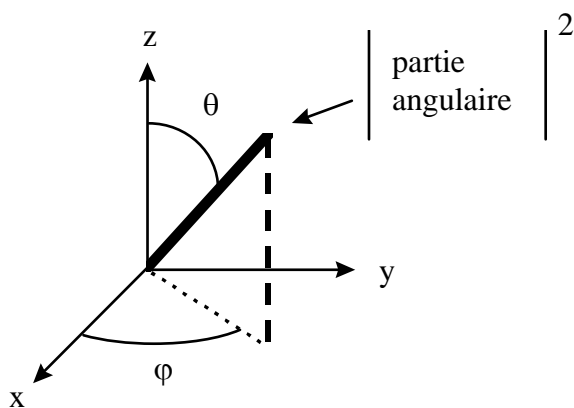
La simplicité de $p(r)$ tient au fait que les harmoniques sphériques sont normées par rapport à leurs variables θ et φ (voir paragraphe 2.4). La densité de probabilité radiale est représentée ci-après pour les premières orbitales. On remarque que $p(r)$ est nulle au noyau pour les états s , ce qui est dû simplement au facteur r^2 dans (3.13).



On peut noter que le maximum de la probabilité radiale, pour une orbitale $1s$, se situe à 1 u.a., distance égale précisément au rayon de la première orbite de Bohr. On peut également remarquer que la longueur de la molécule d'hydrogène (H-H : 0,74 Å ; valeur expérimentale) est égale à une fois et demi le rayon de la première orbite de Bohr.

Etude de la partie angulaire

La représentation polaire est la plus utilisée. Elle n'est cependant pas figurative en ce sens qu'elle indique exclusivement les propriétés directionnelles des orbitales. Elle consiste à définir un segment dont la longueur est proportionnelle au carré du module de la partie angulaire et à donner à ce segment l'orientation (θ, φ) , θ et φ étant les angles dont dépend la partie angulaire de la fonction d'onde. On joindra ensuite les extrémités de ces segments de façon à obtenir une courbe (ou une surface) continue. Du point de vue directionnel, seuls les nombres quantiques ℓ et m importent, le nombre quantique n ne figurant pas dans la partie angulaire des orbitales. Les considérations qui suivent s'appliquent donc à toutes les orbitales s quelle que soit la valeur de n , à toutes les orbitales p quelle que soit la valeur de n et à toutes les orbitales d quelle que soit la valeur de n .



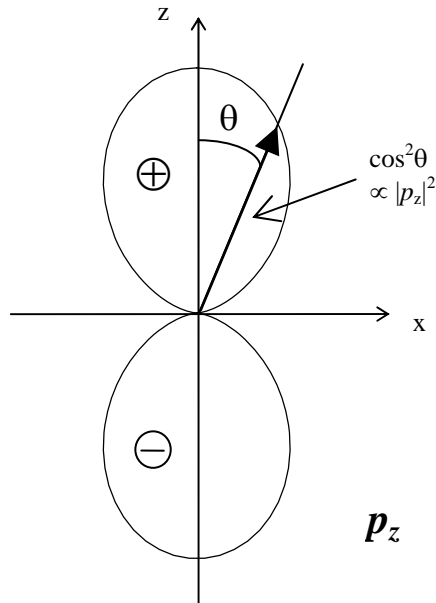
Orbitales s

La partie angulaire étant constante (égale à $1/\sqrt{4\pi}$), la surface joignant les segments, dont la longueur représente son carré, est tout simplement une sphère. La distribution électronique est de symétrie sphérique.

Orbitales p

On a vu précédemment que les comportements de l'orbitale p_z par rapport à l'axe z , de l'orbitale p_y par rapport à l'axe y et de l'orbitale p_x par rapport à l'axe x , étaient identiques. Il suffit donc d'étudier l'une de ces orbitales, par exemple p_z , et de transposer le résultat ainsi obtenu aux deux autres directions. On remarque que, à un facteur numérique près, la partie angulaire de $|p_z|^2$ est égale à $\cos^2 \theta$. Il y a donc symétrie cylindrique par rapport à l'axe z et il suffit de tracer la courbe correspondante dans un demi-plan (par exemple le plan xz), une représentation spatiale étant obtenue par rotation autour de l'axe z . Par ailleurs, comme $\cos^2 \theta = \cos^2 (\pi - \theta)$, il suffira d'établir la représentation polaire dans le quadrant xz et effectuer une symétrie par rapport à x . On obtient le tracé ci-dessous. Il convient d'insister sur le peu de signification physique de ces lobes. Leur extension signifie

simplement la direction de plus grande probabilité. On peut également remarquer, pour les orbitales p , l'existence d'un noeud de densité de probabilité au noyau (en fait, la totalité du plan x, y est nodale). On a coutume d'indiquer dans chaque lobe le signe de la fonction elle-même.

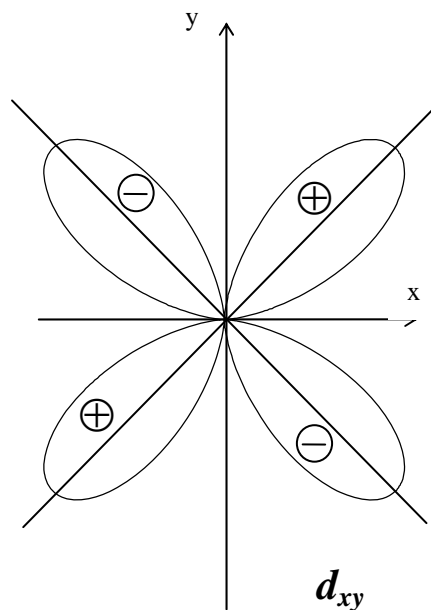


Orbitales d

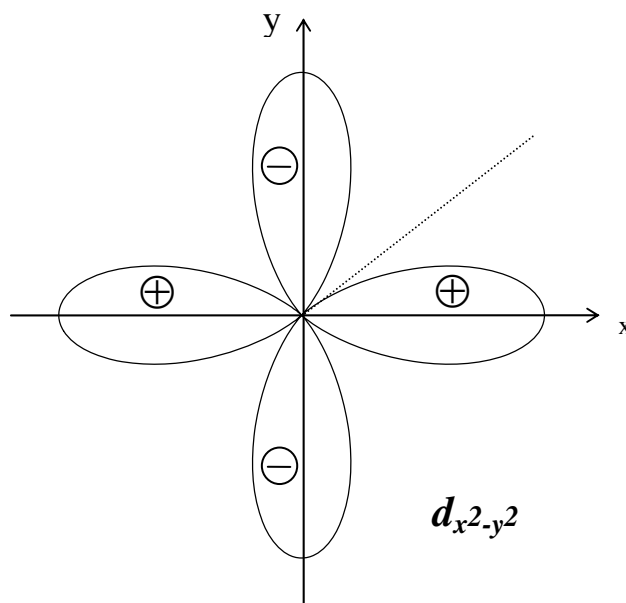
Les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} présentent le même comportement par rapport aux axes qui les indicent. Il suffira d'étudier une seule de ces fonctions, par exemple $|d_{xy}|^2$. On se placera tout d'abord dans le plan (x,y) sachant que pour tout autre plan contenant l'axe x , il suffit de multiplier la densité de probabilité par $\sin^4 \theta$ puisque $|d_{xy}|^2 \propto \sin^4 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi$. Dans le plan xy , on peut remarquer qu'il existe les symétries suivantes :

- par rapport à x et par rapport à y ;
- par rapport à la bissectrice de chaque quadrant puisque $\sin^2 \varphi \cos^2 \varphi = \frac{\sin^2(2\varphi)}{4}$, d'où symétrie par rapport à $\varphi = \pi/4$.

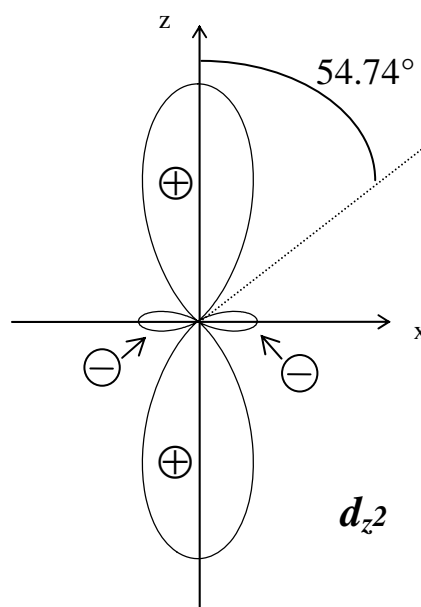
Le signe de la fonction dans chaque lobe se déduit du signe de xy .



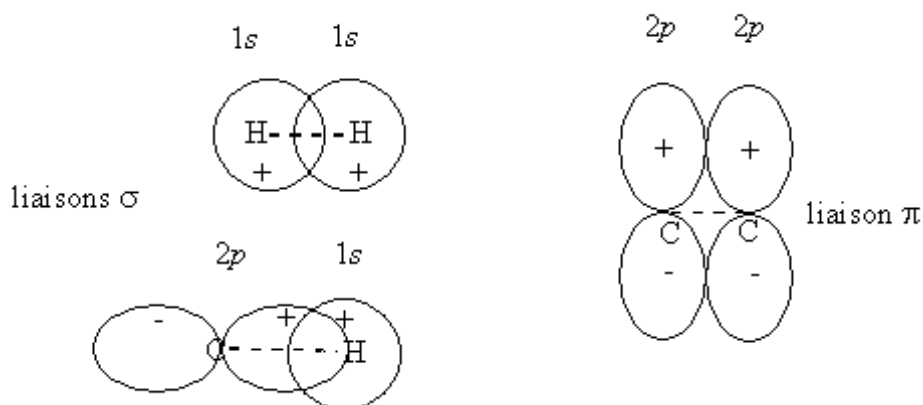
L'orbitale $d_{x^2-y^2}$ peut être représentée dans le plan xy , sachant que, dans tout autre plan contenant x et y , il suffira de multiplier le résultat obtenu (dans le plan xy) par $\sin^2 \theta$. Une étude des symétries analogue à celle présentée ci-dessus amène à la conclusion qu'il suffit de considérer le premier quadrant (xy) et de faire intervenir une symétrie par rapport à $\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi = 0$, donc pour $\cos(2\varphi) = 0$, autrement dit pour $\varphi = \pi/4$ (bissectrice du quadrant considéré). En outre, la densité électronique est maximale le long de l'axe x , d'une part, et le long de l'axe y , d'autre part.



La distribution électronique associée à l'orbitale d_{z^2} se comporte comme $(3\cos^2 \theta - 1)^2$. Il existe une symétrie de révolution par rapport à l'axe z . Il suffira donc de définir sa représentation dans le demi-plan (x,z) ; il existe également, dans ce plan, une symétrie par rapport à l'axe x , d'où une étude simplement dans ce premier quadrant. On remarque que la fonction s'annule pour $\cos^2 \theta = 1/3$, ce qui correspond à une valeur de l'angle θ de $54^\circ 74'$, parfois appelé « angle magique ».



Ces représentations polaires trouveront tout leur intérêt lorsqu'il s'agira de construire des orbitales représentant une liaison chimique. On sait qu'une liaison chimique s'accompagne d'un accroissement de la densité électronique entre les deux atomes considérés. On pourra donc le représenter par une combinaison de deux orbitales atomiques, associées à chacun des atomes, telle qu'entre les deux noyaux, l'amplitude de la fonction d'onde s'accroisse. Cette propriété est schématisée ci-dessous pour quelques situations typiques.



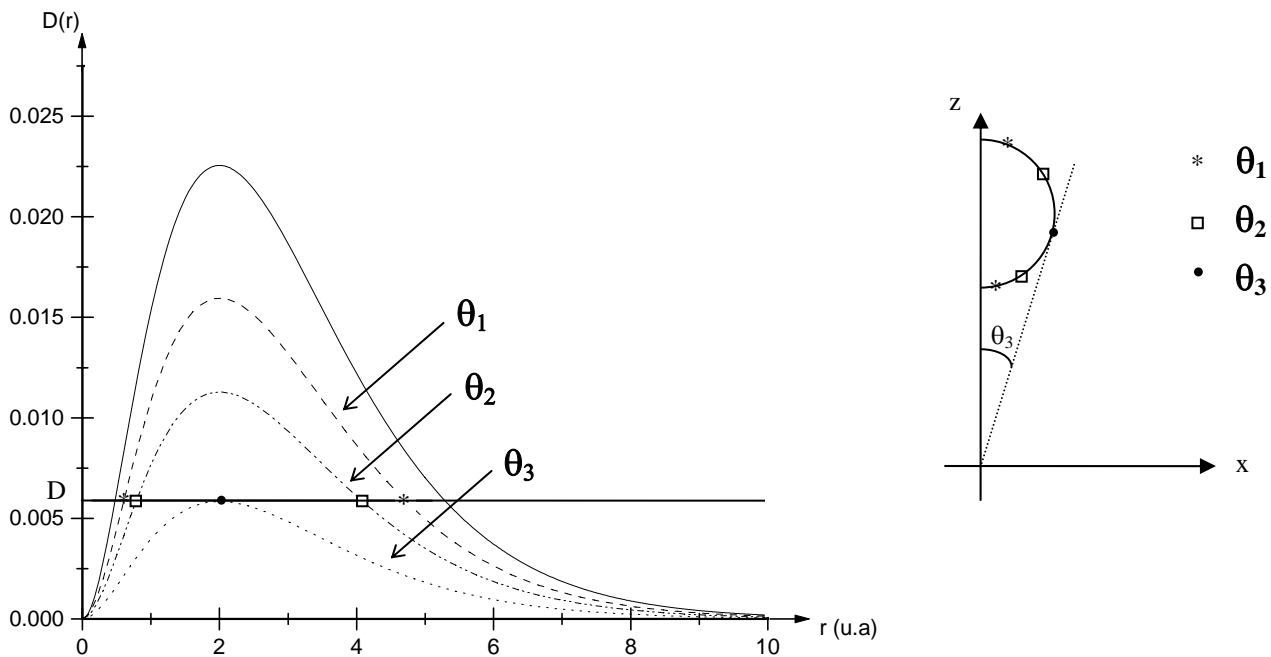
On peut remarquer que la facilité de créer des liaisons avec l'atome hydrogène est due à la symétrie sphérique de l'orbitale ($1s$) qui peut par conséquent être « utilisée » quelle que soit la direction de la liaison. Cette propriété est accentuée par le fait que l'énergie de l'état ($1s$) est la plus basse de toutes, conduisant ainsi à des édifices de plus grande stabilité.

Quant aux orbitales d , l'existence de « lobes » dans différentes directions explique la variété géométrique des complexes des métaux de transition.

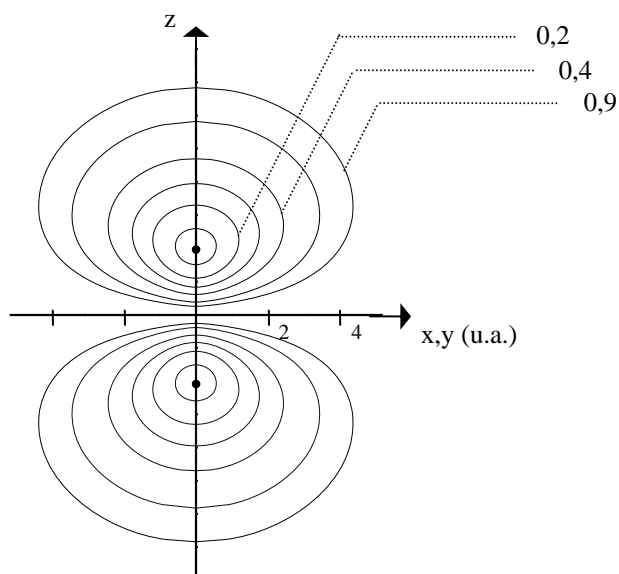
Représentations globales

Il s'agira ici de représenter l'évolution de la densité électronique aussi bien avec la distance au noyau qu'avec l'orientation du rayon-vecteur électron-noyau par rapport à un système d'axes fixes.

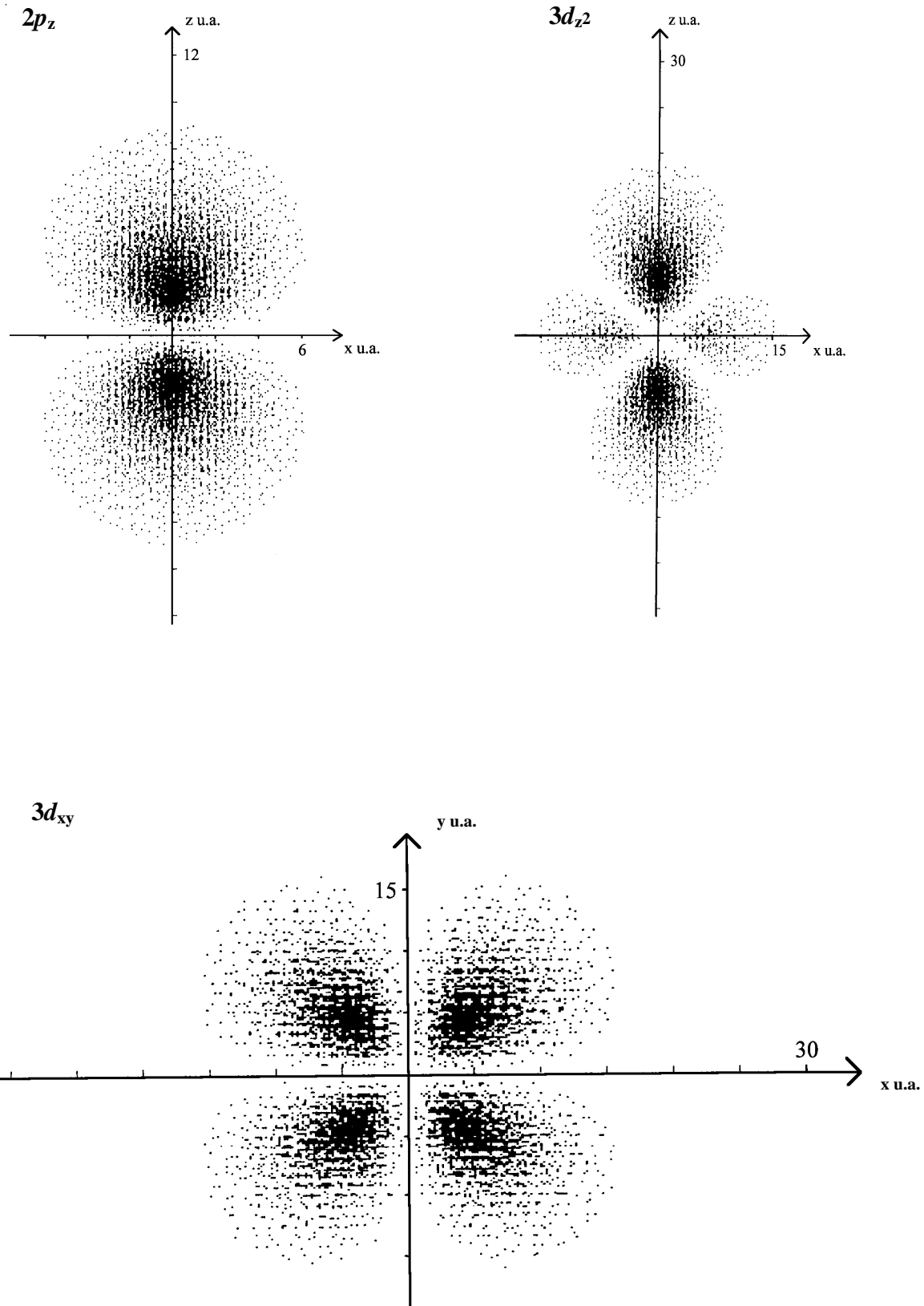
Une première approche consiste à utiliser le concept de courbes (ou surfaces) d'isodensité qui sont constituées à partir de l'ensemble des points correspondant à une même densité électronique. Cette représentation trouve son équivalent avec les courbes de niveau des cartes topographiques. Dans le cas d'orbitales s , il s'agit, dans un plan donné, de cercles concentriques. Le cas d'une orbitale p_z requiert une étude préalable de la courbe $D(r)$ associée à la variation de la densité électronique avec la distance noyau-électron.



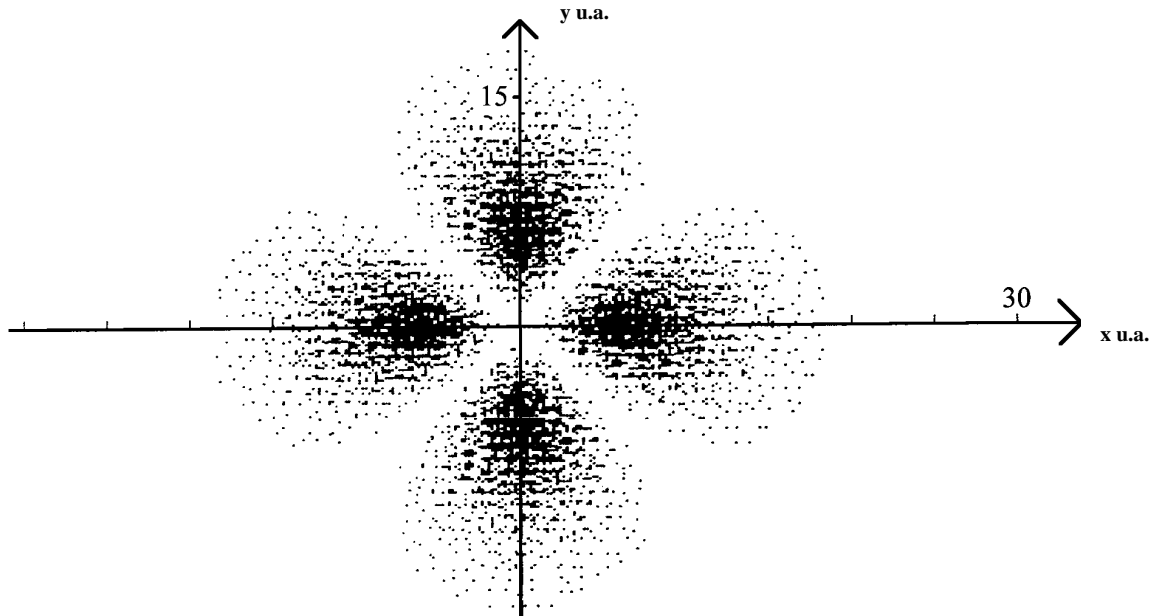
C'est le long de l'axe z que cette densité électronique est maximale (pour $\theta=0$). La densité électronique le long d'un autre axe du plan (x,z) faisant l'angle θ avec z est obtenue en multipliant la courbe $D(r)$ par $\cos^2 \theta$. Pour différentes valeurs de θ , on obtient une série de courbes comme le montre la figure ci-dessus. Pour des raisons de symétrie, une courbe d'isodensité sera tracée dans le premier quadrant du plan (x,y) ; des symétries par rapport à z puis à x conduisent à une représentation dans tout l'espace. Les différents points constituant une courbe d'isodensité (de densité D) sont obtenus en portant sur une droite, faisant l'angle θ avec l'axe z , la distance r . Celle-ci est déduite de l'intersection de la courbe $D(r)$ associée à cette valeur de θ , avec une horizontale correspondant à la densité D . Pour chaque valeur de θ , on trouve généralement deux points d'intersection situés de part et d'autre de la valeur de r correspondant au maximum de la densité de probabilité. Ces deux points se confondent pour une certaine valeur de l'angle θ qui définit l'axe venant tangenter la courbe d'isodensité considérée. En deçà de cette valeur particulière, il n'y a plus d'intersection. A partir de ces considérations, on peut établir les courbes d'isodensité de la figure ci-dessous, qui seront complétées par des symétries par rapport à z et à x . Ces courbes sont concentriques. Elles partent d'un seul point de l'axe z . Plus on s'éloigne de ce point, plus la densité électronique est faible. Pour certaines de ces courbes, on a indiqué la probabilité de présence dans la portion de l'espace qu'elles englobent. On représente parfois une orbitale p au moyen de la courbe d'isodensité correspondant à une probabilité de présence 0,9.



Finalement, on peut envisager d'éditer des diagrammes en densité de points qui sont le reflet exact de la densité électronique. Cette approche est illustrée par les figures ci-après.



$3d_{x^2-y^2}$



Problème 3.1. : Effet Zeeman

A tout moment cinétique \vec{L} est associé un moment magnétique $\vec{\mu}$ qui lui est colinéaire et proportionnel : $\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$ où γ , la constante de proportionnalité, est appelé rapport gyromagnétique. Soient γ_L et γ_S les rapports gyromagnétiques correspondant respectivement au moment cinétique orbital et au moment cinétique de spin de l'électron dans l'atome à un électron ; il a pu être établi que $\gamma_L = \gamma_S / 2 = -e / (2m_e)$, $-e$ et m_e étant respectivement la charge et la masse de l'électron. Par ailleurs, l'interaction entre un moment magnétique et une induction \vec{B} (dont la direction définira ici l'axe z) s'exprime classiquement selon $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$.

- 1) Ecrire l'hamiltonien \hat{H} régissant le comportement de l'électron dans l'atome à un électron soumis à l'induction B .
- 2) Montrer que les spin-orbitales définies plus haut sont encore fonctions propres de cet hamiltonien. Calculer les valeurs propres correspondantes et exprimer le résultat (en Joules) en fonction de E_0 (énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène), du magnéton de Bohr μ_B ($\mu_B = e\hbar / (2m_e)$) et des nombres quantiques n , m et m_s .
- 3) On considère les niveaux d'énergie correspondant à $n=1$ et $n=2$. Quel est leur degré de dégénérescence en l'absence de champ magnétique ?

Schématiser les levées (partielles) de dégénérescence en présence de l'induction magnétique B .

4) Les transitions électroniques dans l'atome obéissent aux règles de sélection suivantes : $|\Delta l| = 1, |\Delta m| = 0$ ou $1, \Delta m_s = 0$. Que devient la transition $1s \rightarrow 2p$ en présence de l'induction magnétique B (déduire le résultat du schéma établi en (3)) ?

Problème 3.2 : Polarisabilité de l'atome d'hydrogène

1) Rappeler l'expression de l'hamiltonien \hat{H}_0 de l'atome d'hydrogène (en unités atomiques). On soumet ce système à un champ électrique uniforme \mathcal{E} , supposé dirigé selon l'axe z . L'énergie d'interaction est de la forme $-\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ où $\vec{\mu} = e\vec{r}$; $\vec{\mu}$ représente le dipôle électrique instantané provenant de l'existence d'une charge positive (le noyau) et d'une charge négative (l'électron), le rayon-vecteur \vec{r} joignant le noyau à l'électron. Ecrire $\vec{\mu}$ en fonction des coordonnées sphériques qui définissent la position de l'électron par rapport au noyau (supposé fixe) et en déduire le terme que l'on doit ajouter à \hat{H}_0 pour obtenir l'hamiltonien total \hat{H} (on affectera à ce terme un facteur k pour tenir compte des unités).

2) a) L'orbitale $(1s) = \left(1/\sqrt{4\pi}\right)(2e^{-r})$ n'est évidemment plus fonction propre de l'hamiltonien \hat{H} (pour l'état fondamental). On pourra s'en convaincre en répondant aux questions suivantes: Quelle est la symétrie de la distribution électronique correspondant à une orbitale $(1s)$? Quelle doit être la symétrie de la distribution électronique correspondant à une fonction propre de \hat{H} ?

b) Expliquer alors, à l'aide de considérations qualitatives, que l'on peut envisager comme fonction d'onde approchée : $\psi = c'(1s) + c(2p_z)$. c' étant choisi positif, quel doit être le signe de c ? Calculer c' en fonction de c .

3) a) Sans faire de calcul, montrer, qu'en l'absence de champ électrique, le dipôle électrique permanent est nul. On définira le dipôle permanent par les valeurs moyennes (moyenne quantique) de ses trois composantes et on choisira ici d'exprimer μ en fonction des coordonnées cartésiennes représentant la position de l'électron par rapport au noyau. Ce résultat s'applique à tout état de l'atome à un électron et, en particulier, à l'état fondamental décrit par l'orbitale $(1s)$ auquel on se référera pour effectuer la démonstration.

b) Montrer également que si le système est décrit par la fonction ψ (donc en présence d'un champ électrique), l'une des composantes du dipôle permanent devient non nulle.

4) On rappelle l'expression de l'orbitale $(2p_z) = \left(1/\sqrt{2\pi}\right)\left(\sqrt{3/2}\right)\cos\theta\left(1/2\sqrt{6}\right)r\left(e^{-r/2}\right)$.

a) Montrer, en utilisant la décomposition de \hat{H} , que l'énergie moyenne $\langle E \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$, pour l'état décrit par ψ , peut s'exprimer en fonction de $A = \langle 1s | z | 2p_z \rangle$.

b) c' étant assimilé à 1, déduire c d'un calcul variationnel (qui consiste à rechercher le minimum de $\langle E \rangle$, valeur moyenne de l'énergie ; voir annexe 3.2) et, en se reportant à (3,b), donner l'expression du dipôle permanent en présence d'un champ électrique.

Problème 3.3 : Le couplage spin-orbite (ou couplage LS)

Il s'agit de l'interaction entre moment cinétique orbital \vec{L} et moment cinétique de spin \vec{S} qui peut être traitée comme une perturbation. Elle est de la forme :

$$\hat{V} = A \vec{L} \cdot \vec{S}$$

A est proportionnel à $\frac{1}{r^3}$ (r : distance électron-noyau). Cette expression n'est autre que le premier terme de l'interaction entre deux moments (magnétiques ou électriques) $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$: $\frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \vec{r})(\vec{\mu}_2 \vec{r})}{r^5}$ et on sait qu'à tout moment cinétique est associé un moment magnétique qui lui est proportionnel (voir problème 3.1). Il n'y a aucune raison pour que le moment de spin soit corrélé au rayon-vecteur \vec{r} et on peut en déduire qu'en moyenne le produit scalaire $(\vec{S} \vec{r})$ est nul, ce qui autorise l'élimination du deuxième terme de l'expression ci-dessus. On notera $A = a/r^3$. On s'intéresse ici à l'atome à un électron.

1) Montrer que, moyennant l'introduction des opérateurs de montée et de descente, \hat{V} peut se mettre sous la forme :

$$\hat{V} = A \left[\frac{1}{2} (\hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+) + \hat{L}_z \hat{S}_z \right]$$

et que tous les éléments de matrice V_{kr} où l'indice k est associé à une spin-orbitale s sont nuls. En déduire qu'à l'issue d'un calcul de perturbation au premier ordre, l'énergie des états s n'est pas modifiée.

2) On cherche alors s'il y a levée de dégénérescence, pour le niveau d'énergie correspondant à $n=2$, en ne considérant que les spinorbitales suivantes $\phi_1 = (2p_1)\alpha$, $\phi_2 = (2p_1)\beta$, $\phi_3 = (2p_0)\alpha$, $\phi_4 = (2p_0)\beta$, $\phi_5 = (2p_{-1})\alpha$, $\phi_6 = (2p_{-1})\beta$.

a) Construire la matrice (6x6) nécessaire à la mise en œuvre d'un calcul de perturbation au premier ordre. On

désignera par A l'intégrale $\frac{\hbar^2 a}{2} \int_0^\infty R_{2,1}^2(r) \left(\frac{1}{r} \right) dr$.

b) A l'aide des valeurs propres et vecteurs propres de cette matrice, en déduire les nouvelles valeurs de l'énergie ainsi que les fonctions d'onde à l'ordre zéro.

3) En se référant au problème 3.1. (Effet Zeeman), reprendre ces calculs lorsque l'atome est soumis à un champ magnétique B_0 dirigé selon z . Déterminer les nouvelles valeurs de l'énergie (on désignera par μ_B la quantité $e\hbar/2m_e$) et montrer que les fonctions d'onde à l'ordre zéro sont différentes de celles obtenues en (2,b).

3.5. Etat fondamental de l'atome d'hélium dans l'approximation monoélectronique

L'atome d'hélium, qui comporte deux électrons (donc l'atome le plus simple après l'atome d'hydrogène), servira à mettre en évidence les difficultés inhérentes à tout système multiélectronique. De façon générale, si on considère un atome à n_e électrons, on doit définir le système comme étant constitué de l'ensemble des n_e électrons si, toutefois, on se place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer (où le noyau est supposé fixe). Il s'ensuit que l'espace des variables comporte $4n_e$ dimensions : $3n_e$ variables de position $\{x_i, y_i, z_i\}$ et n_e variables de spin, dont dépendra toute fonction d'onde décrivant le comportement du système. Le produit scalaire de deux fonctions d'onde Ψ_k et Ψ_ℓ s'explique donc de la façon suivante :

$$\langle \Psi_k | \Psi_\ell \rangle = \left[\int \dots \int_{3n} \Phi_k^* (\{x_i, y_i, z_i\}) \Phi_\ell (\{x_i, y_i, z_i\}) dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n \right] \langle \eta_k | \eta_\ell \rangle \quad (3.14)$$

où Ψ a été décomposé selon le produit d'une fonction d'espace Φ par une fonction de spin η .

Quant à l'hamiltonien, il peut s'exprimer comme suit

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_i \hat{H}_i + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.15)$$

où chaque \hat{H}_i représente un hamiltonien du type « atome à un électron » (ou encore hamiltonien monoélectronique). Le terme $1/r_{ij}$ rend compte de l'interaction de répulsion entre les électrons i et j (r_{ij} : distance entre les électrons i et j). Deux problèmes se posent ; l'un est de nature purement mathématique et provient de la non séparabilité des variables du fait des termes de répulsion interélectronique. Le second provient de l'indiscernabilité des électrons et ne peut pas être pris directement en compte dans le cadre de l'approximation monoélectronique. Toutefois l'application du principe de Pauli permet de s'affranchir de cette dernière difficulté. De manière à rendre moins abstraites ces considérations, on considère l'atome d'hélium ($Z=2$) tout en laissant de côté le spin qui, au demeurant, n'intervient pas explicitement dans l'hamiltonien. Ce dernier s'écrit

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad (3.16)$$

Première approche : électrons indépendants

Cette hypothèse revient tout simplement à négliger le terme de répulsion électronique dans (3.16), ce qui constitue une approximation très grossière. L'hamiltonien se présente alors sous la forme d'une somme de deux opérateurs indépendants, les hamiltoniens monoélectroniques \hat{H}_1 et \hat{H}_2 . On sait que, dans ce cas, les fonctions propres sont obtenues en écrivant tous les produits possibles des fonctions propres de \hat{H}_1 et \hat{H}_2 , la valeur propre de \hat{H} étant égale à la somme des valeurs propres correspondantes de \hat{H}_1 et \hat{H}_2 : E_1 et E_2 . L'état de plus basse énergie (état fondamental) est donc obtenu pour $E_1 = E_2 = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2}$ avec $n=1$ et, ici, $Z=2$, ce qui correspond à $\psi_1 = 1s(1)$ et $\psi_2 = 1s(2)$. $1s(1)$ est une fonction d'onde de type $1s$ dépendant des coordonnées de l'électron 1. Donc d'après (3.6) et en faisant abstraction du spin :

$$\Psi(1,2) = \left[Z^{3/2} 2e^{-Zr_1} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \right] \left[Z^{3/2} 2e^{-Zr_2} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right) \right] \quad (3.17)$$

avec $Z=2$

et $E=E_1+E_2= -4$ u.a.

Ce dernier résultat est évidemment très éloigné de la valeur expérimentale de l'énergie électronique dans l'atome d'hélium qui est de $-2,905$ u.a. (déduite des énergies d'ionisation). On peut néanmoins considérer que la fonction (3.17) représente une fonction d'onde à l'ordre zéro et appliquer la technique du calcul des perturbations (annexe 1.1). Le terme de perturbation étant $1/r_{12}$, il vient pour l'énergie corrigée au premier ordre

$$E' = E_0 + \langle 1s(1)1s(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(1)1s(2) \rangle \quad (3.18)$$

avec $E_0 = -4$ u.a. (voir ci-dessus). Le deuxième terme de (3.18) se calcule grâce à un développement sur les harmoniques sphériques (explicité dans l'annexe 3.1) et on obtient

$$\langle 1s(1)1s(2) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(1)1s(2) \rangle = \frac{5}{8} Z \text{ (u.a.)} \quad (3.19)$$

On constate alors que E' est égal à $-2,75$ u.a., ce qui représente une amélioration considérable.

Modèle à charge nucléaire effective

Ce résultat encourageant suggère de conserver une fonction d'onde du type (3.17) en la paramétrant dans l'espoir d'améliorer encore la valeur de l'énergie. La seule quantité que l'on puisse envisager de modifier est Z , en considérant que la répulsion due à l'autre électron fait écran à l'attraction du noyau. On sera donc amené à définir une charge effective notée Z^* qui devra être inférieure à 2. Un critère doit cependant être établi pour déterminer la valeur optimale de Z^* . Il peut résulter d'un théorème qui est à la base de la méthode variationnelle explicitée dans l'annexe 3.2. Ce théorème stipule que la valeur moyenne de l'énergie calculée pour une fonction d'onde approchée est toujours supérieure à la valeur exacte de l'énergie de l'état fondamental. On en déduit que la valeur optimale du (ou des) paramètres intervenant dans la fonction d'onde approchée doit minimiser la valeur moyenne de l'énergie.

On peut alors appliquer cette procédure à l'atome d'hélium dans son état fondamental en écrivant la fonction d'onde approchée sous la forme

$$\Psi(1,2, Z^*) = 1s^*(1).1s^*(2) \quad (3.20)$$

$$\text{où } (1s)^* = (Z^*)^{3/2} 2e^{-Z^*r} \left(\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right)$$

(NB : l'astérisque ne signifie évidemment pas « conjugué complexe »). $(1s)^*$ est fonction propre de l'hamiltonien $\hat{H}^* = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z^*}{r}$ avec comme valeur propre $-Z^{*2}/2$. Il est donc approprié de décomposer l'hamiltonien total comme suit

$$\hat{H} = \hat{H}_1^* + \hat{H}_2^* + (Z - Z^*) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + \frac{1}{r_{12}} \quad (3.21)$$

Exercice 3.6

1) A l'aide de la décomposition (3.21), montrer que $\langle E(Z^*) \rangle$, valeur moyenne de l'énergie calculée à l'aide de la fonction d'onde (3.20), peut s'exprimer en fonction de $\langle 1/r \rangle_{1s^*}$, valeur moyenne de $1/r$ calculée à l'aide de la fonction d'onde $(1s^*)$, et de $\langle V(Z^*) \rangle$ (formule (3.19)).

2) Calculer alors $\langle 1/r \rangle_{1s^*}$ et en déduire $\langle E(Z^*) \rangle$.

On trouve $\langle E(Z^*) \rangle = Z^{*2} - 2ZZ^* + (5/8)Z^*$ et en annulant la dérivée de $\langle E(Z^*) \rangle$ par rapport à Z^* , il vient

$$Z^* = Z - (5/16) = 1,6875 \quad (3.22)$$

et $\langle E \rangle = -2,848 \text{ u.a.}$ (3.23)

qui est très proche de la valeur expérimentale (-2,905 u.a.) tout en lui étant supérieure (conformément au théorème donné plus haut : $\langle E \rangle_\psi \geq E_0$). La quantité (5/16) qui abaisse la valeur de Z est appelée coefficient d'écran. On s'aperçoit donc que la forme approchée (3.20) qui consiste à exprimer la fonction d'onde à l'aide d'un produit d'orbitales atomiques (d'où la terminologie d'approximation orbitale) conduit à un résultat très satisfaisant. Cependant quelles que soient les améliorations que l'on pourrait apporter, il subsistera toujours une différence d'énergie par rapport à la valeur expérimentale. Cette différence, appelée énergie de corrélation, provient du fait que de telles fonctions n'interdisent pas aux deux électrons de se trouver exactement au même endroit.

3.6. Les orbitales de Slater. Configuration électronique des atomes.

La généralisation des considérations précédentes à un atome quelconque peut être envisagée dans le cadre d'un traitement monoélectronique et du principe de Pauli, qui stipule qu'à chaque électron sera affecté un jeu de 4 nombres quantiques n, ℓ, m, m_s et que deux électrons ne peuvent être caractérisés par le même jeu de ces quatre nombres quantiques. En outre, la *configuration électronique* d'un atome dans son état fondamental est obtenue en peuplant progressivement les couches et les sous-couches de plus basse énergie (principe d'édification) tout en respectant le principe de Pauli. La hiérarchie est la suivante :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < \dots$$

Par rapport à la hiérarchie des niveaux d'énergie de l'atome à un seul électron, on remarque les différences suivantes :

- les états np sont d'énergie supérieure aux états ns . Cette propriété peut s'expliquer qualitativement en comparant les distributions électroniques des orbitales s et p . Un électron s a une probabilité plus grande de se rapprocher du noyau et, de ce fait, sera moins sensible à la répulsion interélectronique.
- il y a interversion des états $(n+1)s$ et nd , ce qui est à l'origine des propriétés des métaux de transition et notamment de leurs complexes.

Lorsqu'un état dégénéré n'est pas entièrement rempli, la règle de Hund (dont la justification théorique est déduite de l'étude des systèmes multiélectroniques) stipule que la configuration la plus stable est celle où le plus grand nombre d'orbitales différentes est utilisé. Par exemple, la configuration électronique de l'atome d'Hélium dans son état fondamental est $(1s)^2$ alors que celle du carbone ($Z=6$) sera notée $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$.

De manière à effectuer certains calculs, il est souhaitable de disposer d'orbitales approchées, adaptées à chaque configuration électronique et qui représentent une extension des calculs qui ont été effectués dans la cas de l'atome d'hélium. On a souvent recours aux orbitales de Slater, plus simples, dans leur forme analytique, que les orbitales de l'atome à un électron et qui, dans leur partie radiale, comporte les deux paramètres Z^* et n^* traduisant l'effet d'écran des autres électrons :

$$\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \varphi) = \left[N r^{n^*-1} \exp\left(-\frac{Z^* r}{n^*}\right) \right] Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (3.24)$$

N étant le coefficient de normation de la partie radiale.

Ces fonctions constituent une bonne approximation surtout à la périphérie de l'atome et sont bien adaptées à l'étude de la liaison chimique.

Détermination de Z^* , règles de Slater

Une étude systématique des valeurs optimales de Z^* a conduit aux règles suivantes :

1) Les électrons sont répartis en groupes comme indiqué ci-dessous :

1	2	3	4	5	6	7	
1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p	4d	4f

2) Z_i^* , pour un électron appartenant au groupe n°i, se calcule à partir du numéro atomique réel Z au moyen de la relation :

$$Z_i^* = Z - \sum_j s_{ij}$$

3) Le coefficient d'écran s_{ij} , qui rend compte de l'interaction de l'électron du groupe i avec un électron du groupe j , se calcule de la façon suivante :

$$j > i \quad s_{ij} = 0 ;$$

$$j = i \quad s_{ii} = 0,35 \text{ sauf pour l'état } 1s \text{ où l'on prend } s_{11} = \frac{5}{16} = 0,31$$

$$j < i :$$

a) si l'électron i est dans un état s ou p

$$s_{ij} = 0,85 \text{ pour tout électron de nombre quantique } n \text{ immédiatement inférieur ;}$$

$$s_{ij} = 1 \text{ pour les électrons des couches les plus profondes ;}$$

b) si l'électron i est dans un état d ou f ,

$$s_{ij} = 1 \text{ dans tous les cas.}$$

4) Ces règles sont valables quel que soit n , à condition d'apporter aux valeurs élevées de ce nombre quantique une correction et de le remplacer par n^* :

$n =$	1	2	3	4	5	6
$n^* =$	1	2	3	3,7	4	4,2

En outre, on peut montrer que, comme dans le cas de l'atome d'Hélium, l'énergie électronique totale peut se mettre sous la forme :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_k \frac{Z_k^{*2}}{n_k^{*2}}$$

la sommation portant sur tous les électrons de l'atome. Il convient de signaler que les valeurs de Z^* et n^* ont été optimisés par référence à l'énergie électronique totale.

Exercice 3.7 : A l'aide de la systématique de Slater, calculer l'énergie de première ionisation du sodium ($Z=11$), ainsi que celle du chlore ($Z=17$). Comparer.

Problème 3.4. L'expérience de Stern et Gerlach (1926)

Il est relativement facile de vaporiser des atomes d'argent (en amenant le métal à une température suffisante) puis, à l'aide de diaphragmes, de réaliser un jet atomique. Si ce jet atomique traverse un champ magnétique, qui lui est orthogonal et qui présente un gradient dans cette direction ($B(z) = B_0 + z.G$), on constate qu'il se sépare en deux faisceaux d'égale intensité comme le montre leur impact sur une plaque sensible. Ce phénomène est lié à l'existence du spin électronique.

1) Le numéro atomique de l'argent est 47. Pourquoi, du point de vue du spin électronique, l'argent se comporte-t-il comme un atome à un électron ?

2) On considère le moment magnétique $\vec{\mu}$ associé au spin électronique $\vec{\mu} = \gamma_s \cdot \vec{S}$ (où \hat{S}_z a pour valeurs propres $\hbar/2$ et $-\hbar/2$; cf. problème 2.4). En se souvenant que l'énergie potentielle d'interaction entre moment et champ magnétique est de la forme $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$, en déduire la force qui s'exerce sur le moment magnétique compte tenu du gradient de champ.

3) Expliquer alors l'existence des deux faisceaux.

3.7. Traitement multiélectronique de l'atome d'hélium

Parmi les différentes approximations envisagées jusqu'ici, l'indiscernabilité des électrons a fait l'objet d'un palliatif au moyen d'une expression simplifiée du principe de Pauli selon laquelle deux électrons ne peuvent être caractérisés par le même jeu de nombres quantiques (n, ℓ, m et m_s). Il est relativement aisé d'aller au-delà de cette approche en considérant une forme plus pertinente du principe de Pauli tout en conservant l'approximation orbitale (qui implique qu'une fonction d'onde approchée puisse se mettre sous la forme d'un produit de fonctions du type orbitales atomiques). Nous verrons que cette démarche conduit à une description plus fine des niveaux d'énergie d'un système multiélectronique et, par conséquent, à une caractérisation plus précise des différents états.

Forme générale du principe de Pauli

Soit un système constitué de n particules indiscernables. La fonction d'onde décrivant le comportement de ce système, notée $\Psi(1,2,\dots,n_e)$ est telle que $|\Psi|^2$ ne soit pas modifiée si on permute deux quelconques de ces particules (par exemple : $|\Psi(1,2,\dots,n_e)|^2 = |\Psi(2,1,\dots,n_e)|^2$). Il en résulte que Ψ doit être soit symétrique (bosons), soit antisymétrique (fermions) par rapport à toute opération de permutation. Les particules de spin entier sont des bosons ; celles de spin $1/2$, comme les électrons, sont des fermions. D'où l'énoncé du principe de Pauli :

Les fonctions représentant les états d'un système multiélectronique doivent être antisymétriques relativement à la permutation de deux électrons quelconques.

Etat fondamental de l'atome d'hélium. Déterminant de Slater

Dans le cadre de l'approximation monoélectronique (paragraphe 3.5), la configuration électronique de cet état fondamental est du type $(1s)^2$ avec une fonction d'onde approchée

$$\Psi_{mono} = 1s(1)1s(2) \quad (3.25)$$

où $1s(1)$ représente une orbitale de type $1s$ (éventuellement paramétrée par Z^*) appliquée aux variables de position de l'électron 1. Il est bien évident que Ψ_{mono} ne satisfait pas au principe de Pauli sous sa forme la plus générale. En premier lieu, il convient de considérer, non pas de simples orbitales atomiques, mais plutôt des *spinorbitales* qui prennent en compte les deux états de spin représentés par les fonctions α et β . Cela implique qu'au lieu d'une orbitale ($1s$), nous devons faire appel aux deux spinorbitales $(1s)\alpha$ et $(1s)\beta$. On peut noter que la première forme du principe de Pauli implique qu'un électron soit dans l'état de spin α alors que le deuxième soit dans l'état de spin β . Cependant, même si l'on écrit la fonction d'onde (3.25) sous la forme

$$1s(1) \alpha(1) 1s(2) \beta(2),$$

celle-ci ne satisfait pas toujours au principe de Pauli sous sa forme la plus générale. En revanche, si la fonction d'onde approchée est mise sous la forme

$$\Psi = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) 1s(1)1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (3.26)$$

(où $1/\sqrt{2}$ est un facteur de normation), nous pouvons constater que Ψ est bel et bien antisymétrique par rapport à la permutation des électrons 1 et 2. On peut dire que la fonction Ψ_{mono} a été *antisymétrisée*. On peut noter que, si l'on s'en tient à l'hamiltonien (3.16) qui ne comporte aucun opérateur de spin, l'énergie (moyenne) calculée au moyen de Ψ ne diffère pas de celle à laquelle conduit Ψ_{mono} (cette propriété s'étend sans difficulté à toutes les couches complètes). Néanmoins, (3.26) est conforme au principe de Pauli sous sa forme la plus générale et nous devons nous attacher à construire désormais des fonctions d'onde antisymétrisées pour des situations plus complexes où pourraient intervenir certaines modifications échappant à l'approximation monoélectronique. Construire de telles fonctions antisymétrisées est facilitée par la technique du déterminant de Slater exposée ci-dessous.

Soient ϕ_1 la fonction $(1s)\alpha$ et ϕ_2 la fonction $(1s)\beta$. Il apparaît de façon évidente que (3.26) peut être obtenue en développant de déterminant

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} 1s(1)1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (3.27)$$

Un tel calcul, faisant intervenir un *déterminant* dit de *Slater*, peut être généralisé en vue de l'obtention d'une fonction d'onde antisymétrisée correspondant à une configuration électronique quelconque. Soient $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$, les n_e spinorbitales construites à partir des $(n_e/2)$ orbitales associées à la configuration électronique considérée et multipliée par α ou β , pour rendre compte des deux états de spin possibles. Le déterminant

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(n_e) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(n_e) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \dots & \phi_n(n_e) \end{vmatrix} \quad (3.28)$$

possède toutes les propriétés d'une fonction d'onde antisymétrisée donc obéissant au principe de Pauli dont l'énoncé est donné ci-dessus. En effet, on sait que la permutation de deux colonnes (ou de deux lignes) d'un déterminant se traduit par un simple changement de signe. Cette permutation de colonnes correspondant à la permutation de deux électrons, il en va de même pour la fonction d'onde obtenue en développant (3.28). Par

ailleurs, le développement de ce déterminant conduisant à $n_e!$ termes, et chacun de ces termes étant normés, le facteur $1/\sqrt{n_e!}$ est tel que la fonction Ψ soit normée. Finalement, comme chaque ϕ_i est associée à un état de l'atome à un électron (i.e. : défini par les quatre nombres quantiques n, ℓ, m, m_s), on retrouve la forme traditionnelle du principe de Pauli selon laquelle deux électrons ne peuvent occuper le même état. Dans ce cas, en effet, deux des lignes du déterminant de Slater seraient identiques et Ψ devient nulle. On pourra utiliser la notation abrégée ci-après :

$$\Psi = \left| \phi_1 \phi_2 \dots \phi_{n_e} \right|$$

Configuration $(1s)^1(2s)^1$ de l'atome d'hélium. Etats singulet et triplet

Des atomes d'hélium soumis à une décharge électrique peuvent être amenés dans des états excités. Immédiatement après l'état fondamental (de configuration électronique $(1s)^2$), on peut envisager la configuration $(1s)^1(2s)^1$ et chercher à combien de niveaux d'énergie elle correspond. Pour cela, on construit tous les déterminants de Slater possibles sachant que les fonctions d'onde (approchées) ainsi obtenues doivent décrire le comportement de deux électrons à partir des quatre spinorbitales $(1s)\alpha, (1s)\beta, (2s)\alpha, (2s)\beta$.

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \alpha(1)\alpha(2) \quad (3.29)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \\ 2s(1)\beta(1) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)] \beta(1)\beta(2) \quad (3.30)$$

$$\Psi_3' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(2)\alpha(2) \\ 2s(1)\beta(1) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(1)\alpha(1)\beta(2) - 2s(1)1s(2)\beta(1)\alpha(2)] \quad (3.31)$$

$$\Psi_4' = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 2s(1)\alpha(1) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(1)\beta(1) & 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [2s(1)1s(2)\alpha(1)\beta(2) - 1s(1)2s(2)\beta(1)\alpha(2)] \quad (3.32)$$

Ces déterminants ont été construits de telle sorte que le produit des orbitales $(1s)$ et $(2s)$ figurent impérativement dans la partie d'espace de la fonction d'onde, en conformité avec la configuration électronique étudiée. Il sera démontré au paragraphe suivant que les fonctions d'onde approchées doivent être fonctions propres de l'opérateur \hat{L}^2 , associé au carré du moment cinétique total. Il se trouve que Ψ_1, Ψ_2 ainsi que la somme et la différence de Ψ_3' et Ψ_4' (affectées d'un nouveau facteur $1/\sqrt{2}$ pour des raisons de normation) satisfont à cette propriété. On retiendra donc les fonctions ci-dessous

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\alpha(1)\alpha(2) \\ \Psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)]\beta(1)\beta(2)\end{aligned}\quad (3.33)$$

$$\begin{aligned}\Psi_3 &= \frac{1}{2}[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \Psi_4 &= \frac{1}{2}[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\end{aligned}\quad (3.34)$$

qui se décompose en deux sous-ensembles :

- l'un constitué de trois fonctions (3.33) de même partie d'espace (antisymétrique) et dont la partie de spin est évidemment symétrique. Ces trois fonctions définissent *l'état triplet*.
- l'autre constitué d'une seule fonction (3.34) dont les parties d'espace et de spin sont respectivement symétrique et antisymétrique. Cette fonction définit *l'état singulet*.

Comme l'hamiltonien (3.16) ne comporte que des variables d'espace, les fonctions (3.33) correspondent à une même valeur de l'énergie, différente de celle associée à la fonction (3.34). Seul le terme de répulsion électronique ($1/r_{12}$ dans (3.16)) contribue à cette différence d'énergie. Il vient :

$$\langle \Psi_4 | \hat{H} | \Psi_4 \rangle - \langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle = \int 1s(1)2s(2) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) 2s(1)1s(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.35)$$

Cette intégrale porte évidemment sur les six variables d'espace $(r_1, \theta_1, \varphi_1); (r_2, \theta_2, \varphi_2)$ avec $d\tau_1 = r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1$. On peut constater que l'intégrand est presque toujours positif. Un calcul exact montre que (3.35) est effectivement positive et que *l'état triplet est d'énergie plus basse que l'état singulet*. On peut remarquer que, dans le cadre de l'approximation monoélectronique, une seule valeur de l'énergie aurait été affectée à la configuration électronique $(1s)^1(2s)^1$ (voir paragraphe 3.6). Cet exemple peut être généralisé à de nombreuses situations (deux électrons venant s'ajouter à un ensemble de couches complètes) pour lesquelles le passage d'un électron dans un état excité (du fait, par exemple, d'une réaction photochimique) implique l'apparition d'un état triplet.

3.8. Classification des états des systèmes multiélectroniques (application aux atomes à plusieurs électrons).

Dès que l'on introduit dans l'hamiltonien des termes de répulsion électronique, il devient impossible de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger et, par voie de conséquence, d'accéder de façon précise à la valeur de l'énergie. L'objectif qui est poursuivi ici est néanmoins la caractérisation des différents états d'un système multiélectronique. La démarche qui va être utilisée consiste à contourner la difficulté de caractériser les différents niveaux d'énergie en s'appuyant sur les valeurs propres des opérateurs moment cinétique comme cela a pu être fait à propos de l'atome à un électron. On peut rappeler que les nombres quantiques ℓ, m, m_s proviennent respectivement des valeurs propres des opérateurs \hat{L}^2, \hat{L}_z et \hat{S}_z . On procédera de façon similaire dans le cas d'un système multiélectronique en définissant des opérateurs globaux associés aux moments cinétiques globaux (moment cinétique orbital et moment cinétique de spin) :

$$\hat{L}^2 = \left(\sum_{k=1}^{n_e} \hat{L}_k \right)^2 \quad (3.36)$$

$$\hat{L}_z = \sum_{k=1}^{n_e} \hat{L}_{zk} \quad (3.37)$$

$$\hat{S}^2 = \left(\sum_{k=1}^{n_e} \hat{S}_k \right)^2 \quad (3.38)$$

$$\hat{S}_z = \sum_{k=1}^{n_e} \hat{S}_{zk} \quad (3.39)$$

où les sommations portent sur les n_e électrons constituant le système multiélectronique. Il est démontré dans l'annexe 3.3. que ces opérateurs commutent entre eux et que chacun d'eux commute avec l'hamiltonien total \hat{H} . Par conséquent, cet ensemble d'opérateurs admet le même système de fonctions propres, les valeurs propres des opérateurs \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 , \hat{S}_z permettront de caractériser chaque état du système. Les nombres quantiques correspondant conduisent à la définition des termes spectraux, un concept utilisé en spectroscopie atomique avec pour objectif le dénombrement des niveaux d'énergie, leur hiérarchie et l'existence éventuelle de transitions électroniques.

Fonctions propres communes à \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 et \hat{S}_z . Dégénérescence de l'énergie.

Les valeurs propres de \hat{L}^2 sont nécessairement de la forme $L(L+1)\hbar^2$ (L entier), celles de \hat{L}_z sont alors égales à $M\hbar$ avec $-L \leq M \leq L$. De même, les valeurs propres de \hat{S}^2 sont de la forme $S(S+1)\hbar^2$, celles de \hat{S}_z sont égales à $M_S\hbar$ avec $-S \leq M_S \leq S$. Il va être démontré que l'énergie ne dépend ni de M ni de M_S . Par conséquent, tout couple (L, S) s'accompagne d'une dégénérescence de l'énergie égale à $(2L+1)(2S+1)$.

A cet effet, on peut considérer deux fonctions propres communes à \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 et \hat{S}_z qui ne se différencient que par la valeur propre de \hat{L}_z . On notera Ψ_M et Ψ_{M+1} ces deux fonctions en supposant que $\hat{L}_z \Psi_M = M\hbar \Psi_M$ et $\hat{L}_z \Psi_{M+1} = (M+1)\hbar \Psi_{M+1}$. D'après la relation (2.25) :

$$(\hat{L}_x + i\hat{L}_y)\Psi_M \equiv \hat{L}_+\Psi_M = \hbar\sqrt{(L+M+1)(L-M)}\Psi_{M+1}$$

Donc :

$$\langle \Psi_{M+1} | \hat{H} | \Psi_{M+1} \rangle = \frac{1}{\hbar^2} [(L+M+1)(L-M)]^{-1} \langle \hat{L}_+\Psi_M | \hat{H} | \hat{L}_+\Psi_M \rangle \quad (3.40)$$

Comme de façon générale : $\langle \Phi | \hat{L}_+\Psi \rangle = \langle \hat{L}_-\Phi | \Psi \rangle$ (voir problème 2.1) et que \hat{H} commute avec \hat{L}_- (puisque'il commute avec \hat{L}_x et \hat{L}_y), (3.40) peut s'écrire :

$$\langle \Psi_{M+1} | \hat{H} | \Psi_{M+1} \rangle = \frac{1}{\hbar^2} [(L+M+1)(L-M)]^{-1} \langle \Psi_M | \hat{H} \hat{L}_- \hat{L}_+ | \Psi_M \rangle \quad (3.41)$$

et d'après la relation (2.19) :

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{M+1} | \hat{H} | \Psi_{M+1} \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} [(L+M+1)(L-M)]^{-1} \langle \Psi_M | \hat{H} (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z) | \Psi_M \rangle \\
&= \frac{1}{\hbar^2} [(L+M+1)(L-M)]^{-1} \langle \Psi_M | \hat{H} | \Psi_M \rangle \hbar^2 [L(L+1) - M^2 - M]
\end{aligned} \tag{3.42}$$

Dans (3.42), les deux quantités entre crochets sont identiques et

$$\langle \Psi_{M+1} | \hat{H} | \Psi_{M+1} \rangle = \langle \Psi_M | \hat{H} | \Psi_M \rangle \tag{3.43}$$

On ferait une démonstration analogue pour deux fonctions propres ne différant que par la valeur propre \hat{S}^2 . Il en résulte que l'énergie ne dépend ni de M ni de M_S .

Détermination des valeurs propres de \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 et \hat{S}_z .

Ces valeurs propres sont quantifiées et demeurent inchangées si on fait tendre les termes de répulsion ($1/r_{kl}$) vers zéro. Elles peuvent par conséquent être déterminées à partir de fonctions d'onde qui seraient fonctions propres des opérateurs \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 , \hat{S}_z et \hat{H}_0 où \hat{H}_0 représente la somme des hamiltoniens monoélectroniques :

$$\hat{H}_0 = \sum_k \left(-\frac{1}{2} A_k - \frac{Z}{r_k} \right) = \sum_k \hat{H}_{0k} \tag{3.44}$$

Ces fonctions doivent en outre satisfaire au principe de Pauli. Les fonctions Ψ_i obtenues par le déterminant de Slater (3.28) et symbolisées par $|\phi_1^{(i)} \phi_2^{(i)} \dots \phi_{n_e}^{(i)}|$ satisfont au principe de Pauli et sont fonctions propres de \hat{H}_0 , ϕ_k étant fonction propre de \hat{H}_{0k} . Sont-elles également fonctions propres de \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 et \hat{S}_z ?

La spin orbitale $\phi_j^{(i)}$ est associée à un ensemble de nombres quantiques noté : n_j, ℓ_j, m_j, m_{sj} (fonction d'onde de l'atome à un électron). Par ailleurs, le calcul de $\hat{L}_z \Psi_i$ peut être décomposé selon chacun des termes du déterminant de Slater :

$$(\pm 1) \left(\sum_k \hat{L}_{zk} \right) \left[\prod_{j'} \phi_{j'}^{(i)}(k') \right] \tag{3.45}$$

chaque valeur possible des indices j' et k' n'intervenant qu'une fois et une seule (le facteur \pm provient du développement du déterminant). L'indice k est rencontré une fois et une seule dans le produit $\prod_{j'} \phi_{j'}^{(i)}(k')$ pour

$\phi_j^{(i)}(k)$, ce qui permet d'écrire (3.45) sous la forme :

$$(\pm 1) \left(\sum_k m_j \right) \left[\prod_{j'} \phi_{j'}^{(i)}(k') \right] \tag{3.46}$$

Le même raisonnement s'applique à chacun des termes du déterminant de Slater et :

$$\hat{L}_z \Psi_i = \left(\sum_j m_j \right) \Psi_i \tag{3.47}$$

La fonction Ψ_i obtenue à partir d'un déterminant de Slater est donc fonction propre de \hat{L}_z avec pour valeur propre $M = \sum_j m_j$, les m_j étant les nombres quantiques magnétiques associés aux spinorbitales qui apparaissent dans le déterminant de Slater considéré.

Un raisonnement similaire s'applique à \hat{S}_z .

$$\hat{S}_z \Psi_i = \left(\sum_j m_{sj} \right) \Psi_i = M_S \Psi_i \quad (3.48)$$

Cependant, les fonctions Ψ_i ne sont pas forcément fonctions propres des \hat{L}^2 et \hat{S}^2 et les fonctions propres Φ_i , communes à \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 , \hat{S}_z et \hat{H}_0 , sont nécessairement des combinaisons linéaires des Ψ_i ne faisant intervenir que les fonctions correspondant au même couple (M, M_S) . Cette propriété provient de (3.47) et (3.48) mais également du fait que les fonctions propres de \hat{H}_0 ne dépendent ni de M , ni de M_S .

On recherchera tout d'abord les fonctions propres des matrices associées à \hat{L}^2 et construites sur le sous-ensemble des $\{\Psi_i\}$ correspondant à un même jeu de valeurs E_0, M, M_S , (E_0 étant une valeur propre de \hat{H}_0). Du fait de la commutation de \hat{L}^2 avec \hat{H}_0 , \hat{L}_z et \hat{S}_z , la matrice associée à \hat{L}^2 se décompose en effet en blocs indépendants, chacun d'eux correspondant à un jeu (E_0, M, M_S) . Soit $\{\Psi_i'\}$ l'ensemble des fonctions propres de l'opérateur \hat{L}^2 qui ne sont pas nécessairement fonctions propres de \hat{S}^2 . Les $\{\Phi_i\}$ seront alors les fonctions propres des matrices associées à \hat{S}^2 construites sur les $\{\Psi_i'\}$ correspondant à un même jeu de valeurs de E_0, L, M, M_S .

Dans la pratique, plutôt que d'écrire intégralement les déterminants de Slater, on établira la liste des combinaisons (m_j, m_{sj}) conduisant à une fonction Ψ_i non nulle (c'est à dire satisfaisant à l'énoncé traditionnel du principe de Pauli). On en déduira les valeurs possibles de M et M_S puis celles de L et S en se référant aux inégalités $-L \leq M \leq L$ et $-S \leq M_S \leq S$. Les niveaux d'énergie (ne dépendant ni de M ni de M_S) seront « étiquetés » par les termes spectraux dont la structure est :

$${}^{2S+1}X$$

$X \equiv S$ pour $L=0$; $X \equiv P$ pour $L=1$; $X \equiv D$ pour $L=2$, etc...

$(2S+1)$ définit la multiplicité du niveau :

$S=0$	$2S+1 = 1$	singulet
$S=1/2$	$2S+1 = 2$	doublet
$S=1$	$2S+1 = 3$	triplet

On rappelle que le degré de dégénérescence d'un niveau d'énergie est égal à $(2S+1)(2L+1)$.

On peut également remarquer que les couches complètes n'interviennent pas lors de la détermination des termes spectraux puisque leur contribution à M et M_S est nulle. Les considérations précédentes conduisent à une

méthode très simple pour déterminer les termes spectraux associés à une configuration électronique donnée. Cette procédure est illustrée par les deux exemples ci-dessous.

Exemple 1 : configuration $(1s)^2$ de l'atome d'hélium

m_1	m_{s_1}	m_2	m_{s_2}	M	M_S
0	1/2	0	-1/2	0	0

Il en résulte que $L=0$ et $S=0$ et on a affaire à un terme 1S .

Exemple 2 : configuration $(1s)^1(2s)^1$ de l'atome d'hélium

m_1	m_{s_1}	m_2	m_{s_2}	M	M_S
0	1/2	0	1/2	0	1
0	1/2	0	-1/2	0	0
0	-1/2	0	1/2	0	0
0	-1/2	0	-1/2	0	-1

Il est évident que $L=0$ comme M_S est compris entre -1 et +1, on peut déjà retenir 1 comme valeur possible de S , ce qui conduit à 3 valeurs de M_S : 1, 0, -1. Il restera une valeur de M_S non utilisée, $M_S=0$, qui ne peut être associée qu'à $S=0$.

Finalement, on trouve deux termes spectraux : 3S et 1S .

Intervention du couplage spin-orbite et hiérarchie des niveaux d'énergie

Les opérateurs \hat{L}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}^2 et \hat{S}_z ne commutent plus avec l'hamiltonien, celui-ci comportant l'interaction entre moment cinétique orbital et moment cinétique de spin, qui est supposée de la forme $A\hat{L}\cdot\hat{S}$ (voir problème 3.3.).

En revanche \hat{j} étant défini par $\hat{j} = \hat{L} + \hat{S}$, \hat{j}^2 et \hat{j}_z commutent avec l'hamiltonien. On considérera néanmoins le couplage spin-orbite comme une perturbation, i.e. qui ne modifie pas la caractérisation des états mais qui est susceptible de lever la *dégénérescence des niveaux* (ceci est parfaitement justifié dans le cas des atomes légers : couplage $L-S$ ou de Russell-Saunders). Comme $A\hat{L}\cdot\hat{S}$ peut également se mettre sous la forme :

$$A\hat{L}\cdot\hat{S} = \frac{A}{2}(\hat{j}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \quad (3.49)$$

La modification d'énergie peut être évaluée par (voir Annexe 1.1.) :

$$\Delta E = \langle \Phi_{LS} | \hat{j}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 | \Phi_{LS} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} A [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (3.50)$$

où Φ_{LS} est une fonction d'onde approchée associée au couple de valeur L et S (obtenue par les méthodes décrites plus haut) et où $J(J+1)\hbar^2$ est une valeur propre de \hat{j}^2 , J pouvant prendre les valeurs entières (ou demi-entières) comprises entre $(L+S)$ et $|L-S|$ (variant par pas de une unité entre ces deux valeurs extrêmes). Il y aura donc

levée de dégénérescence en fonction de la valeur de J . C'est la raison pour laquelle les termes spectraux seront notés : $^{2S+1}X_J$.

La dégénérescence des niveaux d'énergie, définis par l'ensemble (J, L, S) est de $(2J+1)$ et l'écart entre deux niveaux consécutifs est égal à $AJ\hbar^2$ (intervalles de Landé).

La hiérarchie des niveaux se déduit des trois règles de Hund :

- 1) La plus grande stabilité correspond à la plus grande multiplicité (l'énergie croît lorsque S décroît).
- 2) Pour une même valeur de S , l'énergie croît lorsque L décroît.
- 3) Pour une même valeur de S et L , l'énergie décroît lorsque J décroît si la sous-couche considérée est moins qu'à moitié remplie. Dans le cas contraire, la stabilité augmente avec la valeur de J .

Les deux premières règles ont pour origine la répulsion entre électrons. Une justification de la règle (1), dans un cas particulier, a été donnée lors du calcul de l'intégrale (3.35). La règle (2) peut se comprendre intuitivement en considérant que plus le moment cinétique est important, plus les électrons tendent à se déplacer par rapport au noyau selon la même direction, ce qui contribue à diminuer leur répulsion (cf. : des particules se déplaçant au hasard sur un plan auront plus de chance de se rencontrer que si elles sont astreintes à se déplacer selon des directions parallèles). La troisième règle se réfère exclusivement au couplage spin-orbite et peut être justifiée en considérant le signe de A (dans l'expression (3.50)).

Exercice 3.8 : Reprendre les résultats du problème 3.3 (couplage LS dans l'atome à un électron). Calculer les deux valeurs possibles de J (donner les termes spectraux correspondant) et montrer qu'elles sont associées aux deux valeurs de l'énergie (2^{ème} question du problème 3.3). Pourquoi leur ordre de dégénérescence est-il également indiqué par le nombre de valeurs propres de J_z ?

Problème 3.5. L'atome de carbone dans son état fondamental

La configuration électronique du carbone dans son état fondamental est $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Les couches $(1s)$ et $(2s)$ étant complètes, on ne se préoccupera, en vue de déterminer les termes spectraux, que des spinorbitales $2p$.

- 1) Etablir le tableau de toutes les valeurs possibles de $m_1, m_{s_1}, m_2, m_{s_2}$, chaque jeu étant construit à partir de deux spinorbitales $2p$ et correspondant à un déterminant de Slater non nul. En déduire les termes spectraux et la hiérarchie des niveaux d'énergie qui leur sont associés.
- 2) A partir de ces déterminants de Slater, établir les fonctions d'onde à l'ordre zéro qui sont fonctions propres communes à $\hat{H}_0, \hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{L}^2$ et \hat{S}^2 . Dans ce but, on se souviendra que les déterminants de Slater issus du tableau établi en (1) sont fonctions propres de \hat{H}_0, \hat{L}_z et \hat{S}_z . On devra donc rechercher des combinaisons linéaires associées à un même jeu de valeurs M et M_S .

Annexe 3.1 : Calcul de $\langle V \rangle = \left\langle 1s(1)1s(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| 1s(1)1s(2) \right\rangle$ dans le cas de l'atome d'hélium

En explicitant la forme des orbitales 1s, il vient

$$\langle V \rangle = \left(Z^6 / \pi^2 \right) \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{1}{r_{12}} \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\varphi_1 d\varphi_2 r_1^2 r_2^2 e^{-2Zr_1} e^{-2Zr_2} dr_1 dr_2$$

La quantité $1/r_{12}$ dépendant *inter alia* des angles θ_1 , θ_2 , φ_1 et φ_2 peut être décomposée sur la base constituée de tous les produits possibles $Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2)$:

$$1/r_{12} = \sum_{\ell_1, \ell_2, m_1, m_2} a_{\ell_1, \ell_2, m_1, m_2}(r_1, r_2) Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2)$$

D'autre part, $\sqrt{4\pi} Y_0^0 \equiv 1$, ce qui permet de faire intervenir les harmoniques sphériques $Y_0^0(\theta_1, \varphi_1)$ et $Y_0^0(\theta_2, \varphi_2)$ dans $\langle V \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle V \rangle = \frac{4Z^6}{\pi} \sum_{\ell_1, \ell_2, m_1, m_2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_0^0(\theta_1, \varphi_1) Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta_1, \varphi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\varphi_1 \\ \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_0^0(\theta_2, \varphi_2) Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta_2, \varphi_2) \sin \theta_2 d\theta_2 d\varphi_2 \\ \int_0^\infty \int_0^\infty a_{\ell_1, \ell_2, m_1, m_2}(r_1, r_2) r_1^2 e^{-2Zr_1} r_2^2 e^{-2Zr_2} dr_1 dr_2 \end{aligned}$$

Grâce aux propriétés d'orthonormation des harmoniques sphériques, $\langle V \rangle$ se simplifie en :

$$\langle V \rangle = \frac{4Z^6}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty a_{0,0,0,0}(r_1, r_2) r_1^2 e^{-2Zr_1} r_2^2 e^{-2Zr_2} dr_1 dr_2$$

$1/r_{12}$ peut également s'écrire : $1/r_{12} = (r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \alpha)^{-1/2}$, où α est l'angle entre les deux rayons-vecteurs \vec{r}_1 et \vec{r}_2 . Or $a_{0,0,0,0}$ peut être considéré comme le terme à l'ordre zéro (le premier terme) d'un développement de $1/r_{12}$ par rapport à r_1 et/ou à r_2 (toutefois multiplié par 4π puisque $1/4\pi \equiv Y_0^0(\theta_1, \varphi_1) Y_0^0(\theta_2, \varphi_2)$). Par conséquent :

$$a_{0,0,0,0}(r_1, r_2) = \begin{cases} 4\pi / r_1 & \text{si } r_1 > r_2 \\ 4\pi / r_2 & \text{si } r_2 > r_1 \end{cases}$$

ce qui conduit à décomposer $\langle V \rangle$ comme suit :

$$\begin{aligned} \langle V \rangle = 16Z^6 \left\{ \int_0^\infty r_1 e^{-2Zr_1} \left[\int_0^{r_1} r_2^2 e^{-2Zr_2} dr_2 \right] dr_1 \right. \\ \left. + \int_0^\infty r_1^2 e^{-2Zr_1} \left[\int_{r_1}^\infty r_2 e^{-2Zr_2} dr_2 \right] dr_1 \right\} \end{aligned}$$

Les intégrales ci-dessus se calculent par parties, ou bien sont des intégrales eulériennes, et on aboutit finalement à

$$\langle V \rangle = \frac{5}{8} Z$$

Annexe 3.2 La méthode variationnelle

Soit une fonction d'onde Ψ quelconque, normée, et soit E_0 la valeur propre la plus basse de l'opérateur hamiltonien \hat{H} , alors la valeur moyenne de l'énergie pour un état défini par Ψ obéit à l'inégalité : $\langle E \rangle_\Psi = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0$.

Si Ψ constitue une approximation de la fonction d'onde de l'état fondamental et si Ψ dépend de un (ou plusieurs) paramètre(s), la valeur optimale de ce(s) paramètre(s) est donc obtenue en cherchant le minimum de $\langle E \rangle_\Psi$, c'est-à-dire en annulant la dérivée partielle de $\langle E \rangle_\Psi$ par rapport à ce(s) paramètre(s).

La propriété ci-dessus se démontre aisément en décomposant Ψ sur la base $\{\phi_i\}$ des fonctions propres de \hat{H} :

$$\Psi = \sum_{i=0}^n c_i \phi_i \quad (\text{avec } \hat{H} \phi_i = E_i \phi_i) :$$

$$\langle \Psi | \hat{H} - E_0 \hat{I} | \Psi \rangle = \langle E \rangle_\Psi - E_0$$

où \hat{I} est l'opérateur identité. Cette dernière relation peut encore s'écrire

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} - E_0 \hat{I} | \Psi \rangle &= \left\langle \sum_{i=0}^n c_i \phi_i \left| \hat{H} - E_0 \hat{I} \right| \sum_{j=0}^n c_j \phi_j \right\rangle \\ &= \sum_{i=0}^n |c_i|^2 (E_i - E_0) \end{aligned}$$

Comme par hypothèse $E_i \geq E_0$, on aboutit bien à l'inégalité $\langle E \rangle_\Psi \geq E_0$.

Annexe 3.3 : Commutation des opérateurs \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{L}_z et \hat{S}_z d'un système multiélectronique

Si on fait abstraction du couplage spin-orbite, l'hamiltonien du système est de la forme :

$$\hat{H} = \sum_k \left(-\frac{1}{2} \hat{A}_k - \frac{Z}{r_k} \right) + \sum_{k < l} \frac{1}{r_{kl}}$$

Compte tenu des expressions (2.12) et (2.9) :

$$\hat{A}_k = \frac{1}{r_k^2} \frac{\partial}{\partial r_k} \left(r_k \frac{\partial^2}{\partial r_k^2} \right) + \frac{1}{r_k^2} \hat{A}_k \quad \text{et} \quad \hat{L}_k^2 = -\hbar^2 \hat{A}_k$$

\hat{H} peut s'écrire :

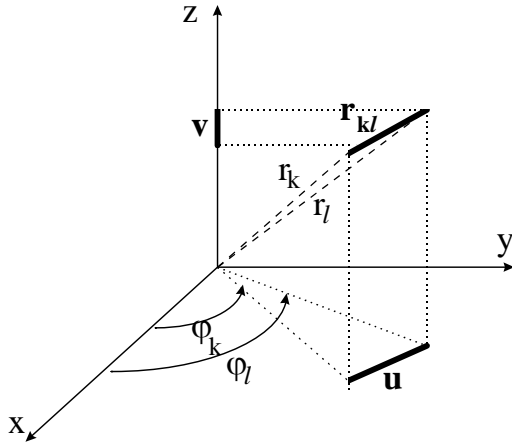
$$\hat{H} = \sum_k \left(\hat{F}(r_k) + \frac{1}{2\hbar^2 r_k^2} \hat{L}_k^2 \right) + \sum_{k < l} \frac{1}{r_{kl}}$$

Il est évident que les opérateurs globaux \hat{S}_z et \hat{S}^2 commutent avec \hat{H} puisque ce dernier ne comporte aucun opérateur de spin. Le cas de \hat{L}_z (opérateur global) est moins immédiat. Si on l'écrit sous la forme (voir l'expression (2.5))

$$\hat{L}_z = \sum_k \hat{L}_{zk} = \sum_k \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi_k}$$

et si on tient compte du fait que \hat{L}_{zk} commute avec chacun des termes de la partie monoélectronique de l'hamiltonien. Il suffit de se préoccuper des commutateurs du type :

$$\left[\hat{L}_{zk} + \hat{L}_{zl}, \frac{1}{r_{kl}} \right]$$



Or $r_{kl}^2 = u^2 + v^2$; dans \hat{L}_{zk} et \hat{L}_{zl} n'interviennent que les dérivées par rapport à φ_k et φ_l . Comme v n'en dépend pas, il suffit de considérer u qui est en fait une fonction de $(\varphi_k - \varphi_l)$ Par conséquent, on pourra écrire :

$$\frac{1}{r_{kl}} = g(\varphi_k - \varphi_l) \text{ et}$$

$$\left[\hat{L}_{zk} + \hat{L}_{zl}, \frac{1}{r_{kl}} \right] = \frac{\hbar}{i} \left[\frac{\partial}{\partial \varphi_k} + \frac{\partial}{\partial \varphi_l}, g(\varphi_k - \varphi_l) \right] = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial g}{\partial(\varphi_k - \varphi_l)} - \frac{\partial g}{\partial(\varphi_k - \varphi_l)} \right) = 0$$

Par conséquent, $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$. Comme aucune direction n'est privilégiée, l'hamiltonien commute également avec \hat{L}_x^2 , \hat{L}_y^2 et \hat{L}_z^2 et par conséquent avec \hat{L}^2 .

Solution des exercices et problèmes du chapitre 3

Exercice 3.1. La seule difficulté concerne le Laplacien. Si x' est exprimé en unités atomiques, on peut écrire

$$x'=x/a_0 \text{ et } \frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{\partial x'}{\partial x}\right) \frac{\partial}{\partial x'}, \text{ d'où } \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \left(1/a_0^2\right) \frac{\partial^2}{\partial x'^2}$$

Exercice 3.2. $[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$ (propriété générale des opérateurs moment cinétique). L'expression de l'hamiltonien (entre accolades dans (3.3)) ne comporte que des termes dépendant de r ou de \hat{L}^2 . Comme \hat{L}_z et \hat{L}^2 ne dépendent que des variables angulaires, ils commutent avec \hat{H} .

Exercice 3.3.

$$1) I_\alpha = \int_0^\infty \rho^\alpha e^{-\lambda\rho} d\rho \text{ et } \frac{dI_\alpha}{d\lambda} = -\int_0^\infty \rho^{\alpha+1} e^{-\lambda\rho} d\rho = -I_{\alpha+1}. \text{ Or } I_0 = \int_0^\infty e^{-\lambda\rho} d\rho = \frac{1}{\lambda}$$

$$\text{d'où } I_1 = -\frac{dI_0}{d\lambda} = \frac{1}{\lambda^2}; I_2 = -\frac{dI_1}{d\lambda} = \frac{2}{\lambda^3}; I_3 = -\frac{dI_2}{d\lambda} = \frac{2.3}{\lambda^4} \text{ et qui conduit au résultat donné dans (3.9).}$$

$$2) N_{1,0}^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2Zr} dr = 1 \text{ d'où } N_{1,0} = 2Z^{3/2}$$

$$N_{2,0}^2 \int_0^\infty (4r^2 - 4Zr^3 + Z^2 r^4) e^{-Zr} dr = 1 \text{ d'où } N_{2,0} = \frac{Z^{3/2}}{2\sqrt{2}}$$

Exercice 3.4.

$$\text{On s'aperçoit que (1) } (2p_x) = f(r) \sin\theta \cos\varphi, (2p_y) = f(r) \sin\theta \sin\varphi, (2p_z) = f(r) \cos\theta$$

$$\text{avec } f(r) = \frac{Z^{5/2}}{4\sqrt{2\pi}} r e^{-Zr/2} \text{ et (2) } (3d_{xy}) = g(r) \sin^2\theta \sin\varphi \cos\varphi, (3d_{xz}) = g(r) \sin\theta \cos\theta \cos\varphi,$$

$$(3d_{yz}) = g(r) \sin\theta \cos\theta \sin\varphi \text{ avec } g(r) = \frac{1}{81} \sqrt{\frac{2}{\pi}} Z^{7/2} r^2 e^{-Zr/3}$$

Ces propriétés s'étendent sans difficulté à toutes les orbitales de type p et d quelle que soit la valeur de n .

$$\text{On constate également que } d_{x^2-y^2} \propto \sin^2\theta (\cos^2\varphi - \sin^2\varphi) \text{ alors que } d_{z^2} \propto (3\cos^2\theta - 1).$$

Exercice 3.5.

De façon générale $\langle r \rangle = \int_0^\infty r^3 R_{n,\ell}^2(r) dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |Y_\ell^m(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = \int_0^\infty r^3 R_{n,\ell}^2(r) dr$ puisque les harmoniques sphériques sont normées. En utilisant (3.6) et la formule générale des intégrales eulériennes, on trouve $\langle r \rangle_{1s} = 1,5 \text{ u.a.}, \langle r \rangle_{2s} = 6 \text{ u.a.}, \langle r \rangle_{2p} = 5 \text{ u.a.}, \langle r \rangle_{3d} = 10,5 \text{ u.a.}$

Problème 3.1.

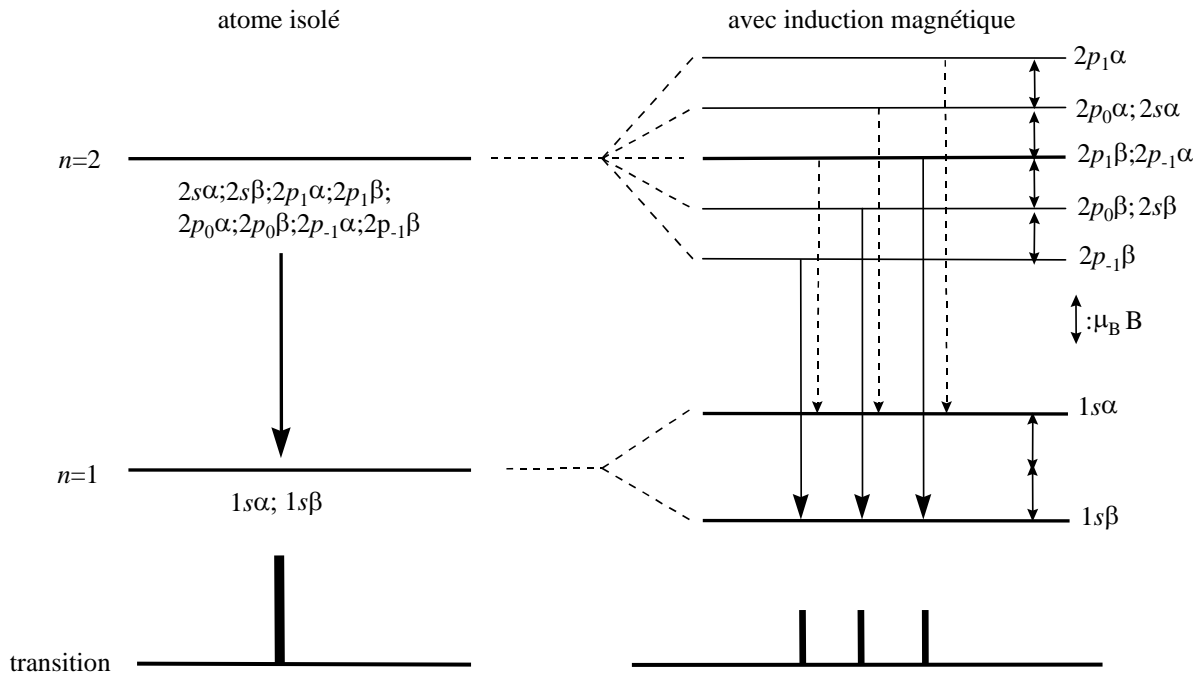
$$1) \hat{H} = \hat{H}_0 - \gamma_L B \hat{L}_z - \gamma_S B \hat{S}_z \text{ où } \hat{H}_0 \text{ est l'hamiltonien classique de l'électron dans l'atome à un électron}$$

$$(\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r} \text{ en u.a.})$$

2) $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$ et $\eta(m_s)$ étant respectivement fonctions propres de \hat{L}_z et \hat{S}_z , $\psi_{n,\ell,m,m_s} = R_{n,\ell}(r)Y_\ell^m(\theta, \varphi)\eta(m_s)$

est encore fonction propre de \hat{H} avec comme valeur propre $E_{n,m,m_s} = -\frac{E_0 Z^2}{n^2} + \mu_B B(m + 2m_s)$

3) et 4) schéma ci-dessous

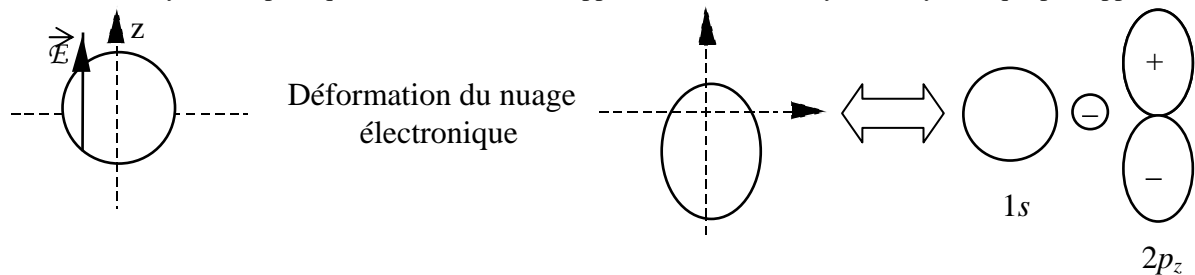


Problème 3.2.

1)

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r}; \vec{\mu} = -e \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \varphi \\ r \sin \theta \sin \varphi \\ r \cos \theta \end{pmatrix}; \hat{H} = \hat{H}_0 - keEr \cos \theta$$

2) (1s) est de symétrie sphérique; la fonction d'onde approchée doit être de symétrie cylindrique par rapport à z.



On peut donc choisir une combinaison linéaire de (1s) et (2pz), cette dernière étant affectée du signe moins de façon à renforcer la densité électronique vers les z négatifs donc $c < 0$.

$c' = \sqrt{1 - c^2}$: condition de normation pour ψ .

3) a) $\langle \mu_x \rangle \propto \langle 1s | x | 1s \rangle = 0$ du fait de la symétrie sphérique de l'orbitale s.

donc $\langle \mu_x \rangle = \langle \mu_y \rangle = \langle \mu_z \rangle = 0$

b) $\langle \mu_x \rangle \propto c'^2 \langle 1s | x | 1s \rangle + c^2 \langle 2p_z | x | 2p_z \rangle + 2cc' \langle 2p_z | x | 1s \rangle$

Ces trois produits scalaires sont nuls du fait de la parité des fonctions à intégrer. Par exemple, $\langle 2p_z | x | 1s \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} (2p_z)(1s)x dx \right] dy dz$ comme $(2p_z)(1s)x$ est une fonction impaire vis à vis de x , l'intégrale correspondante sur x est égale à zéro.

Donc $\langle \mu_x \rangle = 0$ avec le même résultat pour $\langle \mu_y \rangle$.

$\langle \mu_z \rangle = 2cc' \langle 2p_z | z | 1s \rangle$. Il s'avère que $(2p_z)z(1s)$ est une fonction paire en x , en y ou en z . Donc son intégrale est non nulle, et par conséquent $\langle \mu_z \rangle \neq 0$, ce que l'on pouvait prévoir par des considérations de symétrie (voir 2).

4) a) $\hat{H} = \hat{H}_0 - ke\mathcal{E}z$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle c'(1s) + c(2p_z) | \hat{H}_0 - ke\mathcal{E}z | c'(1s) + c(2p_z) \rangle \\ &= c'^2 \langle 1s | \hat{H}_0 | 1s \rangle - kec'^2 \mathcal{E} \langle 1s | z | 1s \rangle + cc' \langle 1s | \hat{H}_0 | 2p_z \rangle \\ &\quad - ke\mathcal{E}cc' \langle 1s | z | 2p_z \rangle + cc' \langle 2p_z | \hat{H}_0 | 1s \rangle - ke\mathcal{E}cc' \langle 2p_z | z | 1s \rangle \\ &\quad + c^2 \langle 2p_z | \hat{H}_0 | 2p_z \rangle - ke\mathcal{E}c^2 \langle 2p_z | z | 2p_z \rangle \end{aligned}$$

$$\langle E \rangle = c'^2 (-1/2) - 2ke\mathcal{E}cc' A + c^2 (-1/8)$$

b) $\langle E \rangle \approx -(1/2) - 2ke\mathcal{E}Ac - c^2/8$

$$\frac{d\langle E \rangle}{dc} = 0 \text{ d'où } -2ke\mathcal{E}A - (c/4) = 0 \text{ et } c = -8keA\mathcal{E}$$

c) $\langle \mu_z \rangle \approx -16ke^2 A^2 \mathcal{E}$

Problème 3.3.

1) $\hat{L}_x \hat{S}_x = \frac{1}{2} (\hat{L}_+ \hat{S}_+ + \hat{L}_+ \hat{S}_- + \hat{L}_- \hat{S}_+ + \hat{L}_- \hat{S}_-)$

$$\hat{L}_y \hat{S}_y = -\frac{1}{2} (\hat{L}_+ \hat{S}_+ - \hat{L}_+ \hat{S}_- - \hat{L}_- \hat{S}_+ + \hat{L}_- \hat{S}_-)$$

Dans tous les cas, le résultat de l'application de \hat{L}_z , \hat{L}_+ ou \hat{L}_- à une orbitale (s) est une fonction identiquement nulle. Il en résulte que l'énergie d'un niveau associé à une orbitale (s) n'est pas modifiée au premier ordre et que les orbitales (s) sont fonctions d'onde à l'ordre zéro. Par exemple, le niveau correspondant à $n=1$ est dégénéré d'ordre 2 (puisque'il correspond aux spinorbitales $(1s)\alpha$ et $(1s)\beta$). La matrice (2,2) qui doit être construite pour effectuer un calcul de perturbation (voir annexe 1.1) est identiquement nulle. Elle est donc (trivialement) diagonale. Il s'ensuit que ses deux valeurs propres sont nulles et que les fonctions $(1s)\alpha$ et $(1s)\beta$ sont fonctions propres donc fonctions d'onde à l'ordre zéro.

2) Le niveau d'énergie $n=2$ est dégénéré d'ordre 8 avec, en plus des fonctions $\phi_1 \dots \phi_6$, les deux spinorbitales $(1s)\alpha$ et $(1s)\beta$. La matrice (8,8) nécessaire à un calcul de perturbation au premier ordre se scinde en deux blocs indépendants :

- un bloc (6,6) construit sur les fonctions $\phi_1 \dots \phi_6$ (voir ci-dessous)

- un bloc (2,2) construit sur $(2s)\alpha$, $(2s)\beta$, identiquement nul. (Les éléments hors-diagonaux connectant ces deux blocs sont évidemment tous nuls ; voir (1)). Il s'ensuit que l'énergie associée à $(2s)\alpha$, $(2s)\beta$ n'est pas modifiée et que ces spinorbitales conviennent comme fonctions d'onde à l'ordre zéro.

a) Il reste à construire une matrice (6,6) sur la base $\phi_1 \dots \phi_6$. Chaque élément de cette matrice est de la forme

$$V_{ij} = a \int_0^\infty R_{2,1}^2(r) \left(\frac{1}{r^3} \right) r^2 dr \left\langle Y_1^{m_i}(\theta, \varphi) \eta_i \left| \hat{L} \hat{S} \right| Y_1^{m_j}(\theta, \varphi) \eta_j \right\rangle$$

où $Y_1^{m_i}$ est l'harmonique sphérique intervenant dans ϕ_i et où η_i représente α ou β (fonction de spin de ϕ_i). On obtient la matrice ci-dessous

$$A' = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

b) La recherche des valeurs propres de cette matrice conduit à une équation séculaire du sixième degré : (en unité de A')

$$(1 - \lambda)^2 (\lambda^2 + \lambda - 2)^2 = 0$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$(1 - \lambda)^2 [\lambda(\lambda + 2) - (\lambda + 2)]^2 = 0$$

ce qui se traduit par une levée partielle de dégénérescence puisque la valeur propre $\lambda=1$ est de multiplicité 4 et que la valeur propre $\lambda = -2$ est double. Les fonctions d'onde à l'ordre zéro sont rassemblées ci-dessous :

$\lambda = 1$

$\lambda = -2$

ϕ_1

ϕ_6

$$(\phi_2 + \sqrt{2}\phi_3)/\sqrt{3}$$

$$(\phi_5 + \sqrt{2}\phi_4)/\sqrt{3}$$

$$(\phi_3 - \sqrt{2}\phi_2)/\sqrt{3}$$

$$(\phi_4 - \sqrt{2}\phi_5)/\sqrt{3}$$

3) Une induction magnétique, dirigée selon Oz , lève partiellement la dégénérescence sans que l'on fasse intervenir le couplage LS (voir problème 3.1). $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_6$ sont encore fonctions propres de l'hamiltonien comportant les termes Zeeman $-B_0(\gamma_L \hat{L}_z + \gamma_S \hat{S}_z)$. Les valeurs de l'énergie deviennent avec μ_B défini dans le problème 3.1

$$\phi_1 \rightarrow E_p + 2\mu_B B$$

$$\phi_2 \rightarrow E_p$$

$$\phi_3 \rightarrow E_p + \mu_B B$$

$$\phi_4 \rightarrow E_p - \mu_B B$$

$$\phi_5 \rightarrow E_p$$

$$\phi_6 \rightarrow E_p - 2\mu_B B$$

E_p étant l'énergie du niveau p en l'absence d'induction magnétique.

Un calcul de perturbation, analogue au précédent, peut alors être mis en œuvre pour tenir compte du couplage L, S . Il ne subsiste plus qu'une dégénérescence d'ordre deux (ϕ_2, ϕ_5) et il se trouve que $V_{25} = 0$. Les spinorbitales ($\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5, \phi_6$) conviennent donc comme fonction d'onde à l'ordre zéro ; les valeurs de l'énergie corrigées au premier ordre sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

fonctions	énergies
ϕ_1	$E_p + 2\mu_B B + A'$
ϕ_2	$E_p - A'$
ϕ_3	$E_p + \mu_B B$
ϕ_4	$E_p - \mu_B B$
ϕ_5	$E_p - A'$
ϕ_6	$E_p - 2\mu_B B + A'$

Exercice 3.6.

1)

$$\langle E(Z^*) \rangle = -Z^{*2} + (Z^* - Z) [\langle 1s^*(1)1s^*(2) | 1/r_1 | 1s^*(1)1s^*(2) \rangle + \langle 1s^*(1)1s^*(2) | 1/r_2 | 1s^*(1)1s^*(2) \rangle] + \langle 1s^*(1)1s^*(2) | 1/r_{12} | 1s^*(1)1s^*(2) \rangle$$

Les deux produits scalaires dans le crochet sont égaux. En effet, puisque les variables sont séparables,

$$\langle 1s^*(1)1s^*(2) | (1/r_1) | 1s^*(1)1s^*(2) \rangle = \langle 1s^*(1) | (1/r_1) | 1s^*(1) \rangle \langle 1s^*(2) | 1s^*(2) \rangle = \langle 1/r \rangle_{(1s^*)}$$

Quant au dernier produit scalaire, il s'agit simplement de $\langle V(Z^*) \rangle = (5/8)Z^*$

2) Le facteur $(1/\sqrt{4\pi})$ dans $1s^*$ représente la partie angulaire qui est normée. Il suffit donc de considérer

$$\text{l'intégrale en } r : \langle 1/r \rangle_{1s^*} = 4(Z^*)^3 \int_0^\infty r e^{-2Z^*r} dr = Z^* \text{ (voir (3.9)).}$$

$$\text{D'où } \langle E(Z^*) \rangle = -Z^{*2} + 2Z^*(Z^* - Z) + (5/8)Z^*$$

Exercice 3.7.

Configuration électronique du sodium : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$

$$I(\text{Na}) = E(\text{Na}^+) - E(\text{Na}) = E(3s \text{ dans } \text{Na}^+) - E(3s) = 11 - 8,085 - 2 = 2,2$$

$$\text{d'où } I(\text{Na}) = -(1/2)(2,2/3)^2 = 0,27 \text{ u.a.} = 7,34 \text{ e.v.}$$

Configuration électronique du chlore : $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^5$

$$I(\text{Cl}) = E[(3p)^4] - E[(3p)^5]. \text{ Soit } E_{\text{int}} \text{ l'énergie électronique de la configuration } (1s)^2(2s)^2(2p)^6$$

$$E[(3p)^4] = E_{\text{int}} + 6(1/2)(-Z_4^{*2}/9) = E_{\text{int}} - 13,86$$

avec : $Z_4^* = 17 - 5(0,35) - 8(0,85) - 2$

$$E[(3p)^5] = E_{\text{int}} + 7(1/2) \left(-Z_5^{*2} / 9 \right) = E_{\text{int}} - 14,47$$

avec : $Z_5^* = 17 - 6(0,35) - 8(0,85) - 2$

$$I(Cl) = 0,61 \text{ u.a.} = 16,6 \text{ e.v}$$

Il est donc, comme prévu, plus facile d'obtenir Na^+ que Cl^+ .

Problème 3.4

1) Configuration électronique de l'argent :

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^6 (4d)^{10} (5s)^1$$

Pour toutes les couches saturées, le spin électronique global est nul. L'électron périphérique de l'atome d'argent est un seul électron s comme pour l'atome à un électron.

2) $\vec{F}d\vec{\ell} = -dV = \mu_z dB$

$$F_x dx + F_y dy + F_z dz = \mu_z G dz, \text{ d'où } F_x = F_y = 0 \text{ et } F_z = \mu_z G$$

3) Compte tenu des deux états possibles de spin $F_z = \pm G \gamma_s (\hbar/2)$, d'où les deux faisceaux correspondant aux deux forces de signe opposé.

Exercice 3.8

$J=L+S$ à $|L-S|$: 2 valeurs possibles $J=3/2$ et $J=1/2$.

$J=3/2$ correspond à la valeur propre $\lambda = 1$ (voir problème 3.3) dégénérée d'ordre 4 (ordre de dégénérescence : $(2J+1)$). Terme spectral : $^2 P_{3/2}$.

$J=1/2$ correspond à la valeur propre $\lambda = -2$ dégénérée d'ordre 2. Terme spectral : $^2 P_{1/2}$.

La hiérarchie des niveaux d'énergie est conforme aux règles de Hund.

Problème 3.5

1)

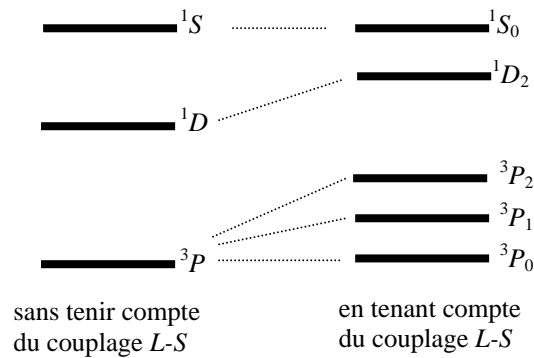
n°	m_1	m_{s_1}	m_2	m_{s_2}	M	M_S
1	1	1/2	1	-1/2	2	0
2	1	1/2	0	1/2	1	1
3	1	1/2	0	-1/2	1	0
4	1	-1/2	0	1/2	1	0
5	1	-1/2	0	-1/2	1	-1
6	1	1/2	1	1/2	0	1
7	1	1/2	-1	-1/2	0	0
8	1	-1/2	-1	1/2	0	0
9	1	-1/2	-1	-1/2	0	-1
10	0	1/2	0	-1/2	0	0
11	0	1/2	-1	1/2	-1	1
12	0	1/2	-1	-1/2	-1	0

13	0	-1/2	-1	1/2	-1	0
14	0	-1/2	-1	-1/2	-1	-1
15	-1	1/2	-1	-1/2	-2	0

Les 15 fonctions obtenues à partir des déterminants de Slater, issues de chacune des lignes de ce tableau, sont fonctions propres de \hat{L}_z et \hat{S}_z , avec pour valeurs propres $M\hbar$ et $M_S\hbar$.

On remarque que les valeurs maxima de M et M_S sont 2 et 1 respectivement mais qu'à $M=2$ est associé $M_S=0$ (fonction n°1). On en déduit immédiatement l'existence d'un terme 1D , qui correspond à 5 fonctions. La fonction n°2 ($M=1$; $M_S=1$) implique un terme 3P , qui correspond à 9 fonctions. Il reste donc à trouver le jeu de valeurs de M et de M_S inutilisé par les termes 1D et 3P . Ces derniers font intervenir les couples (M, M_S) suivants : (2,0) ; (1,0) ; (0,0) ; (-1,0) ; (-2,0) pour 1D et (1,1) ; (1,0) ; (1,-1) ; (0,1) ; (0,0) ; (0,-1) ; (-1,1) ; (-1,0) ; (-1,-1) pour 3P . Après leur élimination du tableau ci-dessus, il ne reste qu'un jeu de valeurs ($M=0, M_S=0$) correspondant à 1 terme 1S , ce qui était évident a priori puisque 1S est le seul terme correspondant à une fonction unique.

La mise en pratique des règles de Hund conduit, pour l'atome de carbone, à la hiérarchie des niveaux indiqués ci-dessous :



Les fonctions propres communes à $\hat{H}_0, \hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{L}^2$ et \hat{S}^2 , fonctions d'onde à l'ordre zéro, sont obtenues à partir des déterminants de Slater en recherchant les fonctions propres des sous-matrices associées à \hat{L}^2 et \hat{S}^2 construites sur les déterminants de Slater correspondant à un même jeu de valeurs de M et de M_S .

2) De façon à limiter les diagonalisations de matrices, on remarque (en se fondant sur l'étude de l'atome d'hélium dans la configuration $(1s)^1(2s)^1$) que \hat{S}^2 a pour fonctions propres $\alpha(1)\beta(2)$, $\beta(1)\alpha(2)$, $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$ associée à la même valeur propre $2\hbar^2$ et $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$ associée à la valeur propre 0. Chaque fois que ces fonctions de spin ne figurent pas dans les déterminants de Slater issus du tableau ci-dessus (dénotés Ψ_i ci-après), on essaiera de les construire à l'aide de combinaisons linéaires de fonctions correspondant au même couple de valeur (M, M_S) . On aboutit ainsi à un ensemble de fonctions propres $\{\Psi'_i\}$ communes à \hat{L}_z, \hat{S}_z et \hat{S}^2 :

$$\Psi'_1 = \Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}[2p_1(1)2p_1(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi'_2 = \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[2p_1(1)2p_0(2) - 2p_0(1)2p_1(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi_3' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_3 + \Psi_4) = \frac{I}{2}[2p_1(1)2p_0(2) - 2p_0(1)2p_1(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi_4' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_3 - \Psi_4) = \frac{I}{2}[2p_1(1)2p_0(2) + 2p_0(1)2p_1(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi_5' = \Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}[2p_1(1)2p_0(2) - 2p_0(1)2p_1(2)][\beta(1)\beta(2)]$$

$$\Psi_6' = \Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}[2p_1(1)2p_{-1}(2) - 2p_{-1}(1)2p_1(2)][\alpha(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi_7' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_7 + \Psi_8) = \frac{I}{2}[2p_1(1)2p_{-1}(2) - 2p_{-1}(1)2p_1(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi_8' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_7 - \Psi_8) = \frac{I}{2}[2p_1(1)2p_{-1}(2) + 2p_{-1}(1)2p_1(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi_9' = \Psi_9 = \frac{1}{\sqrt{2}}[2p_1(1)2p_{-1}(2) - 2p_{-1}(1)2p_1(2)][\beta(1)\beta(2)]$$

$$\Psi_{10}' = \Psi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}[2p_0(1)2p_0(1)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi_{11}' = \Psi_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}[2p_0(1)2p_{-1}(2) - 2p_{-1}(1)2p_0(2)][\alpha(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi_{12}' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{12} + \Psi_{13}) = \frac{I}{2}[2p_0(1)2p_{-1}(2) - 2p_{-1}(1)2p_0(2)][\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi_{13}' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{12} - \Psi_{13}) = \frac{I}{2}[2p_0(1)2p_{-1}(2) + 2p_{-1}(1)2p_0(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\Psi_{14}' = \Psi_{14} = \frac{1}{\sqrt{2}}[2p_0(1)2p_{-1}(1) - 2p_{-1}(1)2p_0(2)][\beta(1)\beta(2)]$$

$$\Psi_{15}' = \Psi_{15} = \frac{1}{\sqrt{2}}[2p_{-1}(1)2p_{-1}(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Il reste à construire à partir des $\{\Psi_i'\}$ les fonctions propres de \hat{L}^2 qui seront les fonctions d'onde à l'ordre zéro $\{\Phi_i\}$.

Comme $\hat{L}^2 = \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_{+1}\hat{L}_{-2} + \hat{L}_{-1}\hat{L}_{+2} + 2\hat{L}_{z1}\hat{L}_{z2}$ et en utilisant les formules (2.23), (2.24) et (2.25), on s'aperçoit que toutes les fonctions Ψ_i' , à l'exception de Ψ_8' et Ψ_{10}' , sont fonctions propres de \hat{L}^2 . La recherche des valeurs propres et vecteurs propres de la sous-matrice associée à \hat{L}^2 construite sur Ψ_8' et Ψ_{10}' :

$2\hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 2 \end{bmatrix}$ conduit à :

$$\Phi_8 = -\sqrt{\frac{2}{3}}\Psi_8' + \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi_{10}'$$

$$\Phi_{10} = \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi_8' - \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi_{10}'$$

On peut alors établir les valeurs propres de \hat{L}_z , \hat{S}_z , \hat{L}^2 et \hat{S}^2 correspondant à chacune des fonctions Φ_i , et déterminer le terme spectral auquel elles se réfèrent :

Fonction	M	M_S	L	S	Terme spectral
$\Phi_1 = \Psi_1'$	2	0	2	0	1D
$\Phi_2 = \Psi_2'$	1	1	1	1	3P
$\Phi_3 = \Psi_3'$	1	0	1	1	3P
$\Phi_4 = \Psi_4'$	1	0	2	0	1D
$\Phi_5 = \Psi_5'$	1	-1	1	1	3P
$\Phi_6 = \Psi_6'$	0	1	1	1	3P
$\Phi_7 = \Psi_7'$	0	0	1	1	3P
$\Phi_8 = -\sqrt{\frac{2}{3}}\Psi_8' + \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi_{10}'$	0	0	0	0	1S
$\Phi_9 = \Psi_9'$	0	-1	1	1	3P
$\Phi_{10} = \frac{1}{\sqrt{3}}\Psi_8' - \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi_{10}'$	0	0	2	0	1D
$\Phi_{11} = \Psi_{11}'$	-1	1	1	1	3P
$\Phi_{12} = \Psi_{12}'$	-1	0	1	1	3P
$\Phi_{13} = \Psi_{13}'$	-1	0	2	0	1D
$\Phi_{14} = \Psi_{14}'$	-1	-1	1	1	3P
$\Phi_{15} = \Psi_{15}'$	-2	0	2	0	1D