

## Chapitre 3

# Atomes à plusieurs électrons

Pour un atome de charge nucléaire  $Z$  et possédant  $N$  électrons, le Hamiltonien électrostatique est, avec des notations évidentes (et en supposant le noyau infiniment massif) :

$$H_e = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze'^2}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{e'^2}{r_{ij}} \equiv \sum_{i=1}^N H_1(i) + V . \quad (3.1)$$

Le dernier terme représente la répulsion Coulombienne des électrons entre eux et constitue un terme essentiellement déstabilisant (le facteur  $\frac{1}{2}$  est là pour ne pas compter deux fois l'interaction au sein d'une même paire), dont on voit qu'il est de l'ordre de plusieurs eV et est loin d'être "petit". D'ailleurs, même s'il l'était, il faut réaliser qu'il y a  $N(N-1) \sim N^2$  termes de cette sorte ; ceux-ci, tous positifs, sont donc beaucoup plus nombreux que les  $N \sim Z$  termes représentant l'attraction du noyau sur les électrons. Dans tous les cas, le terme à deux corps joue donc visiblement un rôle non-négligeable.

À cause de ce terme à deux corps, on ne sait pas résoudre exactement l'équation aux valeurs propres et il faut recourir à des descriptions approchées – que l'on ne peut d'ailleurs mettre réellement en œuvre dans les cas intéressants qu'en utilisant l'outil numérique. L'atome à  $N$  électrons est un premier exemple de système relevant des techniques du problème à  $N$  corps (*N-body*, ou *many-body problem*), omniprésent en Physique : très souvent, c'est quand on "branche" les interactions que des propriétés remarquables surgissent<sup>1</sup>.

### 3.1 Modèle à électrons indépendants

Ce modèle est défini en effectuant l'approximation la plus triviale, consistant à oublier purement et simplement la répulsion  $V$  dans (3.1). Ce procédé est visiblement brutal et conduira à des résultats très médiocres ; cependant, le modèle n'est pas sans intérêt dans la mesure où il permet d'introduire des idées que l'on peut généraliser dans des contextes plus subtils et aussi parce que, finalement, il constitue le fondement le plus simple du principe de la classification périodique, au moins dans ses grandes lignes. Enfin, sa discussion permet de revenir sur le fait fondamental que deux particules (identiques) indépendantes au sens classique sont malgré tout corrélées en raison de leur indiscernabilité ; une illustration fameuse de cette "interaction" quantique est le trou de Fermi, qui sera brièvement rediscuté ci-dessous.

Dans ces conditions, le Hamiltonien à considérer est :

$$H_{\text{ind}}(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N) = \sum_{i=1}^N H_1(\rho_i) . \quad (3.2)$$

---

<sup>1</sup>La théorie BCS en est un bel exemple.

$H_{\text{ind}}$  est la somme de Hamiltoniens à une particule,  $H_{\rho_i}$ , tous identiques et ne différant dans la sommation que par l'indice  $i$  des variables dont ils dépendent et sur lesquelles ils agissent. Désignons maintenant par  $\psi_k$  et  $E_k$  les modes propres de  $H_1$  :

$$H_1 \psi_k(\rho) = E_k \psi_k(\rho) \quad (3.3)$$

où  $\rho$  dénote collectivement les coordonnées d'espace et la variable de spin. Si  $H_1$  ne dépend pas du spin, la fonction  $\psi_k$  peut toujours être prise comme le produit d'une fonction  $\phi_k$  par une fonction de spin  $\chi$ ,  $\phi_k$  étant propre de  $H_1$  :

$$\psi_k(\rho) \equiv \phi_k(\vec{r}) \chi(m_s) , \quad H_1 \phi_k(\vec{r}) = E_k \phi_k(\vec{r}) . \quad (3.4)$$

Suivant la terminologie usuelle, la fonction  $\psi_k(\rho)$  est appelée spin-orbitale, la fonction  $\phi_k(\vec{r})$  est appelée orbitale. Dans la suite, quand c'est possible, on continue à raisonner en toute généralité avec les spin-orbitales.

$H_{\text{ind}}$  est une somme d'opérateurs  $H_1$  à un corps : comme on l'a vu précédemment, tout produit de spin-orbitales  $\psi_k$  sera fonction propre de  $H_{\text{ind}}$  avec pour valeur propre la somme des valeurs propres associées aux spin-orbitales :

$$\begin{aligned} H \prod_{j=1}^N \psi_{k_j}(\rho_j) &= \sum_{i=1}^N \prod_{j=1}^N H_1(\rho_i) \psi_{k_j}(\rho_j) = \sum_{i=1}^N \left[ \prod_{j=1, j \neq i}^N \psi_{k_j}(\rho_j) \right] H_1(\rho_i) \psi_{k_i}(\rho_i) \\ &= \sum_{i=1}^N \left[ \prod_{j=1, j \neq i}^N \psi_{k_j}(\rho_j) \right] E_{k_i} \psi_{k_i}(\rho_i) = \sum_{i=1}^N E_{k_i} \prod_{j=1}^N \psi_{k_j}(\rho_j) \end{aligned} \quad (3.5)$$

On a donc :

$$H_{\text{ind}} \prod_{j=1}^N \psi_{k_j}(\rho_j) = E_{k_1, k_2, \dots, k_N} \prod_{j=1}^N \psi_{k_j}(\rho_j) , \quad E_{k_1, k_2, \dots, k_N} = \sum_{j=1}^N E_{k_j} . \quad (3.6)$$

Ceci étant, le produit  $\prod_{j=1}^N \psi_{k_j}$  n'est pas une fonction physiquement acceptable vis-à-vis du postulat de symétrisation : les électrons sont des fermions et la transposition des variables de deux quelconques d'entre eux doit donner un changement de signe dans la fonction d'onde. Une façon commode d'engendrer une bonne fonction consiste à appliquer au produit de spin-orbitales l'opérateur d'antisymétrisation,  $Y_A$  introduit antérieurement :

$$Y_A = \frac{1}{N!} \sum_{\lambda=1}^{N!} (-1)^{\sigma_\lambda} P_\lambda . \quad (3.7)$$

Dans cette équation,  $P_\lambda$  désigne l'une quelconque des  $N!$  permutations du groupe symétrique  $\mathcal{S}_N$  et  $\sigma_\lambda$  est le nombre de transpositions dont le produit reconstitue  $P_\lambda$  ;  $Y_A$  est hermitique et idempotent :

$$Y_A^2 = Y_A \quad Y_A^\dagger = Y_A , \quad (3.8)$$

et pour toute fonction  $\Phi(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N)$  :

$$P_\mu Y_A \Phi = (-1)^{\sigma_\mu} Y_A \Phi , \quad (3.9)$$

en conformité avec le postulat de symétrisation. Si on prend maintenant pour  $\Phi$  le produit de spin-orbitales ci-dessus, on obtient une fonction acceptable : elle est fonction propre de  $H_{\text{ind}}$  et satisfait les exigences liées à l'indiscernabilité des particules identiques. En définitive, toute fonction propre du modèle à électrons indépendants est de la forme :

$$\Psi(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N) = C Y_A \prod_{j=1}^N \psi_{k_j}(\rho_j) , \quad (3.10)$$

où  $C$  est une constante de normalisation.

En particulier, pour fabriquer l'état fondamental d'un système de fermions sans interactions, il faut donc prendre successivement tous les états propres de  $H_1$  et placer dans chacun d'entre eux un et un seul

électron, compte tenu du spin. En notant  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$  les états classés par ordre d'énergies croissantes  $E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n, \dots$ , l'état fondamental se construit à partir du produit  $\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N$ . Toutes choses égales par ailleurs<sup>2</sup>, l'énergie totale d'un système de  $N$  fermions est donc considérablement plus grande que celle d'un système de  $N$  bosons puisque l'on est dans l'obligation d'aller chercher des états excités de  $H_1$ , chaque état propre de  $H_1$  ne pouvant recevoir qu'un seul fermion. En tout cas, le fondamental s'écrit comme suit à l'aide des spin-orbitales :

$$\Psi_A(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N) = C Y_A [\psi_1(\rho_1) \psi_2(\rho_2) \dots \psi_N(\rho_N)] . \quad (3.11)$$

Comme déjà mentionné, il arrive souvent que les états propres de  $H_1$  ne dépendent pas de la variable de spin,  $m_s$ . En pareil cas, chaque  $\psi_k$  est le produit d'une orbitale  $\phi_k(\vec{r})$  et d'une fonction de spin  $\chi$ . Dans le cas d'électrons,  $S = 1/2$ , la spin-orbitale est soit  $\phi_k(\vec{r})\alpha(m_s)$ , soit  $\phi_k(\vec{r})\beta(m_s)$ , où les deux fonctions  $\alpha$  et  $\beta$  sont définies comme suit :

$$\alpha(m_s) = \begin{cases} 1 & \text{si } m_s = +1/2 \\ 0 & \text{si } m_s = -1/2 \end{cases} , \quad \beta(m_s) = \begin{cases} 0 & \text{si } m_s = +1/2 \\ 1 & \text{si } m_s = -1/2 \end{cases} . \quad (3.12)$$

On peut donc utiliser une fonction  $\phi_k$  deux fois au plus, l'associant soit avec  $\alpha$ , soit avec  $\beta$ . Ainsi, si l'atome contient un nombre pair d'électrons, tous ceux-ci sont appariés dans l'état fondamental et une bonne fonction pour cet état s'écrira :

$$\Psi_A(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N) = C Y_A \prod_{i=1}^{N/2} \phi_i(\vec{r}_{2i-1})\alpha(m_{s_{2i-1}})\phi_i(\vec{r}_{2i})\beta(m_{s_{2i}}) . \quad (3.13)$$

Pour un nombre impair d'électrons, s'agissant toujours de l'état fondamental, le dernier état à une particule (celui de plus haute énergie) contiendra un électron non apparié, responsable d'un moment cinétique de spin total pour le système égal à  $1/2$ .

Le modèle à électrons indépendants conduit naturellement au modèle en couches de l'atome. Chaque niveau hydrogénoïde  $E_n$  est dégénéré<sup>3</sup>  $n^2$  fois ; compte tenu du spin, on peut donc mettre  $2n^2$  électrons dans l'ensemble  $\{\psi_{nlmm_s}\}_{lmm_s}$ . La couche K ( $n = 1$ ) peut donc contenir 2 électrons, et contient une seule sous-couche, notée 1s ( $l = 0$ ). La couche L ( $n = 2$ ) contient les deux sous-couches 2s et 2p ( $l = 1$ ) qui peuvent accommoder respectivement 2 et 6 électrons. La couche M regroupe les trois sous-couches s, p et d ( $l = 2$ ) et peut accueillir  $2 + 6 + 10 = 18$  électrons, et ainsi de suite. Au moins au début de la classification, l'oubli de la répulsion électrostatique n'est pas catastrophique et l'ordonnement des énergies hydrogénoïdes suffit à comprendre qualitativement la constitution de l'état fondamental des atomes pas trop lourds. Ainsi, l'état fondamental du carbone (6 électrons), est caractérisé par la configuration électronique<sup>4</sup>  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ . D'un autre côté, en l'absence de toute interaction – s'en tenant donc strictement aux niveaux hydrogénoïdes – on ne comprend pas pourquoi un atome aussi simple que le lithium ( $Z = 3$ ) a pour configuration fondamentale  $(1s)^2(2s)$  et pourquoi pas  $(1s)^2(2p)$  : ces deux configurations ont, de ce point de vue, strictement la même énergie ; le même argument vaut pour le bore ( $Z = 4$ ), dont la configuration fondamentale est  $(1s)^2(2s)^2$ .

## 3.2 Termes spectraux. Multiplets

Que l'on prenne ou non en compte la répulsion entre les électrons, il est possible de faire une présentation générale reposant exclusivement sur la symétrie du Hamiltonien. Comme le système est invariant par rotation, le moment cinétique total<sup>5</sup> est une constante du mouvement. De surcroît, dans l'approximation électrostatique,  $H$  commute évidemment avec tous les opérateurs de spin et en particulier avec le spin total  $\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i$ . En définitive, il existe des vecteurs propres communs à  $H, \vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2$  et  $S_z$ .

<sup>2</sup>notamment si la loi de dispersion est la même.

<sup>3</sup>Se souvenir de la dégénérescence "accidentelle" du champ Coulombien nu.

<sup>4</sup>Cette configuration ne permet pas de comprendre la valence 4 du carbone ; on rend compte de celle-ci en invoquant la notion d'hybridation, consistant à prendre une orbitale 2s et à la combiner avec les 3 orbitales p (hybridation notée  $(sp)^3$  par les chimistes.

<sup>5</sup> $H$  ne commute évidemment pas avec la somme partielle des moments cinétiques d'une partie des électrons : il n'y a invariance par rotation que si *tous* les électrons tournent en bloc.

Le moment cinétique orbital total s'obtient en combinant les moments cinétiques  $\vec{l}_i$  des orbitales, représentés par les nombres quantiques  $l_i$  et  $m_{l_i}$ ,  $1 \leq i \leq N$ . La discussion générale est sans grand intérêt, mais on peut noter qu'il est facile de savoir quelles valeurs de  $L$  sont associées à une configuration donnée  $\dots (n_i, l_i)^{p_i} \dots$ , sachant que  $M_L = \sum_{i=1}^N m_{l_i}$ . Notons d'abord que la somme (partielle) des  $m_{l_i}$  relatifs à une couche complète est nulle, donc on ne peut trouver d'états  $L \neq 0$  qui exigeraient  $M_L \neq 0$  ; il suffit donc de regarder les couches incomplètement remplies et de trouver les valeurs possibles de la somme des  $m_{l_i}$  associés, sans oublier le principe de Pauli. Ayant trouvé le  $M_L$  maximum,  $M_{L, \max}$ , on peut affirmer que les valeurs de  $L$  – moment cinétique orbital – sont  $M_{L, \max}, M_{L, \max} - 1, \dots, 0$ . Il n'y a évidemment qu'une seule façon de combiner les  $m_{l_i}$  pour obtenir  $M_{L, \max}$  (chacun d'entre eux prend sa valeur maximale  $l_i$  ; en revanche, il y a plusieurs façons de construire la somme égale à  $M_{L, \max} - 1$ . L'une de ces combinaisons donnera la composante  $M_L - 1$  associée à  $L_{\max} \equiv M_{L, \max}$ , les autres – orthogonales – donneront les composantes maximum pour  $L_{\max} - 1$ .

Le même petit jeu peut, sans difficulté, être précisé à propos du spin total  $\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i$ , puisque chaque  $s_i$  prend exclusivement la valeur  $\frac{1}{2}$ . Ainsi, pour  $N$  électrons, la valeur maximale de  $S$  est :

$$S_{\max} = \frac{N}{2} . \quad (3.14)$$

La composante  $M_S = S$  (“ferromagnétique”) associée à  $S_{\max}$  s'obtient en accolant chaque orbitale une fois occupée avec la fonction de spin  $\alpha$ . La fonction d'onde correspondante se forme ainsi à partir de :

$$\Phi_{S_{\max} M_S=S_{\max}} = \left[ \prod_{i=1}^N \phi_{n_i l_i m_{l_i}}(\vec{r}_i) \right] \prod_{j=1}^N \alpha(m_{s_j}) . \quad (3.15)$$

La bonne fonction antisymétrique correspondante est alors :

$$\Psi_{S_{\max} M_S=S_{\max}} = Y_A [\Phi_{S_{\max} M_S=S_{\max}}] ; \quad (3.16)$$

comme la partie de spin de l'expression (3.15) est totalement symétrique, il vient simplement :

$$\Psi_{S_{\max} M_S=S_{\max}}(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_N) = \left[ Y_A \prod_{i=1}^N \phi_{n_i l_i m_{l_i}}(\vec{r}_i) \right] \prod_{j=1}^N \alpha(m_{s_j}) . \quad (3.17)$$

Pour la composante maximum de l'état de plus haute multiplicité de spin, la fonction d'onde antisymétrisée est encore<sup>6</sup> le produit d'une fonction d'espace par une fonction de spin<sup>7</sup>. Maintenant, en faisant agir l'opérateur de descente  $S_- = \sum_{i=1}^N s_{i-}$ , on obtient la composante  $M_{S_{\max}} - 1$  de l'états  $S_{\max} = \frac{N}{2}$ . Compte tenu de la forme de la fonction de spin dans (3.17) et de :

$$s_+ \alpha = s_- \beta = 0 , \quad s_- \alpha \propto \beta , \quad s_+ \beta \propto \alpha , \quad (3.18)$$

cette composante apparaît sous la forme d'une combinaison linéaire de  $N$  termes, contenant chacun  $(N - 1)$  fonctions  $\alpha$  et une fonction  $\beta$  (il y a  $N$  façons de basculer un spin) ; on peut donc affirmer qu'il existe  $N - 1$  états de spin  $S = S_{\max} - 1$ . Plus généralement, il n'est pas difficile de montrer<sup>8</sup> qu'il y a  $C_N^p - C_N^{p-1}$  états de spin  $S = S_{\max} - p$  ; la somme de toutes les multiplicités de spin doit bien évidemment être égale à  $2^N$ , ce que l'on vérifie trivialement en additionnant les différences  $C_N^p - C_N^{p-1}$ .

fondamental de l'hydrogène et  $2^2S$  le premier état excité ayant  $L = 0$ . Enfin, rappelons que dans l'approximation à électrons indépendants, tous les termes spectraux issus d'une même configuration électronique construite sur des orbitales hydrogénoïdes sont dégénérés.

Tout ce qui a été dit précédemment concerne exclusivement l'approximation électrostatique. Une description plus précise doit prendre en compte l'interaction spin-orbite responsable, en tant que petite correction<sup>9</sup>, de la structure fine (éclatement des termes spectraux en plusieurs composantes formant ce que l'on appelle un multiplet).

Il convient donc d'inclure notamment les termes du genre  $\xi(\vec{r}_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$ , en généralisation immédiate de ce qui a été fait pour l'unique électron de l'atome d'hydrogène. Toutefois, en toute rigueur, ceci ne suffit pas : on devrait également ajouter des termes du genre dipôle-dipôle du genre  $\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j$ , représentant les interactions entre les moments magnétiques des électrons, et aussi des termes  $\vec{l}_i \cdot \vec{s}_j$  (appelés *spin - autre orbite*) décrivant l'interaction du moment magnétique d'un électron avec les boucles de courant formées par les autres. Dans un souci de simplicité – et aussi parce que, en pratique, c'est souvent suffisant – on admettra que l'interaction spin-orbite pour un atome complexe est bien prise en compte par<sup>10</sup> :

$$W_{\text{so}} = \sum_{i=1}^N \xi(\vec{r}_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i . \quad (3.20)$$

Dans cette approximation, le Hamiltonien à prendre en compte désormais est :

$$H_{\text{sf}} = H_e + W_{\text{so}} , \quad (3.21)$$

où  $H_e$  est donné en (3.1).

Ceci étant admis, il est clair que les moments cinétiques totaux orbital et de spin,  $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$  et  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ , ne sont plus des constantes du mouvement. De fait, on a par exemple :

$$[\vec{L}^2, W_{\text{so}}] = \sum_i \sum_{j,k} \sum_{u,v=x,y,z} \xi(\vec{r}_i) [l_{uj} l_{uk}, l_{vi} s_{vi}] = i\hbar \sum_i \sum_{j,k} \sum_{u,v} \xi(\vec{r}_i) \varepsilon_{uvw} (\delta_{ki} l_{uj} l_{wk} + \delta_{ji} l_{wj} l_{uk}) s_{vi} , \quad (3.22)$$

où on a utilisé  $[J_u, J_v] = i\hbar \varepsilon_{uvw} J_w$  ( $\varepsilon_{uvw} = -\varepsilon_{vuw}$ ,  $\varepsilon_{uvw} = +1$  si  $uvw$  se déduit de  $xyz$  par une permutation circulaire,  $-1$  dans le cas contraire). D'où :

$$[\vec{L}^2, W_{\text{so}}] = i\hbar \sum_i \sum_{u,v=x,y,z} \xi(\vec{r}_i) s_{vi} \varepsilon_{uvw} \sum_j (l_{uj} l_{wi} + l_{wi} l_{uj}) . \quad (3.23)$$

La parenthèse à droite est toujours symétrique dans l'échange  $u \leftrightarrow v$  : si  $i \neq j$ , les opérateurs commutent, si  $i = j$  la symétrie saute aux yeux. Comme  $\varepsilon_{uvw}$  est antisymétrique en  $u$  et  $v$ , la  $\sum_u$  donne zéro, d'où  $[\vec{L}^2, W_{\text{so}}] = 0$ , et de même  $[\vec{S}^2, W_{\text{so}}] = 0$  : les vecteurs  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  ne sont plus des constantes du mouvement, mais leurs modules le sont toujours. On peut donc encore affecter les nombres quantiques  $L$  et  $S$  aux états de structure fine, mais plus les  $M_L$  et  $M_S$ , tant que la description simplifiée par  $W_{\text{so}}$  est adéquate.

À l'inverse, évidemment,  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  est une constante du mouvement, c'est le moment cinétique total d'un système isolé (si on fait tourner tous les  $\vec{l}_i$  et tous les  $\vec{s}_i$ , la somme des produits scalaires dans  $W_{\text{so}}$  est évidemment invariante) ; cette propriété se vérifie d'ailleurs explicitement en calculant le commutateur de  $\vec{J}$  avec  $H_{\text{sf}}$ . Il en résulte que les vecteurs propres pertinents changent de nature ; il faut maintenant considérer<sup>11</sup> les  $|\tau J M_J L S\rangle$  au lieu des  $(2S+1)(2L+1)$  vecteurs  $|\tau L S M_L M_S\rangle$ . On passe des uns aux autres par des combinaisons linéaires contenant les coefficients de Clebsch-Gordan, la transformation se faisant à l'intérieur du sous-espace  $L$  et  $S$  fixés ; les valeurs possibles de  $J$  sont :

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S| . \quad (3.24)$$

<sup>9</sup>Le rapport entre l'interaction spin-orbite et la différence d'énergie entre deux termes spectraux est typiquement de l'ordre de  $\alpha^2$ .

<sup>10</sup>Pour plus de détails, voir [4], p. 181.

<sup>11</sup> $\tau$  désigne l'ensemble des autres nombres quantiques nécessaires pour spécifier complètement l'état. Essentiellement, ce sont ceux qui sont associés à l'énergie propre du Hamiltonien électrostatique (sans structure fine).

Une conséquence importante est que tout élément de matrice du Hamiltonien entre deux états du genre  $|\tau JM_J LS\rangle$  est nul si l'un au moins des nombres quantiques de moment angulaire est différent du *bra* au *ket* :

$$\langle \tau' J' M_J' L' S' | H_{\text{sf}} | \tau JM_J LS \rangle \propto \delta_{JJ'} \delta_{M_J M_J'} \delta_{LL'} \delta_{SS'} . \quad (3.25)$$

Comme toujours, les considérations de symétrie permettent de simplifier grandement le problème.

La structure fine est une petite correction<sup>12</sup> pour les niveaux de type électrostatique, qu'ils soient traités à l'intérieur de l'approximation des électrons indépendants, ou que la répulsion de Coulomb entre ceux-ci soit partiellement prise en compte par un champ central effectif. Il est donc légitime de la traiter par une technique de perturbation pour un niveau dégénéré. L'approximation consiste donc ici à négliger les éléments de matrice de type<sup>13</sup>  $\langle \tau JM_J LS | H_{\text{sf}} | \tau' JM_J LS \rangle$ ,  $\tau' \neq \tau$ , et est valide tant que  $|\langle \tau JM_J LS | W_{\text{so}} | \tau' JM_J LS \rangle| \ll |E_\tau - E_{\tau'}|$ .

Dans ce cadre, les niveaux de structure fine perturbés sont obtenus par diagonalisation de  $W_{\text{so}}$  projeté dans le sous-espace dégénéré engendré par les  $|\tau LSM_L M_S\rangle$  ou les  $|\tau JM_J LS\rangle$  correspondants. La première base fournit une matrice non-diagonale, la seconde une matrice diagonale (voir (3.25)) : il est donc plus simple et plus direct de se placer d'emblée sur la base  $|\tau JM_J LS\rangle$  ; alors, la lecture des éléments diagonaux fournira les corrections d'énergie au premier ordre (comme  $L$  et  $S$  sont fixés une fois pour toutes, on note désormais éventuellement  $|\tau JM_J LS\rangle \equiv |\tau JM_J\rangle$  pour simplifier).

Pour calculer ces éléments diagonaux, il suffit d'invoquer à plusieurs reprises le théorème de Wigner-Eckart, appliqué au cas simple des opérateurs vectoriels. Selon ce théorème, pour tout opérateur vectoriel  $\vec{V}$ , on a la relation<sup>14</sup> :

$$\langle \tau JM_J | \vec{V} | \tau JM_J \rangle = \langle \tau JM_J | \vec{J} | \tau JM_J \rangle \frac{\langle \vec{J} \cdot \vec{V} \rangle}{\hbar^2 J(J+1)} . \quad (3.26)$$

On choisit d'abord  $\vec{J} = \vec{L}$  et  $\vec{V} = \vec{l}_i$  dans (3.26) ; ceci permet de montrer que, sur la base  $|\tau LSM_L M_S\rangle$ ,  $\vec{l}_i$  et  $\vec{L}$  ont des éléments de matrice proportionnels ; la même opération faite avec  $\vec{J} = \vec{S}$  et  $\vec{V} = \vec{s}_i$  établit que  $\vec{s}_i \propto \vec{S}$ . En définitive, sur cette base,  $W_{\text{so}}$  et  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  ont des éléments de matrice proportionnels. Cette propriété est évidemment préservée quand on passe aux  $|\tau JM_J LS\rangle$  (la transformation (unitaire) se fait à  $L, S$  fixés). En définitive, pour un même terme spectral  $^{2S+1}\mathcal{F}$  (correspondant précisément à  $L, S$  donnés), il est équivalent, à un facteur près, de manipuler  $W_{\text{so}}$  ou l'opérateur  $\propto \vec{L} \cdot \vec{S}$ , ce que l'on résume par :

$$W_{\text{so}} \rightarrow A(\tau, L, S) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \text{pour un multiplet donné} , \quad (3.27)$$

où  $A(\tau, L, S)$  est une constante caractéristique du terme spectral considéré. L'opérateur  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  est visiblement de trace nulle : la somme des corrections d'énergie pondérée par les dégénérescences est nulle.

En utilisant maintenant l'identité :

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2) , \quad (3.28)$$

on voit que les corrections d'énergie donnant la structure fine sont données par des expressions du genre :

$$\frac{\hbar^2}{2} A(\tau, L, S) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] . \quad (3.29)$$

Ce résultat s'appelle "la règle des intervalles de Landé". En l'absence de champ magnétique, tout multiplet  $|\tau JM_J LS\rangle$  reste dégénéré  $2J+1$  fois. Par exemple, pour un terme spectral du type  $^2P$ ,  $J$  prend les deux valeurs

<sup>12</sup>Les variations dues à la structure fine sont de l'ordre de  $10^3$  MHz – comparable d'ailleurs à un élargissement Doppler à l'ambiante. Ces corrections, étant d'origine relativiste, sont d'autant plus importantes que l'atome est lourd : l'énergie de l'atome variant en gros comme  $Z^2$ , le théorème du Viriel permet d'affirmer que, au moins semi-qualitativement, la vitesse quadratique moyenne d'un électron augmente elle aussi comme  $Z^2$ . Pour un atome lourd, les électrons internes vont très vite (ils voient une grande charge nucléaire, et doivent donc tourner très vite pour rester en équilibre) – leurs énergies atteignent donc rapidement quelques dizaines de keV, ce qui n'est pas si petit devant 511 keV ; au contraire, les électrons périphériques voient une charge nucléaire fortement écrantée par les électrons internes, de sorte que leurs énergies typiques restent dans le domaine de l'eV.

<sup>13</sup>Ces éléments de matrice n'ont aucune raison d'être nuls, puisqu'ils ont les mêmes nombres quantiques pour tous les moments cinétiques.

<sup>14</sup>Dans le cas des opérateurs vectoriels, cette relation est parfois appelée *théorème de projection*. Il est le fondement théorique du *modèle vectoriel* de l'atome.

$1 \pm \frac{1}{2}$ , soit  $\frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{2}$  ; l'usage est de compléter la notation du terme spectral en indiquant la valeur de  $J$  en indice : dans le cas présent, on obtient les deux multiplets  ${}^2P_{\frac{1}{2}}$  et  ${}^2P_{\frac{3}{2}}$ . Les dégénérescences respectives sont 2 et 4, leur somme vaut 6 et est bien égale à la dégénérescence ( $= 2 \times 3$ ) du terme spectral  ${}^2P$  qui a donné naissance aux deux multiplets différant par leur  $J$ .

### 3.3 Théorème du Viriel

Dans l'impossibilité de résoudre exactement le problème à  $N$ -corps, on est dans l'obligation de recourir à des méthodes approchées dont il faut savoir contrôler la qualité. Celle-ci peut s'apprécier de diverses façons et par référence au but poursuivi ; elle peut également être mesurée par confrontation avec des propriétés générales que possède la solution exacte inconnue. Ces propriétés peuvent être des symétries requises, ou la satisfaction de relations fondamentales. Un exemple est fourni par le théorème du Viriel, bien connu en Mécanique Classique et qui se généralise au domaine quantique ; la discussion de ce théorème permet d'ailleurs de réaliser que certains garde-fous peuvent se révéler illusoire.

Dans ce qui suit<sup>15</sup>, on considère uniquement les interactions électrostatiques de Coulomb, qui sont des fonctions homogènes de degré  $-1$  ; pour tout terme de Coulomb,  $v(r)$ , on a :

$$v(\lambda r) = \lambda^{-1} v(r) , \quad (3.30)$$

où  $\lambda$  est un facteur d'échelle de contraction ou de dilatation des longueurs (*scaling*). En particulier, si on note  $\mathcal{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  l'ensemble des termes coulombiens (attraction du noyau et répulsion entre électrons), on a :

$$\mathcal{V}(\lambda \vec{r}_1, \lambda \vec{r}_2, \dots, \lambda \vec{r}_N) = \lambda^{-1} \mathcal{V}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) . \quad (3.31)$$

L'énergie potentielle électrostatique totale est aussi une fonction homogène de degré  $-1$ . Par ailleurs, en représentation- $q$ , tout terme cinétique est du genre  $-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_{\vec{r}})^2$  : c'est donc aussi une fonction homogène des coordonnées, mais de degré  $-2$ .

$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  désignant une fonction propre exacte normalisée<sup>16</sup>, définissons une autre fonction déduite de celle-ci<sup>17</sup> par un *scaling* :

$$\Psi_{\lambda}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \lambda^{\frac{3N}{2}} \Psi(\lambda \vec{r}_1, \lambda \vec{r}_2, \dots, \lambda \vec{r}_N) . \quad (3.32)$$

Le facteur  $\lambda^{\frac{3N}{2}}$  assure que  $\Psi_{\lambda}$  est aussi une fonction normalisée. Calculons maintenant les valeurs moyennes de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle dans l'état (fictif)  $\Psi_{\lambda}$ . En changeant les variables muettes dans les intégrales, on établit facilement :

$$\langle T \rangle(\lambda) \equiv \langle \Psi_{\lambda} | T | \Psi_{\lambda} \rangle = \lambda^2 \langle \Psi | T | \Psi \rangle \equiv \lambda^2 \langle T \rangle , \quad (3.33)$$

$$\langle \mathcal{V} \rangle(\lambda) \equiv \langle \Psi_{\lambda} | \mathcal{U} | \Psi_{\lambda} \rangle = \lambda \langle \Psi | \mathcal{V} | \Psi \rangle \equiv \lambda \langle \mathcal{V} \rangle . \quad (3.34)$$

Maintenant, par le Principe Variationnel, on peut affirmer que dans la famille de fonctions  $\{\Psi_{\lambda}\}_{\lambda}$  il existe une fonction donnant sa plus petite valeur à l'énergie  $E(\lambda) = \langle T \rangle(\lambda) + \langle \mathcal{V} \rangle(\lambda)$ , obtenue en minimisant  $E(\lambda)$ . La condition de minimisation est :

$$2\lambda \langle T \rangle + \langle \mathcal{V} \rangle = 0 . \quad (3.35)$$

Comme la famille variationnelle contient la solution exacte  $\Psi$ , qui n'est autre que  $\Psi_{\lambda=1}$ , la relation (3.35) est vraie en  $\lambda = 1$ . On en déduit que, pour la fonction exacte, le Théorème du Viriel pour le champ Coulombien s'énonce :

$$2 \langle T \rangle = -\langle \mathcal{V} \rangle . \quad (3.36)$$

On peut donc vouloir exiger que toute fonction approchée satisfasse ce théorème, en gage de sa qualité. Ce critère n'est pas forcément sûr. En effet, supposons que la fonction  $\Psi$  ci-dessus ne soit pas la fonction exacte.

<sup>15</sup>L'argument suivant est dû à Fock.

<sup>16</sup>En pratique, il s'agira de l'état fondamental puisque la suite de l'argument s'appuie sur le Principe Variationnel.

<sup>17</sup> $\Psi$  coïncide formellement avec  $\Psi_{\lambda=1}$ .

Alors la relation de minimisation, qui donne maintenant la valeur de  $\lambda$  définissant la meilleure fonction au sens du Principe Variationnel, ne fournit plus  $\lambda = 1$  (selon (3.35)), la valeur optimale de  $\lambda$  est donnée par le rapport  $-\frac{\langle \mathcal{V} \rangle}{2\langle T \rangle}$  ; cependant, la même relation de minimisation s'écrit aussi :

$$2\lambda^2 \langle T \rangle + \lambda \langle \mathcal{V} \rangle = 0 , \quad (3.37)$$

soit, compte tenu de (3.33) et (3.34) :

$$2\langle T \rangle(\lambda) = -\langle \mathcal{V} \rangle(\lambda) . \quad (3.38)$$

Autrement dit, disposant d'une fonction approchée quelconque, un simple *scaling* permet de construire une autre fonction approchée satisfaisant le Théorème du Viriel : il suffit de faire une nouvelle variation en minimisant l'énergie par rapport au facteur d'échelle. En conclusion, la satisfaction du Viriel n'est pas, en soi, un signe de la qualité d'une fonction d'onde approchée.

En outre, la portée de ce théorème est souvent limitée en pratique du fait que le potentiel "nu" constitue une idéalisation qui n'est pas toujours acceptable. En particulier, en présence d'écrantage par les électrons internes, le potentiel ressenti par les électrons de valence est à grande distance plutôt du genre Yukawa et invalide de ce fait les hypothèses conduisant au théorème du Viriel.

### 3.4 Au-delà de l'approximation à électrons indépendants

S'agissant de présenter les descriptions approchées, il serait vain de dresser le catalogue de toutes les méthodes et techniques disponibles. On se bornera ici à dégager quelques idées et à ne présenter en détail que l'une d'entre elles, la méthode de Hartree - Fock, dont la portée et l'intérêt sont universels et débordent largement le champ de la Physique Atomique.

D'une façon ou d'une autre, c'est le Principe Variationnel qui est le plus souvent à l'œuvre dans l'élaboration d'une méthode approchée. Ce "principe" n'en est d'ailleurs pas un à proprement parler. On montre [1] qu'il y a équivalence entre équation aux valeurs propres et minimisation d'une certaine fonctionnelle. Plus précisément, soit d'une part un mode propre normalisable  $(\Psi, E)$  satisfaisant :

$$H \Psi = E \Psi . \quad (3.39)$$

D'autre part, considérons la fonctionnelle  $E[\Psi]$  définie comme :

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} . \quad (3.40)$$

Il est possible de montrer [1] que tout vecteur minimisant  $E[\Psi]$  est vecteur propre de  $H$ , associé à une valeur propre égale à la valeur de  $E[\Psi]$  à son minimum, et réciproquement. Autrement dit, l'équivalence suivante est vraie :

$$H \Psi = E \Psi \iff \delta E[\Psi] = 0 . \quad (3.41)$$

En soi, ce résultat n'est pas très utile, car résoudre (3.39) ou trouver  $\Psi$  tel que  $\delta E[\Psi] = 0$  sont deux tâches d'une égale difficulté. En revanche, ce qui est important c'est le corollaire suivant :

$$\forall |\Psi\rangle, \langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \quad \langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_{\text{fond}} , \quad (3.42)$$

inégalité affirmant que l'énergie calculée avec n'importe quel état normalisé à l'unité est toujours *supérieure* à l'énergie exacte du fondamental. La démonstration est élémentaire et se fait comme suit, dans l'hypothèse où le spectre de  $H$  est entièrement discret. L'hermiticité de  $H$  assure que l'ensemble de ses fonctions propres  $|\psi_n\rangle$ , associée chacune à la valeur propre  $E_n$ , constitue une base complète orthonormée ; quel que soit le vecteur normalisé  $|\Psi\rangle$ , le développement suivant existe :

$$\forall |\Psi\rangle, \quad |\Psi\rangle = \sum_{n=1}^{+\infty} c_n |\psi_n\rangle \quad \sum_{n=1}^{+\infty} |c_n|^2 = 1 . \quad (3.43)$$



Il en résulte :

$$E \equiv \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{n=1}^{+\infty} |c_n|^2 E_n . \quad (3.44)$$

Supposons maintenant les énergies  $\{E_n\}_n$  rangées par ordre croissant ( $E_n < E_{n+1}$ ) ; alors, en minorant chaque énergie de la série (3.44) par  $E_1$  :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq \sum_{n=1}^{+\infty} |c_n|^2 E_1 = E_1 \equiv E_{\text{fond}} , \quad (3.45)$$

ce qui établit le résultat (3.42). La méthode à suivre est donc transparente dans son principe : on définit une famille de fonctions dépendant d'un ou plusieurs paramètres  $\lambda_i$ . La meilleure fonction de cette famille, au sens de la méthode variationnelle, est par définition celle qui donne à l'énergie sa plus petite valeur possible et sera donc trouvée par minimisation de  $E(\lambda_i)$ . Il est important de remarquer que cette méthode ne fonctionne que pour l'état fondamental ; s'il est évidemment possible de la généraliser formellement aux états excités<sup>18</sup>, cette généralisation est en pratique illusoire.

L'exemple sans doute le plus élémentaire d'application de la méthode variationnelle est la description de l'état fondamental de l'atome d'hélium. Une idée simple consiste à définir une famille de fonctions d'essai dont la forme s'inspire des fonctions du modèle à électrons indépendants. Dans ce cas – en l'absence donc d'interaction  $\frac{e'^2}{r_{12}}$  – le produit d'orbitales suivant est propre (et normalisé) :

$$\psi_Z(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-Z \frac{r_1}{a_0}} e^{-Z \frac{r_2}{a_0}} , \quad (3.46)$$

à condition de choisir  $Z = 2$ . En fait, on va laisser “flotter”  $Z$ , en le prenant comme paramètre variationnel ; l'image physique sous-jacente est l'écrantage de la charge nucléaire par un électron vis-à-vis de l'autre.

Il faut donc calculer la fonctionnelle énergie<sup>19</sup>  $E[\psi_Z]$ , qui est une certaine fonction  $E(Z)$  :

$$E(Z) = \langle \psi_Z | \frac{\vec{p}_1^2}{2m} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - \frac{2e'^2}{r_1} - \frac{2e'^2}{r_2} + \frac{e'^2}{r_{12}} | \psi_Z \rangle . \quad (3.47)$$

Les contributions à un corps ne présentent aucune difficulté ; le terme à deux corps peut se calculer en développant  $\frac{e'^2}{r_{12}}$  en harmoniques sphériques<sup>20</sup>. Au total, on trouve :

$$E(Z) = \frac{e'^2}{a_0} \left( Z^2 - \frac{27}{8} Z \right) . \quad (3.48)$$

Cette fonction présente bien un minimum, survenant pour  $Z_0 = \frac{27}{16} \simeq 1.69$  et donnant :

$$E(Z_0) \simeq -2.85 \frac{e'^2}{a_0} \geq -2.904 \frac{e'^2}{a_0} \equiv E_{\text{exp}} . \quad (3.49)$$

L'erreur sur l'énergie est de l'ordre de 2%, ce qui est assez remarquable compte tenu de la rusticité de la méthode<sup>21</sup>. Bien évidemment, cette approche peut être raffinée de bien des façons. Un calcul célèbre est dû à Hylleraas en 1930, qui a considéré des fonctions d'essai dépendant explicitement de la distance  $r_{12}$  ; les résultats sont bien meilleurs, mais la méthode n'a pas pu, semble-t-il, être généralisée au cas d'atomes plus complexes et constitue plutôt un remarquable objet de musée.

<sup>18</sup>Par exemple, si on connaît le fondamental *exact*,  $\Psi_1$ , n'importe quelle fonction orthogonale à ce fondamental donne une énergie supérieure à celle du 1<sup>er</sup> état excité. En pratique, il est rare de connaître le fondamental exact...

<sup>19</sup>Attention ! Le principe de la méthode consiste à calculer la valeur moyenne du Hamiltonien *exact* avec une fonction d'essai choisie : ne pas mettre  $Z$  – le paramètre variationnel – dans les termes d'attraction électron-noyau (voir (3.47))... Noter aussi qu'ici  $Z$  joue finalement le rôle d'un facteur d'échelle.

<sup>20</sup>Pour plus de détails, voir [3], p. 258.

<sup>21</sup>Par comparaison, une méthode ordinaire de perturbation (où  $Z$  est fixé à la valeur 2) donne un résultat entaché d'une erreur de 5%.

Une autre méthode, dite de l'interaction de configuration, consiste à élargir l'espace de recherche et à considérer un espace vectoriel de fonctions associées à *plusieurs* configurations électroniques ayant les bonnes symétries. Par exemple, même pour le fondamental de l'hélium, il est sensé de considérer tous les déterminants issus par exemple des deux configurations  $(1s)^2$  et  $(1s)(2s)$ , à condition de retenir pour cette dernière le seul état singulet ( $S = 0$ ) qui en résulte. On trouve alors<sup>22</sup>, par diagonalisation de la matrice du Hamiltonien, que l'état fondamental est une combinaison linéaire des deux singulets, avec toutefois un poids prépondérant ( $\simeq 90\%$ ) sur le singulet construit avec  $(1s)^2$ . Il est clair que l'intérêt de cette méthode dépend en grande partie de l'outil numérique disponible. En outre, si l'on peut affirmer qu'en augmentant la dimension de l'espace – c'est-à-dire en augmentant le nombre de configurations de bonne symétrie – on ira forcément vers une amélioration de la description, la "convergence" peut être très lente, en particulier parce que les fonctions hydrogénoïdes liées ne sont pas complètes en raison de l'existence des états du *continuum* associés aux états de diffusion.

Décrivons maintenant en détail l'importante méthode de Hartree - Fock<sup>23</sup>, dont le champ d'application est immense (atomes complexes, molécules, matière condensée, matière nucléaire, *etc.*). L'idée de base est celle de toutes les méthodes de champ moyen : on va essayer de remplacer le terme d'interaction à deux corps par un terme effectif représentant l'action moyenne de tous les électrons sur l'un d'entre eux. Autrement dit, on admet qu'il est possible de trouver une approximation où finalement le terme à deux corps est remplacé par un terme ne dépendant que des variables d'un seul électron, l'action de tous les autres étant moyennée d'une certaine façon.

Dès lors, on retrouve *formellement* une description où le Hamiltonien effectif est une somme de termes à un corps et possède donc des fonctions propres construites sur les produits de spin-orbitales. Compte tenu des nécessités imposées par le Principe de Pauli, la fonction générique de l'approximation de Hartree - Fock est donc un déterminant de Slater, construit sur *des* spin-orbitales orthonormées :

$$\Psi_A(1, 2, \dots, N) = \sqrt{N!} Y_A \prod_{i=1}^N \psi_{k_i}(i) \equiv \sqrt{N!} Y_A \Phi(1, 2, \dots, N) . \quad (3.50)$$

Par opposition avec les écritures du modèle à particules indépendantes où les spin-orbitales sont données d'avance, les  $\{\psi_{k_i}\}$  sont maintenant *inconnues* et toute la question est précisément de les trouver, c'est-à-dire d'écrire les équations qu'elles satisfont (équations SCF), et de les résoudre.

En définitive, il s'agit de trouver la meilleure fonction du genre déterminant ; une méthode pour obtenir les équations SCF consiste à invoquer le Principe Variationnel. Il convient donc d'abord de calculer l'expression formelle de l'énergie moyenne  $E$  associée à un tel déterminant et d'effectuer la minimisation<sup>24</sup>.

Le Hamiltonien (3.1) – comme toute observable relative à un ensemble de particules identiques –, commute avec toutes les permutations du groupe symétrique  $\mathcal{S}_N$ . En vertu des relations (3.8), et en prenant une fonction du type (3.50), on trouve :

$$E \equiv \langle \Psi_A | H | \Psi_A \rangle = N! \langle Y_A \Phi | H | Y_A \Phi \rangle = \langle \Phi | H | N! Y_A \Phi \rangle . \quad (3.51)$$

$H$  contient deux types de termes (voir (3.1) ;  $H_1(i)$  n'agit que sur une particule à la fois ; en vertu de l'orthogonalité des spin-orbitales, tout terme du ket issu d'une simple transposition (la plus "petite" permutation) donnera zéro. Il reste donc :

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \psi_{k_i} | H_1 | \psi_{k_i} \rangle + \sum_{\lambda=1}^{N!} (-1)^{\sigma_\lambda} \langle \Phi | V | P_\lambda \Phi \rangle . \quad (3.52)$$

Le terme  $V$  agit sur deux électrons au plus ; si donc la permutation  $P_\lambda$  implique plus de deux particules, le terme correspondant est nul par l'orthogonalité des spin-orbitales. L'expression de l'énergie se réduit à :

$$E = \sum_{i=1}^N \langle \psi_{k_i} | H_1 | \psi_{k_i} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \langle \Phi | \frac{e'^2}{r_{ij}} [1 - \sum_{r,s} T_{rs}] | \Phi \rangle \quad (3.53)$$

<sup>22</sup>Le calcul se fait à la main sans difficulté.

<sup>23</sup>En anglais : *self-consistent field*, en abrégé SCF. En français, on désigne aussi cette approximation par *méthode du champ auto-cohérent*.

<sup>24</sup>Le calcul effectué plus haut pour l'Hélium avec la fonction (3.46) n'est pas un calcul SCF : rien ne permet d'affirmer que les orbitales SCF sont les fonctions  $1s$  hydrogénoïdes ! Le choix d'exponentielles dans (3.46) restreint l'ensemble des fonctions participant à la variation, alors que, dans le cadre SCF, on n'impose rien *a priori* (en principe du moins).

où les  $T_{rs}$  sont les transpositions échangeant  $r$  et  $s$  (le signe  $-$  vient de la signature des transpositions). Parmi tous les termes issus des deux sommes doubles, seuls ceux où  $i$  et  $j$  sont aussi les variables permutées donnent une contribution non-nulle. Au total, la valeur moyenne de l'énergie a pour expression :

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^N \langle \psi_{k_i} | H_1 | \psi_{k_i} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left[ \langle \psi_{k_i} \psi_{k_j} | \frac{e'^2}{r_{ij}} | \psi_{k_i} \psi_{k_j} \rangle - \langle \psi_{k_i} \psi_{k_j} | \frac{e'^2}{r_{ij}} | \psi_{k_j} \psi_{k_i} \rangle \right] \\ &\equiv \sum_{i=1}^N \langle \psi_{k_i} | H_1 | \psi_{k_i} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (\mathcal{J}_{k_i k_j} - \mathcal{K}_{k_i k_j}) . \end{aligned} \quad (3.54)$$

Par convention, dans les éléments de matrice à deux corps, les variables muettes de sommation sont écrites de gauche à droite dans l'ordre naturel. Les éléments de matrice se calculent en effectuant les produits scalaires comme d'habitude : intégration sur les variables orbitales et sommation sur les variables de spin. La valeur moyenne de  $V$  apparaît ainsi comme une somme de deux termes appelés respectivement intégrales directes et d'échange et définis ici en termes de spin-orbitales. Si on écrit chaque spin-orbitale sous la forme :

$$\psi_{k_i}(1) = \phi_{k_j}(\vec{r}_1) \xi_j(m_{s_1}) , \quad (3.55)$$

alors :

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{k_i k_j} &= \sum_{m_{s_1}} \sum_{m_{s_2}} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_{k_i}^*(\vec{r}_1) \phi_{k_j}^*(\vec{r}_2) \frac{e'^2}{r_{12}} \phi_{k_i}(\vec{r}_1) \phi_{k_j}(\vec{r}_2) \xi_i(m_{s_1}) \xi_i(m_{s_1}) \xi_j(m_{s_2}) \xi_j(m_{s_2}) \\ &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_{k_i}^*(\vec{r}_1) \phi_{k_j}^*(\vec{r}_2) \frac{e'^2}{r_{12}} \phi_{k_i}(\vec{r}_1) \phi_{k_j}(\vec{r}_2) \equiv J_{ij} \end{aligned} \quad (3.56)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{K}_{k_i k_j} &= \sum_{m_{s_1}} \sum_{m_{s_2}} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_{k_i}^*(\vec{r}_1) \phi_{k_j}^*(\vec{r}_2) \frac{e'^2}{r_{12}} \phi_{k_j}(\vec{r}_1) \phi_{k_i}(\vec{r}_2) \xi_j(m_{s_1}) \xi_i(m_{s_1}) \xi_i(m_{s_2}) \xi_j(m_{s_2}) \\ &= \int d^3 r_1 d^3 r_2 \phi_{k_i}^*(\vec{r}_1) \phi_{k_j}^*(\vec{r}_2) \frac{e'^2}{r_{12}} \phi_{k_j}(\vec{r}_1) \phi_{k_i}(\vec{r}_2) \sum_{m_s} \xi_j(m_s) \xi_i(m_s) \equiv K_{ij} \langle \xi_j | \xi_i \rangle , \end{aligned} \quad (3.57)$$

où l'on a utilisé le fait que le produit scalaire de spin vaut 0 ou 1 et est, de ce fait, égal à son propre carré, et où ont été réintroduites les intégrales directes et d'échange relatives aux orbitales. Remarquons que dans la somme double de (3.54), on peut relâcher la contrainte  $i \neq j$  puisque le terme correspondant est nul.

Les équations SCF vont s'obtenir en effectuant une petite variation de tous les  $\{\psi_{k_i}\}$  et en annulant la variation correspondante de l'énergie,  $\delta E$ . À partir de (3.54)<sup>25</sup>, la condition de stationnarité de  $E$  ( $\delta E = 0$ ) par rapport aux variations *indépendantes* des  $\{\psi_{k_i}\}$  montre que les fonctions cherchées doivent satisfaire les équations suivantes<sup>26</sup> ( $v(r_{12}) = \frac{e'^2}{r_{12}}$ ) :

$$H_1(1) \psi_{k_i}(1) + \sum_j \int_{\vec{x}_2} \psi_{k_j}^*(2) v(r_{12}) \psi_{k_j}(2) \psi_{k_i}(1) - \sum_j \int_{\vec{x}_2} \psi_{k_j}^*(2) v(r_{12}) \psi_{k_i}(2) \psi_{k_j}(1) = \varepsilon \psi_{k_i}(1) , \quad (3.58)$$

où les  $\psi_{k_i}$  et les valeurs propres  $\varepsilon$  sont les inconnues à déterminer (bien noter que  $\psi_{k_i}$  est en facteur de la première somme, mais est à l'intérieur de la seconde).

Ces équations sont relativement aisées à interpréter ; la première somme double est finalement l'interaction électrostatique entre un électron et la densité résultant de tous les autres, distribués suivant la densité  $\sum_j |\psi_{k_j}|^2$ . C'est le terme dit de Hartree, qui serait seul présent si la fonction d'onde pouvait être choisie comme un simple produit (non-antisymétrisé) et qui, à lui seul, justifie la terminologie de "champ moyen". D'ailleurs, les équations (3.58) peuvent aussi s'écrire :

$$\tilde{H}_1(1) \psi_{k_i}(1) - \sum_j \int_{\vec{x}_2} \psi_{k_j}^*(2) v(r_{12}) \psi_{k_i}(2) \psi_{k_j}(1) = \varepsilon \psi_{k_i}(1) , \quad \tilde{H}_1(1) = H_1(1) + \sum_j \int_{\vec{x}_2} \psi_{k_j}^*(2) v(r_{12}) \psi_{k_j}(2) , \quad (3.59)$$

<sup>25</sup> Le facteur  $\frac{1}{2}$  disparaît car les termes d'interaction sont quadratiques par rapport aux spin-orbitales.

<sup>26</sup> Le symbole  $\int_{\vec{x}}$  représente une sommation sur le spin et une intégration sur la coordonnée  $\vec{r}$  ( $\vec{x} \equiv (\vec{r}, m_s)$ ).

avec :

$$\tilde{H}_1(1) = H_1(1) + \sum_j \int_{\vec{x}_2} \psi_{k_j}^*(2) v(r_{12}) \psi_{k_j}(2) \equiv H_1(1) + \sum_j \int_{\vec{x}_2} [\sum_j |\psi_{k_j}(2)|^2] v(r_{12}) ; \quad (3.60)$$

$\tilde{H}_1$  est le Hamiltonien de Hartree, et décrit le mouvement d'un électron dans le champ électrostatique moyen de tous les autres. En revanche, la seconde sommation dans (3.58), qui résulte directement du Principe de Pauli, n'a pas d'interprétation classique – ce n'est pas une surprise.

En introduisant le Hamiltonien dit SCF,  $H_{\text{SCF}}$ , défini par son action sur une spin-orbitale comme reconstituant le premier membre de (3.58), cette dernière prend formellement l'allure d'une équation aux fonctions propres :

$$H_{\text{SCF}}[\{\psi_{k_j}\}_j] \psi_{k_i} = \varepsilon \psi_{k_i} . \quad (3.61)$$

Il faut cependant bien voir que l'opérateur au premier membre contient un terme intégral (non-local), et est une fonction explicite de ses fonctions propres.

La résolution des équations de Hartree - Fock nécessite un ordinateur et procède par itération ; on se donne un jeu de fonctions au départ, avec lesquelles on calcule l'opérateur du premier membre, ou plus précisément sa matrice sur une base donnée. Après diagonalisation, on obtient un jeu de fonctions propres avec lesquelles le premier membre est recalculé, et ainsi de suite. Comme toute méthode itérative, le choix du point de départ est crucial pour la rapidité de la convergence<sup>27</sup>. Une fois celle-ci obtenue, on dispose donc d'un jeu de spin-orbitales auto-cohérentes, satisfaisant :

$$H_{\text{SCF}} \psi_{\lambda}^{\text{SCF}} = \varepsilon_{\lambda}^{\text{SCF}} \psi_{\lambda}^{\text{SCF}} . \quad (3.62)$$

L'énergie associée au déterminant  $\Psi_{\text{SCF}}$  construit sur ces solutions n'est pas égale à  $\sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}^{\text{SCF}}$  – alors on prendrait en compte deux fois l'interaction au sein d'une même paire –, mais doit être calculée en prenant la valeur moyenne du Hamiltonien de départ avec  $\Psi_{\text{SCF}}$  :

$$E_{\text{SCF}} = \langle \Psi_{\text{SCF}} | H | \Psi_{\text{SCF}} \rangle . \quad (3.63)$$

Bien évidemment, on a :

$$E_{\text{SCF}} \geq E_{\text{exacte}} ; \quad (3.64)$$

de façon (très) conventionnelle, on appelle "énergie de corrélation"  $E_{\text{corr}}$  la différence entre ces deux énergies :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{SCF}} - E_{\text{exacte}} \geq 0 . \quad (3.65)$$

La terminologie est peu heureuse : au sein d'un schéma de Hartree - Fock, les électrons sont *déjà* corrélés.

### 3.5 L'atome d'hélium

L'atome d'hélium ( $Z = 2$ ) est l'atome le plus simple contenant déjà toute la complexité des systèmes polyélectroniques. Une description précise doit évidemment inclure les termes d'interaction spin-orbite donnant lieu à la structure fine mais, pour s'en tenir à l'approche la plus simple, on ne retiendra ici que les interactions de type électrostatique de Coulomb – étant entendu que les corrections relativistes ne peuvent être ignorées dans le cas des atomes lourds<sup>28</sup>. Dans ces conditions, le Hamiltonien s'écrit avec des notations évidentes<sup>29</sup> :

$$H(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2) = \frac{\vec{p}_1^2}{2m} - \frac{2e'^2}{r_1} + \frac{\vec{p}_2^2}{2m} - \frac{2e'^2}{r_2} + \frac{e'^2}{r_{12}} , \quad (3.66)$$

ou, sous une forme plus concise :

$$H(\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2) = [H_1(\vec{r}_1, \vec{p}_1) + H_1(\vec{r}_2, \vec{p}_2)] + \frac{e'^2}{r_{12}} \equiv H_0 + V . \quad (3.67)$$

<sup>27</sup>La convergence est parfois problématique, et peut être sujette à des instabilités, ou à des brisures spontanées de symétrie vis-à-vis du spin total.

<sup>28</sup>Il n'empêche que la structure fine de l'hélium est aisément observable.

<sup>29</sup>On maintient l'approximation du noyau infiniment massif.

$H_1(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{p^2}{2m} - \frac{2e'^2}{r}$  est le Hamiltonien hydrogénoïde pour  $Z = 2$ . La présence dans  $H$  du terme de répulsion  $\frac{e'^2}{r_{12}}$  fait de ce problème d'apparence pourtant simple un problème non-soluble exactement, tout comme l'est le problème des trois corps en Mécanique Classique. On dispose heureusement d'un arsenal de méthodes pour obtenir des solutions approchées dont le calcul est facilité par l'outil numérique ; on devine que ce dernier joue un rôle précieux en pratique.

Un point de départ pas trop déraisonnable consiste, dans un premier temps, à oublier le terme répulsif entre les deux électrons, même si l'on se doute qu'il est de l'ordre de la dizaine d'eV. Ceci revient à considérer d'abord  $H_0$  défini en (3.67), qui est une somme d'opérateurs à une particule dont on connaît les solutions exactes ( $H_0$  définit l'approximation des électrons indépendants). Si  $\phi_n$  est une fonction propre hydrogénoïde avec  $Z = 2$ , d'énergie :

$$E_n = -\frac{m(2e'^2)^2}{2n^2\hbar^2} \simeq -\frac{54.45}{n^2} \text{ eV} , \quad (3.68)$$

alors tout produit  $\phi_n\phi_m$  est fonction propre de  $H_0$  :

$$H_0 \phi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2) = (E_n + E_m) \phi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2) \equiv E_{nm}\phi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2) . \quad (3.69)$$

Les  $\phi_n$  ne contiennent pas le spin ; il convient donc de les multiplier par une fonction  $\chi$  ( $= \alpha$  ou  $\beta$ ) ; la fonction résultante est toujours propre de  $H_0$  puisque  $H_0$  (pas plus que  $H$  d'ailleurs) ne contient le spin :

$$H_0 \phi_n(\vec{r}_1)\chi(m_{s_1})\phi_m(\vec{r}_2)\chi(m_{s_2}) = E_{nm}\phi_n(\vec{r}_1)\chi(m_{s_1})\phi_m(\vec{r}_2)\chi(m_{s_2}) . \quad (3.70)$$

À partir de la fonction  $\phi_n(\vec{r}_1)\chi(m_{s_1})\phi_m(\vec{r}_2)\chi(m_{s_2})$ , il faut construire l'état antisymétrique  $\Psi_A$ . Pour un système de deux fermions, après antisymétrisation,  $\Psi_A$  se présente encore sous la forme factorisée, variables d'espace d'un côté, variables de spin de l'autre. Les fonctions de spin sont les  $X_{S, M_S}$  :

1. état triplet, dont les composantes sont symétriques dans l'échange :

$$X_{1;+1} = \alpha(m_{s_1})\alpha(m_{s_2}) , X_{1;-1} = \beta(m_{s_1})\beta(m_{s_2}) , X_{1;0} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(m_{s_1})\beta(m_{s_2}) + \beta(m_{s_1})\alpha(m_{s_2})] . \quad (3.71)$$

2. état singulet, dont la seule et unique composante est antisymétrique :

$$X_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(m_{s_1})\beta(m_{s_2}) - \beta(m_{s_1})\alpha(m_{s_2})] . \quad (3.72)$$

À ces fonctions de spin, il convient d'associer des fonctions d'espace ayant la bonne symétrie. Pour l'état triplet, la bonne fonction d'espace est :

$$\Phi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2) - \phi_m(\vec{r}_1)\phi_n(\vec{r}_2)] , \quad (3.73)$$

tandis que la partie spatiale du singulet est :

$$\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2) + \phi_m(\vec{r}_1)\phi_n(\vec{r}_2)] . \quad (3.74)$$

En définitive, les états construits sur un produit d'orbitales sont :

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_n\phi_m - \phi_m\phi_n] X_{1, M_S} \quad (\text{triplet}) \quad (3.75)$$

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_n\phi_m + \phi_m\phi_n] X_{0,0} \quad (\text{singulet}) . \quad (3.76)$$

Au total, les fonctions ont la bonne symétrie : elles sont le produit d'une fonction d'espace symétrique (resp. antisymétrique) par une fonction de spin antisymétrique (resp. symétrique). Il faut toutefois se souvenir que cette séparation espace-spin en un seul produit dont chaque facteur est symétrique ou antisymétrique pour

toutes les composantes des multiplets ne s'observe que dans le cas  $N = 2$  (ou, pour  $N > 2$ , pour l'état "ferromagnétique"). Enfin, comme les parties spatiales des fonctions d'onde complètes ont des symétries bien tranchées, on utilise parfois une terminologie spécifique : pour les états triplets (partie d'espace antisymétrique), on parle d'ortho-hélium, alors que l'hélium dans un état singulet est dit para-hélium.

Les états de spin étant déterminés, il convient de préciser la partie spatiale. L'usage désigne 1s, 2s, 2p, *etc.* les états hydrogénoïdes que l'on note ici  $\phi_{nlm_l}$ , pour rappeler qu'il s'agit d'orbitales. Avec deux électrons, les configurations atomiques se forment en choisissant deux états de ce type ; dans l'ordre des énergies croissantes et compte tenu de la dégénérescence accidentelle du champ Coulombien, les configurations sont :

$$\begin{aligned} & (1s)^2 \\ & (1s) (2s) \quad (1s) (2p) \\ & (1s) (3s) \quad (1s) (3p) \quad (1s) (3d) \quad \textit{etc.} \end{aligned} \quad (3.77)$$

Pour un atome complexe, on définit plus généralement la notion de couche, notée  $(nf(l))$ , où  $f(l) = s, p, d, f, \dots$  selon que  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ , et pouvant contenir  $2n^2$  électrons, compte tenu du spin – qui ajoute un facteur 2 à la dégénérescence  $n^2$  des états ayant tous le même nombre quantique principal  $n$ . Pour l'hélium, à la configuration  $(1s)^2$  correspond le produit  $\phi_n \phi_m = \phi_{100} \phi_{100}$  et ainsi de suite :

$$\begin{aligned} (1s)^2 & : \phi_{100} \phi_{100} \\ (1s) (2s) & : \phi_{100} \phi_{200} \quad (1s) (2p) : \phi_{100} \phi_{21m_l} \\ (1s) (3s) & : \phi_{100} \phi_{300} \quad (1s) (3p) : \phi_{100} \phi_{31m_l} \quad (1s) (3d) : \phi_{100} \phi_{32m_l} \quad \textit{etc.} \end{aligned} \quad (3.78)$$

Les états propres de  $H_0$  sont complètement déterminés une fois la partie d'espace choisie. On remarque que si  $\phi_n$  et  $\phi_m$  sont une seule et même fonction orbitale  $\phi_{nlm_l}$ , seul l'état singulet existe, en conformité avec le Principe d'exclusion de Pauli (techniquement : alors la partie spatiale de l'état triplet est identiquement nulle) ; dit autrement, si  $\phi_n \equiv \phi_{nlm_l}$ , les trois nombres quantiques orbitaux sont les mêmes pour les deux électrons, qui doivent donc avoir un spin différent ; ceci n'est pas possible pour l'état triplet.

Dans cette description initiale, l'état fondamental est un singulet S ( $L = 0$ ) et est noté par les spectroscopistes  $1^1S$  :

$$\Psi_{1^1S}(1, 2) = \phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{100}(\vec{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(m_{s_1})\beta(m_{s_2}) - \beta(m_{s_1})\alpha(m_{s_2})] , \quad (3.79)$$

et son énergie vaut  $2E_1 \simeq -108.9$  eV. Pour l'hélium, les états excités pertinents sont ceux pour lesquels l'un des électrons reste dans l'orbitale (1s) ; en effet, on constate numériquement que l'énergie de tout état où les deux électrons sont excités est supérieure à l'énergie de l'état fondamental de l'ion<sup>30</sup> He<sup>+</sup>. Ceci étant, le premier niveau excité est formé sur la configuration (1s) (2s) ou (1s) (2p), et contient à chaque fois un état triplet et un état singulet, puisque les deux orbitales  $\phi_n$  et  $\phi_m$  sont maintenant différentes :

$$\text{triplet} : \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100} \phi_{2lm_l} - \phi_{2lm_l} \phi_{100}] X_{1, M_S} \quad (l = 0, 1, -l \leq m_l \leq l) \quad (3.80)$$

$$\text{singulet} : \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100} \phi_{2lm_l} + \phi_{2lm_l} \phi_{100}] X_{0, 0} \quad (l = 0, 1, -l \leq m_l \leq l) . \quad (3.81)$$

Ce niveau d'ordre zéro a une énergie égale à  $E_1 + E_2 \simeq -54.45 - \frac{54.45}{4} \simeq -68.06$  eV et a une dégénérescence d'ordre 16 : il y a 4 composantes de spin (3 + 1) et 4 possibilités pour le couple  $(l, m_l)$ . Le trou de Fermi est visible pour l'état triplet.

Si on choisit (1s) (2s), on a encore un état de type S ( $L = 0$ ) ; d'où un singulet S et un triplet S, notés spectroscopiquement  $2^1S$  et  $3^3S$ , épuisant 4 directions dans le sous-espace dégénéré. De même, en prenant (1s) (2p), on forme deux états de type P ( $L = 1$ ), notés  $1^1P$  et  $3^3P$  dont les dégénérescences sont 3 et 9, et ainsi de suite.

La description précédente, à particules indépendantes, n'est qu'un point de départ. L'inclusion la plus simple de la répulsion entre les électrons consiste à appliquer la théorie des perturbations stationnaires en traitant

<sup>30</sup>Un tel état est dégénéré avec des états de continuum et se dissocie spontanément ; de ce fait, il n'a aucune pertinence pour la description des états liés.

$V = \frac{e'^2}{r_{12}}$  comme une perturbation. On verra après coup que la répulsion est loin d'être une petite correction (ce qui n'est guère surprenant physiquement), mais la prise en compte, même grossière, de la répulsion de Coulomb permet de revenir sur le phénomène surprenant (et crucial) déjà rencontré : en dépit de l'absence d'interactions magnétiques, les états de l'atome ont, grâce au Principe de Pauli, une énergie qui dépend explicitement de la valeur du spin total de l'atome ("magnétisme sans magnétisme"). De toute façon, en pratique et quand il le faut, on peut toujours raffiner le calcul afin d'obtenir une description numériquement plus convenable.

En ce qui concerne l'état fondamental (non-dégénéré), la correction d'énergie au premier ordre est simplement :

$$\Delta E_{1^1S} = \langle \Psi_{1^1S} | \frac{e'^2}{r_{12}} | \Psi_{1^1S} \rangle . \quad (3.82)$$

L'opérateur de perturbation ne dépend pas du spin ; après sommation sur les variables de spin, on obtient une intégrale portant sur les seules variables orbitales :

$$\Delta E_{1^1S} = \langle \phi_{100}\phi_{100} | \frac{e'^2}{r_{12}} | \phi_{100}\phi_{100} \rangle , \quad (3.83)$$

où l'élément de matrice est l'intégrale :

$$\int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_{100}(r_1)\phi_{100}(r_2) \frac{e'^2}{r_{12}} \phi_{100}(r_1)\phi_{100}(r_2) \equiv J_{1s1s} . \quad (3.84)$$

L'intégrale  $J_{1s1s}$  s'appelle intégrale directe<sup>31</sup> et représente la répulsion électrostatique des deux distributions de charges  $\phi_{100}(\vec{r}_1)$  et  $\phi_{100}(\vec{r}_2)$  ; elle vaut<sup>32</sup>  $\frac{5}{4} \frac{e'^2}{a_0} \simeq 34.01$  eV [6] ; c'est visiblement une quantité positive – c'est également une correction très importante ! À cet ordre, l'énergie du fondamental est :

$$E_{1^1S} = 2E_1 + J_{1s1s} = -74.89 \text{ eV} . \quad (3.85)$$

La répulsion de Coulomb entre électrons déstabilise considérablement le fondamental, ce qui n'est pas surprenant.

Le premier niveau excité d'énergie  $E_1 + E_2$  est dégénéré 16 fois ; il convient donc d'écrire la matrice de la perturbation dans le sous-espace dégénéré et de la diagonaliser. En fait, la matrice est déjà diagonale car  $V = \frac{e'^2}{r_{12}}$  est invariant par rotation des variables d'espace et ne dépend pas du spin ; il en résulte :

$$[V, \vec{L}] = 0 \quad [V, \vec{S}] = 0 , \quad (3.86)$$

de sorte que  $V$  est un opérateur scalaire vis-à-vis de l'espace et du spin séparément. Pour deux états  $\Psi_{LSM_L M_S}$  on a donc nécessairement :

$$\langle \Psi_{LSM_L M_S} | \frac{e'^2}{r_{12}} | \Psi_{L'S'M'_L M'_S} \rangle \propto \delta_{LL'} \delta_{SS'} \delta_{M_L M'_L} \delta_{M_S M'_S} , \quad (3.87)$$

et ceci montre que la matrice de la perturbation est d'emblée diagonale ; les corrections à l'énergie au premier ordre sont simplement données par ces éléments diagonaux, qui vont différer suivant les valeurs de  $L$  et  $S$  : la répulsion de Coulomb va lever partiellement la dégénérescence présente dans l'approximation grossière des électrons indépendants.

En ce qui concerne l'état singulet  $2^1S$ , la correction  $\Delta E_{2^1S} = \langle \Psi_{2^1S} | \frac{e'^2}{r_{12}} | \Psi_{2^1S} \rangle$ , après sommation sur les variables de spin, prend la forme :

$$\Delta E_{2^1S} = \frac{1}{2} \langle \phi_{100}\phi_{200} + \phi_{200}\phi_{100} | \frac{e'^2}{r_{12}} | \phi_{100}\phi_{200} + \phi_{200}\phi_{100} \rangle , \quad (3.88)$$

<sup>31</sup> Attention ! Ceci est la terminologie usuelle en physique atomique et moléculaire (voir par exemple [4]). En revanche, Cohen-Tannoudji *et al.* [5] notent  $K$  l'intégrale directe et  $J$  l'intégrale d'échange (traditionnellement, une intégrale d'échange est notée  $J$  en physique de la matière condensée).

<sup>32</sup> Les intégrales du genre  $J$  et  $K$  se calculent en développant  $\frac{1}{r_{12}}$  en harmoniques sphériques, ce qui sépare les variables ; voir [1], Appendice B.

soit :

$$\Delta E_{2^1S} = \langle \phi_{100}\phi_{200} | \frac{e'^2}{r_{12}} | \phi_{100}\phi_{200} \rangle + \langle \phi_{100}\phi_{200} | \frac{e'^2}{r_{12}} | \phi_{200}\phi_{100} \rangle \equiv J_{1s2s} + K_{1s2s} . \quad (3.89)$$

On retrouve une intégrale du type direct,  $J_{1s2s}$  (répulsion électrostatique entre les deux distributions  $|\phi_{100}|^2$  et  $|\phi_{200}|^2$ , qui est égale à  $\frac{34}{81}(\frac{e'^2}{a_0})$ , soit environ 11.42 eV), mais apparaît maintenant en plus une autre intégrale,  $K_{1s2s}$ , appelée intégrale d'échange<sup>33</sup>, égale<sup>34</sup> ici à  $\frac{32}{729}\frac{e'^2}{a_0} \simeq 1.19$  eV . Cela ne saute pas aux yeux mais il est possible de montrer qu'une intégrale d'échange<sup>35</sup> est toujours positive [7] :

$$K_{nm} = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \phi_n^*(\vec{r}_1)\phi_m^*(\vec{r}_2) \frac{e'^2}{r_{12}} \phi_m(\vec{r}_1)\phi_n(\vec{r}_2) > 0 \quad \forall \phi_n, \phi_m . \quad (3.90)$$

Noter qu'une telle expression ne peut recevoir d'interprétation classique en termes d'interaction entre deux distributions continues de charge : les produits  $\phi_n^*(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_1)$  et  $\phi_n^*(\vec{r}_2)\phi_m(\vec{r}_2)$  n'ont aucune raison d'être positifs.

À cet ordre, on a maintenant :

$$E_{2^1S} = E_1 + E_2 + J_{1s2s} + K_{1s2s} \simeq -55.45 \text{ eV} . \quad (3.91)$$

Le calcul se fait de la même façon pour l'état triplet  $1^3S$  ; compte tenu du changement de signe dans la partie d'espace des fonctions d'onde entre  $2^1S$  et  $1^3S$ , on trouve maintenant :

$$E_{1^3S} = E_1 + E_2 + J_{1s2s} - K_{1s2s} \simeq -57.84 \text{ eV} , \quad (3.92)$$

et, compte tenu du signe de l'intégrale d'échange, (3.90), on obtient l'inégalité importante :

$$E_{1^3S} < E_{2^1S} , \quad E_{2^1S} - E_{1^3S} = 2K_{1s2s} > 0 . \quad (3.93)$$

qui est la traduction énergétique du trou de Fermi. Bien qu'il n'y ait aucune interaction magnétique, l'énergie dépend donc de la valeur du spin total ; notamment, l'énergie du triplet est inférieure à l'énergie du singulet, toutes choses égales par ailleurs. La dépendance de l'énergie par rapport au spin est un fait majeur, autant sur le plan qualitatif que quantitatif : elle rend compte fondamentalement des propriétés magnétiques de la matière. Le recours à des interactions magnétiques "classiques" non seulement ne rendrait pas compte de tous les phénomènes observés mais de plus serait bien incapable d'expliquer les ordres de grandeur.

Pour les états P on trouve de façon analogue<sup>36</sup> :

$$E_{1^1P} = E_1 + E_2 + J_{1s2p} + K_{1s2p} \simeq -53.91 \text{ eV} , \quad (3.94)$$

$$E_{1^3P} = E_1 + E_2 + J_{1s2p} - K_{1s2p} \simeq -55.77 \text{ eV} , \quad (3.95)$$

avec à nouveau :

$$E_{1^3P} < E_{1^1P} , \quad E_{1^1P} - E_{1^3P} = K_{1s2p} > 0 . \quad (3.96)$$

En définitive, la succession des niveaux classés par énergie croissante est, dans l'approximation en cours :

$$E_{1^1S} < E_{1^3S} < E_{1^3P} < E_{2^1S} < E_{1^1P} . \quad (3.97)$$

Au total, l'approximation assez grossière<sup>37</sup> donne des résultats moyennement satisfaisants. S'il est heureux de voir levée la dégénérescence d'échange et le bon ordonnancement des états singulets et triplets, en revanche

<sup>33</sup>L'apparition du terme d'échange est clairement une conséquence du postulat de symétrisation et n'a pas d'interprétation classique.

<sup>34</sup>On note un bon facteur 10 entre les intégrales directe et d'échange.

<sup>35</sup>L'origine de la terminologie est la suivante : en imaginant que l'on peut préparer l'atome initialement dans l'état  $\phi_n(\vec{r}_1)\phi_m(\vec{r}_2)$ , alors celui-ci oscille entre cet état et  $\phi_m(\vec{r}_1)\phi_n(\vec{r}_2)$  à la fréquence  $\hbar^{-1}K_{nm}$ . On peut aussi dire que  $\hbar^{-1}K_{nm}$  est la fréquence à laquelle "les électrons échangent leurs nombres quantiques". Pour la configuration (1s)(2p), l'échange a lieu toutes les  $10^{-14}$  s ; en revanche, pour la configuration (1s)(n=10, l=9), le temps d'échange est égal à ... 1600 ans, alors que le diamètre de l'orbite excitée est seulement de l'ordre de  $100a_0$  [4].  $K$  provient du postulat de symétrisation : la symétrisation est donc inutile si les fonctions d'onde ne se recouvrent pas [2].

<sup>36</sup> $J_{1s2p} \simeq 13.22$  eV,  $K_{1s2p} \simeq 0.93$  eV : il y a à nouveau un gros facteur 10 entre les termes direct et d'échange.

<sup>37</sup>On traite par perturbation et au premier ordre les effets d'un opérateur dont les valeurs moyennes ne sont pas très petites vis-à-vis des écarts de niveaux du problème non perturbé.



l'ordre des niveaux n'est pas conforme à l'expérience ; du spectre observé, on peut en effet conclure que l'ordre réel est le suivant :

$$E_{1^1S} < E_{1^3S} < E_{2^1S} < E_{1^3P} < E_{1^1P} . \quad (3.98)$$

Le *splitting* entre  $1^3S$  et  $2^1S$  vaut environ 0.8 eV, celui entre  $1^3P$  et  $1^1P$  vaut 0.25 eV. L'écart entre  $E_{2^1S}$  et  $E_{1^3P}$  est égal à 0.34 eV.

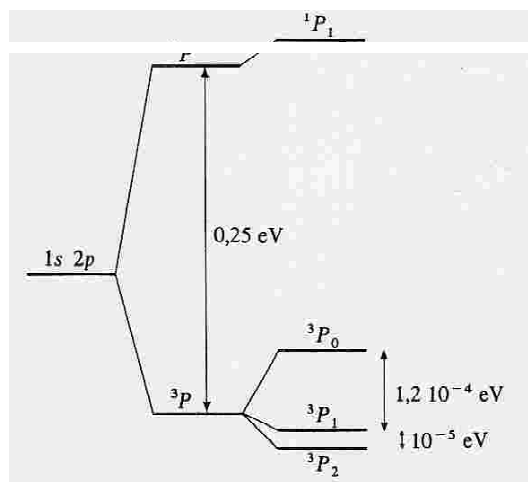


Figure 3.1: Structure fine de He pour les multiplets P issus de (1s)(2p) (figure extraite de [5]).

La prise en compte de la structure fine se fait suivant la méthode décrite dans la section 3.2, voir notamment (3.27). Numériquement, l'accord n'est pas très bon, tout particulièrement pour les termes  $^3P_2$  et  $^3P_1$  : l'interaction dipolaire magnétique spin - spin (négligée) y joue un rôle important. L'étude détaillée de la structure fine du multiplet  $^3P$  présente un grand intérêt sur le plan fondamental : elle est un cas d'école commode pour la détermination précise de la constante de structure fine  $\alpha$ .

#### Remarque

Pour un système à  $N = 2$  électrons, le Principe de Pauli produit une levée de dégénérescence entre les états triplet et singulet. Ceci peut être représenté par un opérateur effectif<sup>38</sup> du genre  $V_{\text{eff}} = -A\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ , où  $A$  est une constante positive et  $S_i = \frac{1}{2}$ . En effet, on a :

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = \frac{1}{2}(\vec{S}^2 - \vec{S}_1^2 - \vec{S}_2^2) = \frac{1}{2}(\vec{S}^2 - \frac{3}{4}\hbar^2) , \quad (3.99)$$

d'où résulte :

$$\langle S = 0 | V_{\text{eff}} | S = 0 \rangle - \langle S = 1 | V_{\text{eff}} | S = 1 \rangle = A\hbar^2 \quad (3.100)$$

La constante  $A$  est donc  $2\hbar^{-2}K$ . Cette idée est à la base des Hamiltoniens-modèles souvent rencontrés en Physique de la matière condensée (modèle de Heisenberg, par exemple).

<sup>38</sup>Bien évidemment, une telle formulation ne doit pas laisser croire qu'il s'agit d'interactions magnétiques au sens classique du terme : à nouveau, l'ordre de grandeur énergétique n'y serait pas. Il s'agit tout juste d'une représentation effective, en terme d'opérateurs, du *splitting* singulet - triplet obtenu plus haut. Dans le même ordre d'idée, rien n'interdit de représenter un atome à deux niveaux dans un langage de *spin fictif*,  $S = \frac{1}{2}$ .



# Bibliographie

- [1] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, tome 1 (Dunod, Paris 1965)
- [2] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, tome 2 (Dunod, Paris 1965)
- [3] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw - Hill, New York, 1968)
- [4] H. A. Bethe et E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Springer, Berlin, 1957)
- [5] Cl. Cohen-Tannoudji, B. Diu et F. Laloë, *Mécanique Quantique* (Hermann, Paris, 1973)
- [6] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (Wiley, New York, 1970)
- [7] J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure, I*, Appendice 19 (McGraw - Hill, New York, 1960)