

# Chapitre 1

## Structure des atomes à plusieurs électrons

On considère un système atomique composé d'un noyau de charge  $Ze$  et de masse supposée infinie, et de  $N$  électrons, avec  $N > 1$  mais pas nécessairement égal à  $Z$ . L'hamiltonien non-relativiste de ce système s'écrit sous la forme

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j<i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \quad (1.1)$$

où  $r_i$  est la distance de l'électron  $i$  au noyau et  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  est la distance entre les électrons  $i$  et  $j$ .

En unités atomiques ( $e=1$ ,  $m=1$ ,  $\hbar = 1$ ), cet hamiltonien s'écrit sous la forme plus commode

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} \right]. \quad (1.2)$$

L'étude des états liés du système consiste à rechercher les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

appartenant à  $L^2$ , c-à-d qui sont de carré intégrable. Il s'agit visiblement d'un problème complexe, n'admettant pas de solutions mathématiques exactes. A l'aide de modèles simplifiés, nous pouvons obtenir des solutions approchées qui serviront de base à des méthodes plus précises. La première approche généralement adoptée est l'approximation du champ central, qui repose sur le modèle des électrons indépendants. Elle conduit à la méthode de Hartree-Fock, dont les solutions peuvent servir de données initiales à la méthode d'interaction de configurations.

## 1.1. Modèle à électrons indépendants

On considère d'abord l'opérateur sans les termes d'interaction biélectronique

$$H^0 = H - \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] = \sum_{i=1}^N h_i. \quad (1.4)$$

Les solutions exactes de l'hamiltonien hydrogénoïde  $h_i$  sont connues

$$h_i \varphi_k(\mathbf{r}_i) = \epsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}_i) \quad \text{avec} \quad \epsilon_k = -\frac{Z^2}{2n_k^2}. \quad (1.5)$$

Les fonctions d'onde monoélectroniques  $\varphi_k(\mathbf{r})$  sont appelées **orbitales atomiques**.

Il est évident que

$$\Psi^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_{k_N}(\mathbf{r}_N) \quad (1.6)$$

est fonction propre de  $H^0$ , de valeur propre  $E^0$

$$E^0 = \epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} + \dots + \epsilon_{k_N}. \quad (1.7)$$

Un produit de  $N$  orbitales atomiques est donc une solution exacte du modèle à électrons indépendants pour un atome comprenant  $N$  électrons. La valeur propre correspondant à cet état est la somme des énergies associées à chaque orbitale.

Toute fonction obtenue par permutation des coordonnées électroniques dans  $\Psi^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  est également solution de l'équation de Schrödinger, de même énergie  $E^0$ . On dit qu'il y a **dégénérescence d'échange**.

Lorsqu'on utilise un simple produit d'orbitales atomiques comme fonction d'onde pour représenter un état, les électrons sont réellement indépendants. On dit qu'il n'y a pas de **corrélacion** entre les électrons.

*Démonstration* : Deux événements sont indépendants si la probabilité  $p_{12}$  qu'ils se produisent simultanément est le produit des probabilités d'occurrence respectives  $p_1, p_2$  de chaque événement isolé

$$p_{12} = p_1 p_2. \quad (1.8)$$

Pour un système à deux électrons de fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2)$ , la probabilité  $p_{12}$  de trouver l'électron 1 dans le volume  $dv_1$  et l'électron 2 dans le volume  $dv_2$  est donnée par

$$p_{12} = |\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2 dv_1 |\varphi_2(\mathbf{r}_2)|^2 dv_2.$$

La probabilité  $p_1$  de trouver l'électron 1 dans le volume  $dv_1$ , quelle que soit la position de l'électron 2, est obtenue en intégrant  $p_{12}$  sur toutes les valeurs possibles de  $\mathbf{r}_2$

$$p_1 = \int_{\mathbf{r}_2} p_{12} = |\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2 dv_1 \int_{\mathbf{r}_2} |\varphi_2(\mathbf{r}_2)|^2 dv_2 = |\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2 dv_1$$

puisque l'orbitale  $\varphi_2(\mathbf{r}_2)$  est normalisée. De même, la probabilité  $p_2$  de trouver l'électron 2 dans le volume  $dv_2$ , quelle que soit la position de l'électron 1, vaut

$$p_2 = |\varphi_2(\mathbf{r}_2)|^2 dv_2.$$

Nous vérifions bien que  $p_{12} = p_1 p_2$ . ■

Application à l'hélium

1. Etat fondamental :  $\Psi_1^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)$

$$\text{d'énergie } E_1^0 = 2\epsilon_1 \quad \text{avec} \quad \epsilon_1 = -\frac{(Z=2)^2}{2(n=1)^2} = -2 \text{ Hartree} = -54.4 \text{ eV}$$

$\Rightarrow E_1^0 = -108.8 \text{ eV}$ . La valeur expérimentale est  $E_1^{\text{exp}} = -78.6 \text{ eV}$ . La répulsion coulombienne entre les deux électrons tend à déstabiliser le système. Négliger l'interaction biélectronique dans He conduit à une liaison de l'état fondamental trop grande, d'environ 30 eV.

2. Etats excité 1s 2s :  $\Psi_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) \varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)$ , d'énergie  $E_2^0 = \epsilon_1 + \epsilon_2 = -68.0 \text{ eV}$ .

Energie de transition du fondamental vers cet état excité :

$$\Delta E = E_2^0 - E_1^0 = \epsilon_2 - \epsilon_1.$$

Pour aller de l'état fondamental vers cet état excité, on fait passer un électron de l'orbitale  $\varphi_{1s}$  vers l'orbitale  $\varphi_{2s}$ .

3. Fonction d'onde de l'état fondamental de l'ion  $\text{He}^+$  :  $\Psi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_1) = \varphi_{1s}$ , d'énergie  $\epsilon_1$ .

Energie d'ionisation de l'état excité 1s 2s :

$$I = \epsilon_1 - (\epsilon_1 + \epsilon_2) = -\epsilon_2.$$

Pour obtenir l'ion  $\text{He}^+(1s)$  à partir de l'état  $\text{He}(1s2s)$ , il faut extraire l'électron 2 de l'orbitale 2s.

Le modèle à électrons indépendants conduit ainsi au langage du **modèle en couches**.

## 1.2. Principe variationnel

Soit  $\Psi$  une fonction normalisable. On définit la fonctionnelle d'énergie

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (1.9)$$

$\Psi$  est une fonction propre du spectre discret de  $H$  si et seulement si  $\delta E = 0$ .

Démonstration : dénotant simplement  $E[\Psi]$  par  $E$ , nous avons

$$\delta E \langle \Psi | \Psi \rangle + E \langle \delta \Psi | \Psi \rangle + E \langle \Psi | \delta \Psi \rangle = \langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \delta \Psi \rangle \quad (1.10)$$

$$\Rightarrow \text{Si } \delta E = 0 : \quad \langle \delta \Psi | H - E | \Psi \rangle + \langle \Psi | H - E | \delta \Psi \rangle = 0. \quad (1.11)$$

Cette relation doit être vraie  $\forall \delta \Psi$ , donc en particulier aussi en remplaçant  $\delta \Psi$  par  $i\delta \Psi$ , c-à-d

$$-i \langle \delta \Psi | H - E | \Psi \rangle + i \langle \Psi | H - E | \delta \Psi \rangle = 0. \quad (1.12)$$

$$1.11 + i \times 1.12 \Rightarrow \quad \langle \delta \Psi | H - E | \Psi \rangle = 0 \quad (1.13)$$

$$i \times 1.11 + 1.12 \Rightarrow \quad \langle \Psi | H - E | \delta \Psi \rangle = 0. \quad (1.14)$$

$H$  est un opérateur hermitique et les équations (1.13) et (1.14) doivent être satisfaites  $\forall \delta \Psi$ . Celles-ci sont donc équivalentes à l'équation de Schrödinger  $(H - E)\Psi = 0$ .

Il est évident que si  $\Psi$  est une solution particulière  $\Psi_n$  de l'équation de Schrödinger  $H\Psi_n = E_n\Psi_n$ ,  $E[\Psi] = E_n$ . Les équations (1.13) et (1.14) sont donc satisfaites et (1.10) implique  $\delta E = 0$ . ■

*Corollaire 1* : Si  $\Psi$  diffère d'une fonction propre exacte  $\Psi_n$  par une petite quantité  $\delta\Psi$ , l'erreur sur son énergie est quadratique en  $\delta\Psi$ . *A contrario*, si l'énergie associée à une solution approchée est relativement bonne, l'erreur sur la fonction d'onde est plus grande.

L'équation (1.11)

$$\langle \delta\Psi | H - E | \Psi \rangle + \langle \Psi | H - E | \delta\Psi \rangle = \delta [\langle \Psi | H | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle] = 0 \quad (1.15)$$

peut être reformulée comme

$$\delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0 \quad \text{avec la contrainte} \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (1.16)$$

si on interprète le facteur  $E$  dans l'équation (1.15) comme un multiplicateur de Lagrange.

*Corollaire 2* : La valeur exacte de l'énergie du fondamental est approchée par valeur supérieure.

*Démonstration* :

Supposons que  $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots$ , est l'ensemble complet (pour une symétrie donnée) des solutions de l'équation de Schrödinger (1.3), ordonnées par énergie croissante  $E_0 > E_1 > E_2 > \dots$ . Toute fonction  $\tilde{\psi}$  peut se développer sur cette base

$$\tilde{\psi} = \sum_n c_n \psi_n$$

avec

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \langle \psi_n | H | \psi_m \rangle \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n \\ &\geq E_0 \sum_n |c_n|^2 \\ &= E_0 \langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle \end{aligned}$$

de sorte que

$$\frac{\langle \tilde{\psi} | H | \tilde{\psi} \rangle}{\langle \tilde{\psi} | \tilde{\psi} \rangle} \geq E_0$$

Ceci implique que si on recherche une approximation de la solution exacte par un développement sur une base, en augmentant la taille de celle-ci, on ne peut qu'améliorer le résultat.

### 1.3. Modèle du champ central

Le modèle du champ central consiste à supposer que chaque électron se déplace **indépendamment des autres** ( $N - 1$ ) **électrons dans le champ électrostatique généré par ceux-ci ainsi que par le noyau**. Ce champ est de plus supposé à **symétrie sphérique**, de sorte que la fonction d'onde d'un électron a la forme

$$u_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}) = \frac{1}{r} P_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\boldsymbol{\sigma}). \quad (1.17)$$

Une telle fonction d'onde est appelée **spin-orbitale**. On s'attend à ce que la partie radiale soit solution d'une équation similaire à celle de l'hydrogène,

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V(r) \right] P_{n\ell}(r) = \epsilon_{n\ell} P_{n\ell}(r). \quad (1.18)$$

Il faut noter que le potentiel  $V(r)$  n'est pas coulombien. Les conditions limites sur le potentiel  $V(r)$  sont

$$r \rightarrow 0 : V(r) \rightarrow -\frac{Z}{r} \quad (1.19)$$

$$r \rightarrow \infty : V(r) \rightarrow -\frac{Z - (N - 1)}{r}. \quad (1.20)$$

Les solutions devront être recherchées par des méthodes numériques, en imposant les conditions

$$r \rightarrow 0 : P_{n\ell}(r) \rightarrow r^{\ell+1} \quad (1.21)$$

$$r \rightarrow \infty : P_{n\ell}(r) \rightarrow 0. \quad (1.22)$$

ainsi que les conditions d'orthonormalité habituelles

$$\int_0^\infty P_{n\ell}(r)P_{n'\ell'}(r)dr = \delta_{nn'}. \quad (1.23)$$

L'équation (1.18) admet un spectre discret de solutions propres satisfaisant les conditions limites, l'indice entier  $n$  correspondant au nombre de noeuds de la fonction radiale.

Le potentiel  $V(r)$  est à déterminer, en même temps que les spin-orbitales (1.17), par exemple en minimisant l'énergie totale du système atomique  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ . Si  $V(r)$  dépend explicitement des orbitales  $P_{n\ell}(r)$ , une procédure d'itération auto-consistante est nécessaire.

Si le potentiel  $V(r)$  est indépendant de  $n$ , la condition d'orthonormalité (1.23) sera satisfaite, mais on verra que ceci est vrai dans des conditions beaucoup moins restrictives.

### Propriétés des spin-orbitales :

1. L'énergie  $\epsilon_{n\ell}$  ne dépend pas de  $m_\ell$  puisque  $V(r)$  est à symétrie sphérique.
2. Contrairement au cas hydrogénoïde, les spin-orbitales (1.17) de même  $n$  mais de  $\ell$  différents ne sont pas dégénérées en énergie car  $V(r)$  n'est pas coulombien.
3. Pour chaque  $\ell$ , on a  $2\ell+1$  valeurs possibles de  $m_\ell$ . D'autre part, l'électron peut avoir une projection de spin  $m_s = \pm 1/2$ . Pour chaque valeur de  $(n, \ell)$ , il y a donc  $2(2\ell + 1)$  orbitales différentes.
4. La parité d'une spin-orbitale sous inversion par rapport au noyau ( $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ ) est donnée par la parité de  $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)$ , qui vaut  $(-1)^\ell$ .
5. Ordre d'énergie des orbitales :
  - Les orbitales de  $\ell$  peu élevés tendent à avoir une énergie inférieure à cause de l'interaction accrue avec le noyau car la barrière centrifuge est faible.
  - Suivant l'espèce atomique ou ionique, l'ordre des orbitales peut être différent, surtout pour les états excités.
6. Les solutions excitées de l'équation (1.18) ne correspondent pas aux orbitales des configurations excitées car  $V(r)$  dépend de la distribution spatiale des électrons et donc de l'état dynamique du système étudié. Le même potentiel ne peut donc pas reproduire tout le spectre énergétique du système mais on peut raisonnablement espérer qu'il reste valable pour un ensemble d'états énergétiquement pas trop éloignés.

## 1.4. Antisymétrisation et fonctions déterminantales

L'électron étant un fermion (particule de spin 1/2), la fonction d'onde  $\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$  d'un système atomique à  $N$  électrons, où  $\mathbf{q}_i$  dénote les coordonnées de position et de spin  $\mathbf{q}_i \equiv (\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\sigma}_i)$ , doit être antisymétrique sous l'échange de n'importe quelle paire de coordonnées  $(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P u_1(\mathbf{q}_{p_1}) u_2(\mathbf{q}_{p_2}) \dots u_N(\mathbf{q}_{p_N}) \quad (1.24)$$

où les fonctions d'onde à un seul électron sont des spin-orbitales (1.17) et  $\{p_1, p_2, \dots, p_N\}$  désigne une permutation de la suite  $\{1, 2, \dots, N\}$ . Si  $P$  est une permutation paire,  $(-1)^P = 1$ , sinon  $(-1)^P = -1$ .

*Note : Il est possible de construire une fonction d'onde antisymétrique en considérant les permutations des nombres quantiques des spin-orbitales plutôt que des coordonnées, mais cela conduit à des complications dans la suite, lorsqu'il faudra construire des fonctions d'onde couplées.*

Dans le cas d'un système à trois électrons,  $N = 3$ , une fonction d'onde antisymétrisée construite sur trois spin-orbitales différentes  $u_1, u_2$  et  $u_3$  sera de la forme

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = & \frac{1}{\sqrt{6}} [ u_1(\mathbf{q}_1)u_2(\mathbf{q}_2)u_3(\mathbf{q}_3) - u_1(\mathbf{q}_2)u_2(\mathbf{q}_1)u_3(\mathbf{q}_3) + u_1(\mathbf{q}_3)u_2(\mathbf{q}_1)u_3(\mathbf{q}_2) \\ & - u_1(\mathbf{q}_1)u_2(\mathbf{q}_3)u_3(\mathbf{q}_2) + u_1(\mathbf{q}_2)u_2(\mathbf{q}_3)u_3(\mathbf{q}_1) - u_1(\mathbf{q}_3)u_2(\mathbf{q}_2)u_3(\mathbf{q}_1) ]. \end{aligned}$$

Il est facilement de vérifier que cette fonction est antisymétrique sous l'échange de  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$ , de  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_3$  ainsi que de  $\mathbf{r}_2$  et  $\mathbf{r}_3$ .

Si deux des  $N$  spin-orbitales sont identiques, la fonction d'onde  $\Psi$  s'annule, ce que l'on traduit habituellement par la règle "deux électrons ne peuvent pas occuper la même spin-orbitale". En réalité, comme la fonction d'onde est antisymétrisée, aucun électron n'occupe une spin-orbitale spécifique. Il est plus correct de dire qu'une fonction d'onde antisymétrique sous l'échange ne peut pas contenir deux fois la même spin-orbitale.

D'autre part, si deux électrons occupent la même position dans l'espace des configurations, avec  $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2$  (impliquant  $\boldsymbol{\sigma}_1 = \boldsymbol{\sigma}_2$ , c-à-d que les spins des électrons sont parallèles), la fonction d'onde  $\Psi$  s'annule quelles que soient les spin-orbitales  $u_i$ . Comme  $\Psi$  est une fonction continue dans tout l'espace, sa valeur doit être très petite lorsque deux électrons de même spin sont très proches l'un de l'autre. Contrairement à un simple produit de spins-orbitales (1.6), la fonction antisymétrisée (1.24) révèle donc un certain degré de corrélation entre les électrons. Il n'est pas dû à une interaction, comme la répulsion électrostatique, mais au principe d'antisymétrisation de Pauli. Cet effet de corrélation n'existe pas entre électrons de spins anti-parallèles. Pour les systèmes à électrons de spins parallèles, il est nécessaire de tenir compte de cette corrélation pour obtenir de bonnes valeurs des énergies. Même en l'absence de corrections relativistes, l'énergie des systèmes multiélectroniques dépend donc des spins électroniques.

Une expression de  $\Psi$  équivalente à (1.24) est donnée par le **déterminant de Slater**

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(\mathbf{q}_1) & u_2(\mathbf{q}_1) & \dots & u_N(\mathbf{q}_1) \\ u_1(\mathbf{q}_2) & u_2(\mathbf{q}_2) & \dots & u_N(\mathbf{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(\mathbf{q}_N) & u_2(\mathbf{q}_N) & \dots & u_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix}. \quad (1.25)$$

Permuter deux lignes revient à permuter deux coordonnées, et le signe du déterminant change. Si deux spin-orbitales sont identiques, deux colonnes du déterminant sont identiques, impliquant que le déterminant est nul. Si deux coordonnées sont identiques,  $\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_j$ , deux lignes du déterminant sont identiques et le déterminant est nul.

## 1.5. Méthode de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock consiste à minimiser l'énergie du système pour une fonction d'essai  $\Psi$  de la forme (1.24) ou (1.25), en optimisant les spin-orbitales  $u_i(\mathbf{q}_i)$  sous les contraintes  $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$ . Il faut donc évaluer

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (1.26)$$

pour une fonction d'essai  $\Psi$  de la forme d'un déterminant de Slater (1.25) construit sur un ensemble de spin-orbitales  $\{u_1(\mathbf{q}), u_2(\mathbf{q}), \dots, u_N(\mathbf{q})\}$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(u_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} |u_i|. \quad (1.27)$$

On montre que les orbitales  $u_i$  sont solutions des équations de Hartree-Fock

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|u_j(j)|^2}{r_{ij}} d\tau_j - \epsilon_i \right] u_i(i) - \sum_{j \neq i} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \int \frac{u_j^*(j) u_i(j)}{r_{ij}} d\tau_j u_j(i) = 0$$

$$i, j = 1, \dots, N. \quad (1.28)$$

Ces équations font intervenir dans la *même* équation les valeurs des fonctions inconnues dans tout l'espace des configurations, via le potentiel **non-local**

$$\int \frac{u_j^*(j) u_i(j)}{r_{ij}} d\tau_j.$$

Celui-ci n'existe pas si on n'antisymétrise pas la fonction d'onde d'essai  $\Psi$  *a priori*. Les équations de Hartree-Fock sont des équations intégral-différentielles couplées, reflétant le caractère non-local de l'interaction biélectronique dû au principe de Pauli. Ce ne sont pas des équations aux valeurs propres puisque les potentiels dépendent des fonctions inconnues. Il faut les résoudre par une méthode itérative (champ auto-consistant) : on part d'une série d'orbitales  $u_i(i)$  approchées, satisfaisant les conditions limites  $u_i(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^\ell$ ,  $u_i(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} 0$ . On évalue les termes de potentiel à l'aide de ces orbitales et on résout les équations de Hartree-Fock. On recommence cette procédure jusqu'à convergence, c-à-d jusqu'à ce que les solutions ne varient plus.

Les fonctions d'onde et énergies de Hartree-Fock ont été évaluées pour les états fondamentaux et certains états excités des atomes neutres et excités de  $Z \leq 54$  par Enrico Clementi et Carla Roetti (*Atomic Data and Nuclear Data Tables*, volume 14, 1974). Les spin-orbitales sont choisies de la forme (1.17)

$$u_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}) = \frac{1}{r} P_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\boldsymbol{\sigma})$$

avec pour la fonction radiale une orbitale de type Slater (STO)

$$P_{n\ell}(r) = \sum_{j=1}^{\max j} C_{jn\ell} \mathcal{N}_{jn\ell} r^{I_{jn\ell}} e^{-\zeta_{jn\ell} r} \quad (1.29)$$

où  $I_{jnl}$  sont des entiers  $\geq \ell + 1$ . Les paramètres  $\zeta_{jnl}$  peuvent être interprétés comme des charges effectives. Ils doivent être choisis de manière à minimiser l'énergie de l'état considéré. Le coefficient de normalisation  $\mathcal{N}_{jnl}$  vaut

$$\mathcal{N}_{jnl} = \frac{1}{\sqrt{(2I_{jnl})!}} (2\zeta_{jnl})^{I_{jnl}+1/2}.$$

Ces orbitales satisfont les conditions frontières

$$r \rightarrow 0 : P_{nl}(r) \rightarrow r^{\ell+1} \quad (1.30)$$

$$r \rightarrow \infty : P_{nl}(r) \rightarrow 0. \quad (1.31)$$

La méthode de Hartree-Fock permet d'obtenir de relativement bonnes valeurs d'énergie atomique, du moins pour l'état fondamental. La différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation.

*Exemples* : énergies et fonctions d'onde de l'hélium et du béryllium

atome	$I_{jnl}$	$j$	$\zeta_{jnl}$	$C_{jnl}$	$C_{jnl}$	$E_{\text{HF}}$	$E_{\text{exact}}$	erreur
1s								
He	1s	1	1.41714	0.76838		-2.8616799 u.a.	-2.904 u.a.	14%
		2	2.37682	0.22346		-77.880 eV	-79.022 eV	
		3	4.39628	0.04082				
		4	6.52699	-0.00994				
		5	7.94252	0.00230				
1s      2s								
Be	1s	1	3.47116	0.91796	-0.17092	-14.573021 u.a.	-14.667 u.a.	6%
		2	6.36861	0.91796	-0.01455	-396.555 eV	-399.113 eV	
	2s	3	0.77820	0.00108	0.21186			
	2s	4	0.94067	-0.00199	0.62499			
	2s	5	1.48725	0.00176	0.26662			
	2s	6	2.71830	0.00628	0.09919			



## 1.6. Méthode du potentiel central local

Les équations de Hartree-Fock (1.28) sont numériquement très complexes et leur résolution coûteuse en temps calcul. D'autre part, la méthode ne permet pas de définir un potentiel mono-électronique effectif facile à interpréter physiquement. Ceci complique considérablement l'utilisation des solutions  $\phi_\mu(\mathbf{q})$  dans les calculs ultérieurs, tels que l'évaluation des corrections relativistes.

Une des approximations courantes des équations de Hartree-Fock est la méthode du potentiel central local, qui consiste à supposer que les spin-orbitales  $\phi_\mu(\mathbf{q})$  sont de la forme (1.17) incluant des fonctions radiales réelles  $P_{n\ell}(r)$  qui satisfont des équations différentielles de la forme

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V(r) \right] P_{n\ell}(r) = \epsilon_{n\ell} P_{n\ell}(r) \quad (1.32)$$

ainsi que les conditions d'orthonormalité habituelles

$$\int_0^\infty P_{n\ell}(r) P_{n'\ell}(r) dr = \delta_{nn'}. \quad (1.33)$$

Cette approximation repose clairement sur le modèle des électrons indépendants : chaque électron  $i$  se déplace dans un **champ électrostatique effectif** résultant de l'attraction du noyau et de la répulsion des autres électrons. On suppose que ce champ est moyenné sur les mouvements des  $(N - 1)$  autres électrons en négligeant les effets de corrélation à l'électron  $i$ , et qu'il est à **symétrie sphérique**.

$V(r)$  est une fonction à optimiser de manière à minimiser l'énergie totale du système atomique. Conformément au principe de Pauli, la fonction d'onde totale  $\Psi$  est un déterminant de Slater formé sur les spin-orbitales (1.27, 1.17). L'énergie du système est donnée par  $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ . Si on suppose que  $V(r)$  dépend explicitement des orbitales  $P_{n\ell}(r)$ , une procédure d'itération auto-consistante (SCF) est nécessaire. Les conditions limites sur le potentiel  $V(r)$  sont

$$r \rightarrow 0 : V(r) \rightarrow -\frac{Z}{r} \quad (1.34)$$

$$r \rightarrow \infty : V(r) \rightarrow -\frac{Z - (N - 1)}{r}. \quad (1.35)$$

Pour les distances intermédiaires, il existe de nombreuses méthodes d'estimation, basées sur divers modèles tels que ceux de

- Thomas-Fermi (TF) : on suppose que la densité d'énergie cinétique correspond à celle d'un gaz d'électrons libres à zéro degré et on calcule l'énergie potentielle classiquement à partir de la distribution de charge  $-\rho(r)$ . Ce modèle très simple, qui conduit à une forme unique de  $V(r)$  sans optimisation SCF, ne permet pas d'obtenir de très bons résultats.
- Potentiel paramétrique : on suppose une forme analytique pour  $V(r) = -\frac{1}{r}[(N - 1)e^{-\alpha_1 r} + \alpha_2 r e^{-\alpha_3 r} + \dots + \alpha_{n-1} r^k e^{-\alpha_n r} + Z - N + 1]$  et on optimise les paramètres  $\alpha_i$  de manière à minimiser les énergies de l'état fondamental et de quelques états excités. Cette méthode, *ab initio*, permet d'obtenir de bons résultats, particulièrement pour les ions multi-chargés.
- Hartree-Fock-Slater (HFS) : les termes directs de l'énergie potentielle sont calculés à partir des  $P_{n\ell}^2(r)$  comme dans la méthode HF (avec une optimisation SCF) mais les termes d'échange sont approximatés par une expression similaire à celle de la méthode TF.

## 1.7. Couplages de moments cinétiques

L'étude des systèmes polyélectroniques se simplifie considérablement si l'on tient compte des symétries du système total, en particulier son moment cinétique total.

On suppose que  $\mathbf{j}_1$  et  $\mathbf{j}_2$  sont les moments cinétiques respectifs de deux systèmes distincts 1 et 2. On dispose d'une base complète de vecteurs propres

$$|\alpha j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \quad (1.36)$$

communs à  $\mathbf{j}_1^2$ ,  $\mathbf{j}_2^2$ ,  $j_{1z}$  et  $j_{2z}$ ,  $\alpha$  représentant l'ensemble des autres nombres quantiques nécessaires pour spécifier complètement l'état du système formé par la réunion des systèmes 1 et 2. Plus précisément, ces nombres quantiques sont valeurs propres des observables  $A$  formant avec  $\mathbf{j}_1^2$ ,  $\mathbf{j}_2^2$ ,  $j_{1z}$  et  $j_{2z}$  un ensemble complet d'opérateurs commutants. On suppose de plus que les vecteurs (1.36) forment une base standard par rapport aux moments cinétiques 1 et 2. A chaque suite  $(\alpha j_1 j_2)$  correspond autant de vecteurs qu'il existe de couples  $(m_1 m_2)$  distincts qui se déduisent les uns des autres par application répétée de  $j_{1\pm}$  et  $j_{2\pm}$ . Ils sous-tendent donc un sous-espace  $\mathcal{E}(\alpha j_1 j_2)$  de dimension  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ .

### 1.7.1. Théorème fondamental d'addition de deux moments cinétiques

L'objectif est de déterminer les valeurs et vecteurs propres des opérateurs  $\mathbf{J}^2$  et  $J_z$ , où  $\mathbf{J}$  est la somme des moments cinétiques  $\mathbf{J} = \mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2$ . Par définition,

$$J_z = j_{1z} + j_{2z} \quad (1.37)$$

$$J^2 = (j_{1x} + j_{2x})^2 + (j_{1y} + j_{2y})^2 + (j_{1z} + j_{2z})^2 \quad (1.38)$$

1. Il est évident que  $|\alpha j_1 j_2 m_1 m_2\rangle$  est fonction propre de  $J_z$ , de valeur propre  $m_1 + m_2$ .
2. Supposons qu'à chaque valeur de  $J$  correspondent  $N(J)$  séries linéairement indépendantes de  $(2J + 1)$  vecteurs propres du moment total, les vecteurs d'une même série se déduisant les uns des autres par application répétée de  $J_+$  ou  $J_-$  et correspondant respectivement aux  $(2J + 1)$  valeurs de  $M$  :  $M = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$ . Si  $n(M)$  désigne l'ordre de dégénérescence de la valeur propre  $M$ , on a forcément

$$n(M) = \sum_{J \geq |M|} N(J) \quad (1.39)$$

ce qui implique

$$\begin{aligned} n(J) &= N(J) + N(J + 1) + \dots + N(J_{max}) \\ n(J + 1) &= N(J + 1) + \dots + N(J_{max}) \\ \text{et donc } n(J) - n(J + 1) &= N(J) \end{aligned} \quad (1.40)$$

Pour obtenir  $N(J)$ , il suffit donc de déterminer  $n(M)$  pour chaque valeur possible de  $M$ . Suivant la remarque en 1.,  $n(M)$  est simplement le nombre de couples  $(m_1 m_2)$  tels que  $M = m_1 + m_2$ .

Dans le cas où  $j_1 > j_2$ , on trouve que

$$n(M) = \begin{cases} 0 & \text{si } |M| > j_1 + j_2 \\ j_1 + j_2 + 1 - |M| & \text{si } j_1 + j_2 \geq |M| \geq |j_1 - j_2| \\ 2j_2 + 1 & \text{si } |j_1 - j_2| \geq |M| \geq 0 \end{cases} \quad (1.41)$$

Ces relations peuvent être facilement vérifiées à l'aide d'un cas particulier tel que celui présenté à la figure (1.1), où on a choisi  $j_1 = 4$  et  $j_2 = 2$ .

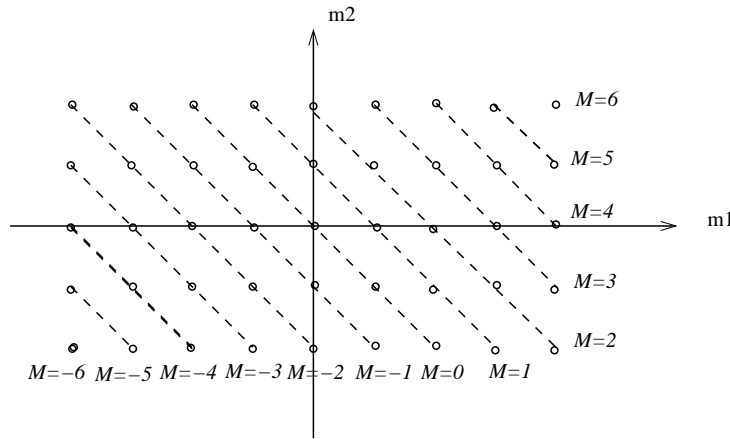


FIG. 1.1 – Dénombrement des valeurs possibles de  $M$  dans le cas  $j_1 = 4$  et  $j_2 = 2$ .

Substituant ces nombres dans la relation (1.40), on trouve

$$N(J) = 1 \quad \text{pour } J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|. \quad (1.42)$$

On a donc démontré le théorème fondamental d'addition :

Dans l'espace de dimension  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  sous-tendu par les vecteurs propres  $|\alpha_{j_1 j_2 m_1 m_2}\rangle$  ( $\alpha$ ,  $j_1$ ,  $j_2$  fixes,  $m_1$  et  $m_2$  variables),

1. les valeurs possibles de  $J$  sont  $|j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2$ .
2. à chaque valeur de  $J$  correspond une et une seule série de  $(2J + 1)$  vecteurs propres  $|JM\rangle$  du moment total, avec  $M = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$ .

## 1.7.2. Coefficients de Clebsch-Gordan

A chaque couple  $(JM)$  donné par le théorème d'addition correspond un vecteur propre  $|\alpha_{j_1 j_2 JM}\rangle$  du moment cinétique total. Pour le définir sans ambiguïté, il sera supposé de norme 1 et sa phase sera fixée par une convention expliquée ci-dessous. Les vecteurs  $|\alpha_{j_1 j_2 JM}\rangle$  forment, comme les vecteurs  $|\alpha_{j_1 j_2 m_1 m_2}\rangle$ , une base orthonormée dans le sous-espace  $\mathcal{E}(\alpha_{j_1 j_2})$ . On passe de l'une à l'autre par transformation unitaire :

$$|\alpha_{j_1 j_2 JM}\rangle = \sum_{m_1 m_2} |\alpha_{j_1 j_2 m_1 m_2}\rangle \langle \alpha_{j_1 j_2 m_1 m_2} | \alpha_{j_1 j_2 JM}\rangle. \quad (1.43)$$

Les coefficients  $\langle \alpha_{j_1 j_2 m_1 m_2} | \alpha_{j_1 j_2 J M} \rangle$  sont en fait indépendants de  $\alpha$ . En effet, dans le sous-espace  $\mathcal{E}(\alpha_{j_1 j_2})$ , les vecteurs  $|\alpha_{j_1 j_2 m_1 m_2} \rangle$  constituent la base d'une représentation standard, dans laquelle les composantes de  $\mathbf{j}_1$  et  $\mathbf{j}_2$  sont représentées par des matrices indépendantes de  $\alpha$  (voir relations (3.43) et (3.44)). Les matrices représentant  $\mathbf{J}^2$  et  $J_z$  sont donc également indépendantes de  $\alpha$  et les coefficients  $\langle \alpha_{j_1 j_2 m_1 m_2} | \alpha_{j_1 j_2 J M} \rangle$  ont la même propriété. Celles-ci ont donc un caractère purement géométrique : elles ne dépendent que des moments cinétiques des systèmes et de leur orientation, non de la nature physique des variables dynamiques 1 et 2 dont on compose les moments cinétiques. On peut donc les noter  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J M \rangle$ . On les appelle coefficients de Clebsch-Gordan. La relation (1.43) s'écrit donc

$$|\alpha_{j_1 j_2 J M} \rangle = \sum_{m_1 m_2} |\alpha_{j_1 j_2 m_1 m_2} \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J M \rangle. \quad (1.44)$$

Pour définir les coefficients de Clebsch-Gordan de manière précise, il reste à fixer les phases des vecteurs  $|\alpha_{j_1 j_2 J M} \rangle$ . En ce qui concerne les phases relatives des  $(2J+1)$  vecteurs correspondant à la même valeur de  $J$ , on adopte les conventions des représentations standards. Les vecteurs sont alors définis à une phase dépendant de  $J$  près. Cet arbitraire est levé en imposant que la composante de  $|\alpha_{j_1 j_2 J J} \rangle$  (dans la base couplée) suivant  $|\alpha_{j_1 j_2 j_1 J-j_1} \rangle$  (dans la base découplée) soit réelle et positive, c-à-d

$$\langle j_1 j_2 j_1 J - j_1 | J J \rangle \text{ réel} \geq 0. \quad (1.45)$$

Suivant le théorème d'addition, pour que  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J M \rangle$  soit non nul, il est nécessaire que

$$m_1 + m_2 = M \quad \text{et} \quad J = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2. \quad (1.46)$$

Les relations (1.46) sont appelées règles de sélection des coefficients de Clebsch-Gordan.

Les coefficients de Clebsch-Gordan sont les coefficients d'une transformation unitaire, ils vérifient donc les relations d'orthogonalité

$$\sum_{m_1 m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J M \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J' M' \rangle = \delta_{J J'} \delta_{M M'} \quad (1.47)$$

$$\sum_{J M} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J M \rangle \langle j_1 j_2 m'_1 m'_2 | J M \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}. \quad (1.48)$$

Dans les cas les plus simples, on peut déterminer directement les combinaisons linéaires (1.44). Pour  $J = j_1 + j_2$  et  $M = J$ , il est évident que le vecteur  $|J M \rangle$  n'a qu'une seule composante dans la base découplée, correspondant à  $m_1 = j_1$  et  $m_2 = j_2$  :

$$|\alpha_{j_1 j_2 j_1 + j_2 j_1 + j_2} \rangle = |\alpha_{j_1 j_2 j_1 j_2} \rangle. \quad (1.49)$$

Par application répétée de  $J_- \equiv j_{1-} + j_{2-}$  aux deux membres de cette équation, on construit tous les vecteurs  $|\alpha_{j_1 j_2 J M} \rangle$  correspondant à  $J = j_1 + j_2$ . On construit ensuite les vecteurs de la série  $J = j_1 + j_2 - 1$ , en commençant par celui correspondant à la plus grande valeur de  $M$  ( $M = J$ ). Ce vecteur est déterminé sans ambiguïté grâce à son orthogonalité au vecteur  $|\alpha_{j_1 j_2 j_1 + j_2 j_1 + j_2 - 1} \rangle$  et à la condition de phase (1.45). Les autres vecteurs de la même série sont obtenus par application répétée de  $J_-$ .

En appliquant  $J_+$  ou  $J_-$  aux deux membres de l'équation (1.44), on obtient les relations de récurrence des coefficients de Clebsch-Gordan :

$$\begin{aligned} \sqrt{J(J+1) - M(M+1)} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J M + 1 \rangle &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)} \langle j_1 j_2 m_1 - 1 m_2 | J M \rangle \\ &+ \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2-1)} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 - 1 | J M \rangle \end{aligned} \quad (1.50)$$

$$\begin{aligned} \sqrt{J(J+1) - M(M-1)} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J M - 1 \rangle &= \sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1+1)} \langle j_1 j_2 m_1 + 1 m_2 | J M \rangle \\ &+ \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2+1)} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 + 1 | J M \rangle \end{aligned} \quad (1.51)$$

Lorsque  $M = J$ , le premier membre de (1.50) s'annule; tous les coefficients  $\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J J \rangle$  sont donc multiples l'un de l'autre. La condition de normalisation du vecteur  $|\alpha j_1 j_2 J J\rangle$  ( $\sum_{m_1 m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J J \rangle^2 = 1$ ) et la condition de phase (1.45) achèvent de les déterminer. Tous les autres coefficients de Clebsch-Gordan s'obtiennent par application de la relation de récurrence (1.51).

### 1.7.3. Les symboles 3-j de Wigner

On définit également les symboles 3j de Wigner, qui sont reliés aux coefficients de Clebsch-Gordan par la relation

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} (2j_3 + 1)^{-\frac{1}{2}} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_3 - m_3 \rangle. \quad (1.52)$$

La formule de Racah donne la valeur des symboles 3j de manière explicite :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} &= (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} \sqrt{\Delta(j_1 j_2 j_3)} \\ &\times \sqrt{(j_1 + m_1)! (j_1 - m_1)! (j_2 + m_2)! (j_2 - m_2)! (j_3 + m_3)! (j_3 - m_3)!} \\ &\times \sum_t (-1)^t \{ t! (j_3 - j_2 + t + m_1)! (j_3 - j_1 + t - m_2)! \\ &\quad \times (j_1 + j_2 - j_3 - t)! (j_1 - t - m_1)! (j_2 - t + m_2)! \}^{-1} \end{aligned}$$

avec

$$\Delta(j_1 j_2 j_3) = \frac{(j_1 + j_2 - j_3)! (j_2 + j_3 - j_1)! (j_3 + j_1 - j_2)!}{(j_1 + j_2 + j_3 + 1)!} \quad (1.53)$$

et

$$m_1 + m_2 + m_3 = 0, \quad j_3 = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2. \quad (1.54)$$

La somme sur l'indice  $t$  porte sur toutes les valeurs entières de  $t$  pour lesquelles les factorielles ont un sens, c-à-d pour lesquels les arguments des factorielles sont positifs ou nuls (rappel :  $0! = 1$ ).

## 1.8. Termes atomiques

La détermination des fonctions propres d'un système est plus efficace si l'on tient compte des propriétés de symétrie de l'hamiltonien (1.1)

- $H$  est indépendant de spin :  $[H, S^2] = 0$ ,  $[H, S_z] = 0$
- $H$  ne contient que des termes de potentiel dépendant des distances entre les électrons et le noyau, et entre les électrons.  $H$  est donc invariant sous rotation de tous les électrons et donc  $[H, L^2] = 0$ ,  $[H, L_z] = 0$ .
- $H$  est invariant sous inversion  $I$  de toutes les coordonnées des électrons par rapport au noyau,

$$[H, I] = 0.$$

Il est donc possible de définir des fonctions propres communes aux opérateurs  $H$ ,  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$ ,  $S_z$  et  $I$ , de valeurs propres respectives  $E$ ,  $L(L+1)$ ,  $M_L$ ,  $S(S+1)$ ,  $M_S$  et  $\Pi$ . On dénote de telles solutions  $|\gamma L S M_L M_S \Pi\rangle$  où  $\gamma$  représente l'ensemble de tous les autres indices nécessaires à l'identification complète de l'état, tels que la charge du noyau, le nombre d'électrons, les indices des fonctions radiales, etc... On appelle **configuration** la suite des nombres quantiques  $n_1 \ell_1, n_2 \ell_2, \dots, n_N \ell_N$  identifiant les fonctions radiales dans (1.24).

Comme un déterminant de Slater est une combinaison linéaire de produits de spin-orbitales  $u_{n_i \ell_i m_{\ell_i} m_{s_i}}(\mathbf{q}_i)$ , il est automatiquement fonction propre de  $L_z$  et de  $S_z$ , de valeurs propres respectives

$$M_L = \sum_{i=1}^N m_{\ell_i} \quad M_S = \sum_{i=1}^N m_{s_i}, \quad (1.55)$$

mais pas nécessairement fonctions propres de  $L^2$  et de  $S^2$ . En toute généralité, les fonctions propres de  $L^2$  et  $S^2$  s'obtiennent par combinaison linéaire de déterminants de Slater.

La **parité**  $\Pi$  d'un déterminant de Slater (1.25) est donnée par le produit de la parité de chaque spin-orbitale (1.17)

$$\Pi = (-1)^{\sum_i \ell_i}. \quad (1.56)$$

Si  $\Pi = +1$ , la fonction d'onde est **paire**, si  $\Pi = -1$ , la fonction d'onde est **impaire**. La parité d'une fonction d'onde ne dépend que de la configuration.

Les électrons caractérisés par la même paire  $(n, \ell)$  sont dits **appartenir à la même sous-couche**, ou **équivalents**. Le nombre d'électrons dans la même orbitale est appelé nombre d'occupation de cette orbitale et est noté en indice supérieur (exemples :  $1s^2$ ,  $2p^4$ ). Les électrons caractérisés par la même valeur de  $n$  sont dits **appartenir à la même couche** (exemples :  $2s^2 2p^2$ ). Cependant, certains auteurs utilisent le terme "couche" au lieu de "sous-couche". On note parfois K, L, M, N, ... les couches de  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  respectivement.

Une sous-couche est **pleine**, ou **fermée** si toutes les spin-orbitales possibles, de  $m_{\ell_i}$  et  $m_{s_i}$  différents, sont occupées, c-à-d si elle contient  $2(2\ell+1)$  électrons. Une couche est **pleine**, ou **fermée** si toutes les spin-orbitales possibles, de  $\ell_i$ ,  $m_{\ell_i}$  et  $m_{s_i}$  différents, sont occupées, c-à-d si elle contient  $2n^2$  électrons. Pour les sous-couches fermées, on a toujours

$$\sum_{m_{\ell}=-\ell}^{\ell} m_{\ell} = 0 \quad \sum_{m_s=\pm\frac{1}{2}} m_s = 0,$$

et donc  $L = 0$ ,  $S = 0$ . La structure en couches et sous-couches explique la périodicité des propriétés chimiques des éléments.

En absence de champ extérieur, l'énergie d'un état ne dépend pas de son orientation. Les états qui diffèrent uniquement par  $M_L$  ou par  $M_S$  sont dégénérés. En conséquence, un niveau d'énergie correspond à une configuration avec un **terme** défini que l'on note  $^{2S+1}L^{\Pi}$ , où  $2S+1$  est la multiplicité du terme et  $\Pi$  précise la parité. Si la parité est paire, elle est dénotée **e (even)** ou omise. Si la parité est impaire, elle est dénotée **o (odd)** (exemples :  $1s^2 \ ^1S^e$  ou  $^1S$ ,  $1s^2 2p \ ^2P^o$ ,  $1s^2 2p^2 \ ^3P^e$  ou  $^3P$ ).

A un **état** correspond une seule fonction d'onde. A l'intérieur d'une même configuration et d'un même terme, il y a  $(2S+1)(2L+1)$  états dégénérés. L'état d'un système atomique en couplage L-S, sans

correction relativiste, est défini en spécifiant sa configuration, son terme et sa valeur de  $M_L$ ,  $M_S$ .

**Bien que l'hamiltonien soit indépendant du spin, celui-ci intervient dans l'énergie à cause du principe de Pauli qui influence fortement la distribution spatiale des électrons.**

Sur base d'observations empiriques, Hund a proposé des règles pour l'ordre des niveaux d'énergie en couplage L-S :

1. **à l'intérieur d'une même configuration**, le terme de spin le plus élevé correspond à l'énergie la plus basse ;
2. **à l'intérieur d'une même configuration** et pour un spin fixé, le terme de moment angulaire le plus élevé correspond à l'énergie la plus basse.

Ces règles ne se vérifient pas toujours et il est plus prudent de limiter leur application aux configurations incluant uniquement une seule sous-couche ouverte ou une seule sous-couche plus un électron s, sous la forme restreinte :

**pour une configuration  $\ell^w$  ou  $\ell^w s$ , le terme d'énergie la plus basse est celui de plus grande valeur de  $S$  qui a la plus grande valeur de  $L$ .**

Ces **règles de Hund** se justifient par les raisonnements suivants :

1. on a vu que pour des fonctions d'onde antisymétrisées, il existe une corrélation entre les électrons de spins parallèles, ceux-ci ne pouvant pas se retrouver au même point de l'espace. La distance moyenne entre ces électrons est par conséquent plus grande, ce qui diminue la répulsion électrostatique. C'est donc le terme avec les électrons de spins les plus parallèles possibles, dans la limite du principe de Pauli, c-à-d de  $S$  le plus élevé, qui a l'énergie la plus basse.
2. Pour chaque orbitale, le nuage électronique est concentré dans un plan. Dans un système à deux électrons, pour  $L$  maximal (c-à-d  $\ell_1$  parallèle à  $\ell_2$ ) ou minimal (c-à-d  $\ell_1$  anti-parallèle à  $\ell_2$ ), les plans des deux électrons tendent à coïncider, ce qui augmente la répulsion électrostatique. Pour des valeurs de  $L$  intermédiaires, les nuages électroniques auront tendance à ne pas se superposer, et l'énergie du système sera plus basse. Cependant, pour des électrons équivalents, de valeur de  $S$  maximale, le terme de  $L$  maximal est interdit par le principe de Pauli. Il n'est donc pas déraisonnable de supposer que le terme de  $L$  le plus élevé autorisé par le principe de Pauli corresponde à l'énergie la plus basse.
3. L'ajout d'un électron s à une configuration  $\ell^w$  ne change pas les valeurs possibles de  $L$ . Des valeurs de spin total possibles,  $S - 1/2$  et  $S + 1/2$ , cette dernière correspond à l'énergie la plus basse en vertu de l'argument présenté en (1).

## 1.9. Corrections à l'approximation du champ central

L'hamiltonien atomique total s'écrit sous la forme

$$H = H_c + H_1 + H_2 \quad (1.57)$$

où  $H_c$  est l'hamiltonien déterminé dans la méthode du champ central,  $H_1$  est l'interaction biélectronique résiduelle

$$H_1 = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{Z}{r_i} + \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] - \sum_{i=1}^N V(r_i) \quad (1.58)$$

et  $H_2$  est l'interaction de spin-orbite

$$H_2 = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \boldsymbol{\ell}_i \cdot \boldsymbol{s}_i. \quad (1.59)$$

$H_1$  et  $H_2$  sont en général suffisamment petits pour pouvoir être traités perturbativement. Ils lèvent la dégénérescence en énergie des états de même configuration, ne différant que par les valeurs de  $m_{\ell_i}$  ou  $m_{s_i}$ .

Remarques :

1. En première approximation,

$$\zeta(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}. \quad (1.60)$$

2. Les couches fermées sont de symétrie  $L = 0$ ,  $S = 0$ . Seuls les électrons en dehors des couches fermées contribuent à  $H_2$ .

En l'absence de champ extérieur, la parité totale

$$\Pi = (-1)^{\sum_{i=1}^N \ell_i} \quad (1.61)$$

et le moment angulaire total

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S} \quad (1.62)$$

avec

$$\boldsymbol{L} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\ell}_i \quad \text{et} \quad \boldsymbol{S} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{s}_i \quad (1.63)$$

sont des constantes du mouvement. On peut aussi définir

$$\boldsymbol{j}_i = \boldsymbol{\ell}_i + \boldsymbol{s}_i, \quad (1.64)$$

avec

$$\boldsymbol{J} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{j}_i. \quad (1.65)$$

L'hamiltonien total  $H$  comprend deux hamiltoniens perturbateurs,  $H_1$  et  $H_2$ . Si  $H_1 \gg H_2$ , on dit qu'on est en **couplage L-S** ou de **Russel-Saunders**. Si au contraire  $H_1 \ll H_2$ , on est en **couplage jj**. Si  $H_1 \approx H_2$ , on est en **couplage intermédiaire** et il faut traiter simultanément  $H_1$  et  $H_2$ .



### 1.9.1. Couplage $L - S$

#### 1. Première étape du calcul des perturbations : $H = H_c + H_1$

En général, une configuration, solution de  $H_c$ , contient plusieurs états dégénérés, différant par les nombres quantiques  $m_\ell$  et  $m_s$  des électrons. Cette dégénérescence est levée, au moins partiellement, par  $H_1$ . Le calcul de perturbations est fortement simplifié en tenant compte des symétries de l'hamiltonien  $H$  :

- $H$  est indépendant de spin :  $[H, S^2] = 0$ ,  $[H, S_z] = 0$
- $H$  ne contient que des termes de potentiel dépendant des distances entre les électrons et le noyau, et entre les électrons.  $H$  est donc invariant sous rotation de tous les électrons et donc  $[H, L^2] = 0$ ,  $[H, L_z] = 0$ .
- l'énergie d'un état ne dépend pas de son orientation. Les états qui diffèrent uniquement par  $M_L$  ou par  $M_S$  sont dégénérés.

En conséquence, un niveau d'énergie correspond à une configuration avec un **terme** défini que l'on note  $^{2S+1}L^\Pi$ . De plus, à l'intérieur d'une même configuration et d'un même terme, il y a  $(2S+1)(2L+1)$  états dégénérés. Un état est entièrement défini en spécifiant sa configuration, son terme et sa valeur de  $M_L$ ,  $M_S$ .

Bien que l'hamiltonien soit indépendant de spin, le spin intervient dans l'énergie à cause du principe de Pauli qui influence fortement la distribution spatiale des électrons. L'ordre des niveaux d'énergie est approximativement donné par la règle empirique de Hund : **à l'intérieur d'une même configuration**, le terme de spin le plus élevé correspond à l'énergie la plus basse ; pour un spin fixé, le terme de moment angulaire le plus élevé a l'énergie la plus basse.

#### 2. Seconde étape du calcul des perturbations : structure fine

Il faut en principe diagonaliser  $H_2$

$$H_2 = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \ell_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (1.66)$$

dans le sous-espace des fonctions dégénérées  $|\gamma LSM_L M_S\rangle$  Suivant le théorème de Wigner-Eckart, on a

$$\langle \gamma LSM_L M_S | H_2 | \gamma LSM'_L M'_S \rangle = A(\gamma LS) \langle \gamma LSM_L M_S | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \gamma LSM'_L M'_S \rangle. \quad (1.67)$$

Comme pour les corrections relativistes dans l'atome d'hydrogène,  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  n'est pas diagonal dans la base des états de  $M_L$  et  $M_S$  définis ; on peut cependant définir une nouvelle base de fonctions propres communes à  $L^2$ ,  $S^2$ ,  $J^2$  et  $J_z$  par combinaison linéaire des états  $|\gamma LSM_L M_S\rangle$

$$|\gamma LSJM_J\rangle = \sum_{M_L M_S} \langle LM_L SM_S | JM_J \rangle |\gamma LSM_L M_S\rangle. \quad (1.68)$$

Dans la base des  $|\gamma LSJM_J\rangle$ , la matrice de  $H_2$  est diagonale et la correction énergétique vaut

$$\begin{aligned} \langle \gamma LSJM_J | H_2 | \gamma LSJM_J \rangle &= \frac{1}{2} A(\gamma LS) \langle \gamma LSJM_J | J^2 - L^2 - S^2 | \gamma LSJM_J \rangle \\ &= \frac{1}{2} A(\gamma LS) (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)). \end{aligned} \quad (1.69)$$

Il y a levée de dégénérescence partielle. Chaque niveau  $^{2S+1}L^\Pi$  se sépare en un multiplet de niveaux  $^{2S+1}L_J^\Pi$ .

Si  $L \leq S$  :  $|L - S| = S - L \rightarrow J = S - L, S - L + 1, \dots, L + S$

Il y a donc  $(L + S) - (S - L) + 1 = 2L + 1$  niveaux différents.

Si  $S \leq L$  :  $|L - S| = L - S \rightarrow J = L - S, L - S + 1, \dots, L + S$

Il y a donc  $(L + S) - (L - S) + 1 = 2S + 1$  niveaux différents.

La séparation énergétique de deux niveaux adjacents à l'intérieur d'un même multiplet (de  $L$  et  $S$  fixé) vaut

$$\begin{aligned} E(J) - E(J - 1) &= \frac{1}{2} A(\gamma LS) [J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1) \\ &\quad - (J - 1)J + L(L + 1) + S(S + 1)] \\ &= A(\gamma LS)J \end{aligned} \quad (1.70)$$

Elle est proportionnelle à  $J$ . C'est la règle des intervalles de Landé.

Si  $A > 0$ , la composante du multiplet de plus petite valeur de  $J$  a l'énergie la plus basse; on dit que le multiplet est normal. Si  $A < 0$ , on dit que le multiplet est dit inversé.

## 1.9.2. Couplage $j - j$

On a vu que dans les systèmes hydrogénoïdes, la correction de spin-orbite est proportionnelle à  $Z^4$ . Le couplage  $j - j$  apparaît donc dans les ions multichargés, où  $Z$  est élevé et les interactions biélectroniques réduites à cause de la réduction du nombre d'électrons.

1. Première étape du calcul des perturbations :

$$\tilde{H} = H_c + H_2 = \sum_{i=1}^N \tilde{h}_i \quad (1.71)$$

où  $\tilde{h}_i = h_i + \zeta(r_i) \ell_i \cdot s_i$ .

Le terme de spin-orbite lève partiellement la dégénérescence des niveaux  $E_{n\ell}$ . Chaque niveau de  $\ell \neq 0$  donne lieu à deux niveaux  $E_{n\ell j}$  avec  $j = \ell \pm \frac{1}{2}$ . Chaque niveau  $E_{n\ell j}$  est  $(2j + 1)$  fois dégénéré avec  $m_j = -j, j + 1, \dots, j - 1, j$ . Les niveaux d'énergie correspondant à l'hamiltonien  $\tilde{H}$  sont donnés par

$$\tilde{E} = \sum_{i=1}^N E_{n_i \ell_i j_i}. \quad (1.72)$$

Les fonctions propres sont des déterminants de Slater construits sur les spin-orbitales  $u_{n_i \ell_i j_i m_{j_i}}$ . Chaque configuration de  $H_c$  donne donc lieu à un certain nombre de configurations caractérisées par une suite de nombres quantiques  $(n_i \ell_i j_i)$  des électrons.

2. Seconde étape du calcul des perturbations :

Le terme de correction électrostatique  $H_2$  va mélanger les états dégénérés de  $\tilde{H}$  pour former des états propres des opérateurs  $J^2$  et  $J_z$ , avec

$$\mathbf{J}_i = \sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i. \quad (1.73)$$

Chaque niveau correspondant à une configuration  $(n_1 \ell_1 j_1)(n_2 \ell_2 j_2) \dots (n_N \ell_N j_N)$  va donner lieu à plusieurs niveaux correspondant à des  $J$  différents. L'énergie du système étant indépendante de son orientation en absence de champ externe, chaque niveau sera  $2J + 1$  fois dégénéré en  $M_J$ .