

Chapitre III

Systèmes polyélectroniques

Atomes

1. Approximation orbitale et méthode des variations : exemple de l'atome d'hélium

1.1. Hamiltonien atomique et exemple de l'hélium

Si nous supposons, comme pour l'atome d'hydrogène, que le noyau de charge Z est immobile au centre de gravité du système comprenant en outre Z électrons (si l'atome est neutre) a , b , etc., la position relative des particules peut être repérée par les variables r_a et r_b (Fig. 1).

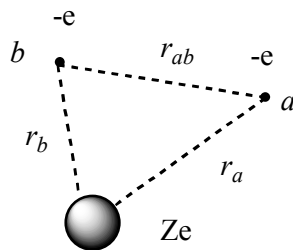


Fig. 1 Variables décrivant l'atome d'hélium.

L'hamiltonien \hat{H} s'écrit, en u. a., comme la somme des énergies cinétiques des électrons dont les coordonnées sont symbolisées par a et b pour r_a et r_b respectivement

$$\hat{H} = \sum_{a=1}^Z \left(-\frac{1}{2} \Delta(a) - \frac{Z}{r_a} \right) + \sum_{a < b} \frac{1}{r_{ab}}$$

La condition $a < b$ dans la dernière somme est nécessaire pour ne pas compter deux fois les répulsions électroniques avec r_{ab} et r_{ba} .

Dans le cas de l'atome d'hélium, seuls deux électrons sont présents : on pose $a = 1$; $b = 2$ et $r_{12} = r$. L'énergie cinétique des électrons est alors :

$$-\frac{1}{2} \Delta(1) - \frac{1}{2} \Delta(2)$$

et l'énergie potentielle électrostatiques des trois particules

$$-\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r}$$

Il est impossible de résoudre de façon analytique (sans approximation) l'équation de Schrödinger correspondante

$$\hat{H}\Psi = E\Psi.$$

Cette impossibilité provient du terme en $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ qui fait intervenir les positions des deux électrons. On doit recourir à une approximation, *l'approximation orbitale*, qui pourra être partiellement compensée en ajustant certains paramètres grâce à la *méthode des variations*.

1.2. Approximation orbitale

On peut constater que l'équation serait aisément résolue s'il n'y avait pas de terme en r . L'hamiltonien \hat{H} prendrait alors la forme, en regroupant les termes dépendant respectivement des variables (1) et (2) :

$$\hat{H}' = -\frac{1}{2} \Delta(1) - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2} \Delta(2) - \frac{Z}{r_2} = \hat{H}(1) + \hat{H}(2)$$

où $\hat{H}(1)$ et $\hat{H}(2)$ ne dépendent respectivement que d'une seule variable et sont l'hamiltonien de l'ion hydrogénoïde He^+ . Les solutions $\Psi_{n,l,m}(1)$ et $\Psi_{n,l,m}(2)$ en sont donc connues (cf. chapitre II). Soient $\Psi_1(1)$ et $\Psi_2(2)$ deux de ces solutions de valeurs propres respectives E_1 et E_2 . On montre aisément que le produit $\Psi_1(1) \Psi_2(2)$ est une fonction propre de \hat{H}' de valeur propre $E_1 + E_2$. Compte tenu en effet que $\hat{H}(1)$ et $\hat{H}(2)$ n'agissent respectivement que sur des fonctions de 1 et de 2, on a :

$$\begin{aligned}
[\hat{H}(1) + \hat{H}(2)]\Psi_1(1)\Psi_2(2) &= \Psi_2(2)\hat{H}(1)\Psi_1(1) + \Psi_1(1)\hat{H}(2)\Psi_2(2) \\
&= \Psi_1(1)E_1\Psi_2(2) + \Psi_1(1)E_2\Psi_2(2) \\
&= (E_1 + E_2)\Psi_1(1)\Psi_2(2)
\end{aligned}$$

On prendra donc, a priori, des fonctions approchées d'un système multiélectronique sous la forme d'un produit de fonctions monoélectronique. C'est *l'approximation orbitale*. Cette fonction approchée pourra être améliorée, optimisée, pour tenir compte de l'approximation faite, ce qui pourra être réalisé avec la *méthode des variations*.

1.3. Méthode des variations

1.3.1. Principe de la méthode

C'est une méthode générale permettant d'optimiser une solution approchée dépendant d'un paramètre ajustable λ .

Soit Ψ une solution approchée normalisée d'un hamiltonien \hat{H} dont les solutions exactes sont $|0\rangle, |1\rangle, \dots, |i\rangle \dots$ et les valeurs propres correspondantes $E_0, E_1, \dots, E_i, \dots$, par ordre croissant d'énergie. La valeur moyenne E de Ψ est

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

Comme Ψ est normalisée, on peut écrire :

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

Les fonctions propres de \hat{H} forment une base orthonormée dans laquelle on peut exprimer Ψ :

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |i\rangle$$

d'où, en portant cette expression dans le dernier bracket :

$$\begin{aligned}
\left(\sum_i c_i^* \langle i | \right) \hat{H} - E_0 \left(\sum_j c_j | j \rangle \right) &= \sum_i c_i^* c_i (\langle i | \hat{H} | i \rangle - \langle i | E_0 | i \rangle) = \sum_i c_i^* c_i (\langle i | E_i - E_0 | i \rangle) \\
&= \sum_i c_i^* c_i (E_i - E_0)
\end{aligned}$$

Cette quantité est essentiellement positive, puisque E_0 est la valeur propre inférieure de l'énergie. D'où :

$$E - E_0 > 0$$

Finalement, la valeur moyenne E de la solution approchée est toujours supérieure à l'énergie E_0 de l'état fondamental. Le théorème des variations peut s'exprimer ainsi.

Méthode des variations

Si une fonction approchée Ψ de l'état fondamental d'un système dépend d'un paramètre ajustable λ , l'énergie moyenne correspondante $E(\lambda)$ est d'autant plus proche de la valeur exacte E_0 qu'elle est plus faible. On cherchera donc λ qui minimise $E(\lambda)$, ce qui implique la condition *nécessaire*

$$\frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} = 0$$

1.3.2. Application du théorème des variations à l'atome d'hélium

D'après le § 1.2, une solution orbitale approchée est le produit des fonctions 1s de He^+ de chaque électron :

$$\Psi_{1s}(r_1)\Psi_{1s}(r_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{Zr_1}{a_0}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{Zr_2}{a_0}} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 e^{-\frac{Zr_1-Zr_2}{a_0}}$$

Cette fonction est une solution de l'hamiltonien \hat{H}' qui néglige le terme de répulsion électronique $1/r$. Elle peut être améliorée en remplaçant la charge nucléaire $Z = 2$ par un paramètre ζ , soit la fonction, en u.a. :

$$\Psi(r_1, r_2; \zeta) = N\zeta^3 e^{-\zeta(r_1+r_2)}$$

Le paramètre ζ est déterminé par la condition variationnelle

$$\frac{\partial}{\partial \zeta} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 0$$

Dans cette relation, \hat{H} est maintenant l'hamiltonien complet de He. On trouve

$$\zeta = 1,6875$$

Cette valeur est inférieure à 2. En effet, dans l'ion hydrogénoïde He^+ , l'électron se trouve en moyenne plus près du noyau que dans l'atome He, puisqu'il n'est pas soumis à la répulsion d'un deuxième électron. Dans la fonction biélectronique non optimisée ($\zeta = 2$), les deux électrons sont donc trop près l'un de l'autre ce qui surestime leur répulsion. La valeur de ζ est un compromis qui augmente (en valeur algébrique) l'énergie d'interaction noyau-électrons, mais diminue la répulsion électronique. On peut aussi considérer que dans le système optimisé chacun des électrons subit une attraction nucléaire diminuée, « écrantée », par la présence du deuxième électron, ce qui compense la répulsion électron-électron. Ce résultat est généralisable à tous les atomes dans l'approximation orbitale. La fonction d'onde de chaque

électron est celle d'un atome hydrogénoïde dont la charge nucléaire a été diminuée par une certaine *constante d'écran* σ , en prenant la valeur

$$Z^* = Z(1 - \sigma)$$

Dans le cas général, chaque électron d'un atome est décrit par les fonctions propres d'un hamiltonien monoélectronique

$$\hat{H}(a) = -\frac{1}{2}\Delta_a + \frac{Z(1-\sigma_a)}{r_a}$$

Il existe des tables de valeurs empiriques permettant de calculer Z_a^* « vu » par un électron, en selon la couche et sous-couche dans laquelle se trouve l'électron étudié et les contributions à σ_a des autres électrons formant écran (constantes de Slater).

2. Introduction du spin, indiscernabilité des électrons (principe de Pauli)

2.1. Spin-orbitales

Une fonction multiélectronique doit encore tenir compte du spin des électrons. Chaque fonction monoélectronique d'un électron i dans l'approximation orbitale est prise sous la forme d'un produit u de la fonction des coordonnées spatiales ϕ de l'électron et d'une fonction de spin σ , constituant une spin-orbitale :

$$u(i) = \phi(i) \cdot \sigma(i)$$

La fonction σ est α ou β selon que l'électron est dans un état $m_s = 1/2$ ou $m_s = -1/2$

2.2. Indiscernabilité des électrons, déterminant de Slater

Une fonction d'onde multiélectronique doit encore satisfaire à la condition *d'indiscernabilité des particules*. Selon ce principe, on ne peut distinguer deux particules appartenant à un même système, comme deux électrons d'un atome ou d'une molécule. Il en résulte que si dans la fonction d'onde on permute les coordonnées i et j de deux particules, l'état physique du

système doit être inchangé. En particulier, il doit donc correspondre en tout point à la même densité de probabilité. Ceci implique, en supposant une fonction Ψ réelle :

$$\begin{aligned} |\Psi(1,2,\dots,i,\dots,j,\dots,n)|^2 &= |\Psi(1,2,\dots,j,\dots,i,\dots,n)|^2 \\ \Psi(1,2,\dots,i,\dots,j,\dots,n) &= \pm \Psi(1,2,\dots,j,\dots,i,\dots,n) \end{aligned}$$

Le signe (+ ou -) à retenir dépend du type de particule. Pour les *bosons*, de spin nul ou entier (photons, noyau d'hélium, ...), c'est le signe +. Pour les *fermions*, de spin semi-entier (électron, proton, neutron, ...), c'est le signe -. Dans le cas des électrons donc, la fonction d'onde doit changer de signe si on permute les coordonnées de deux électrons. On dit que cette fonction est *antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons*¹. On peut constater que cette indiscernabilité n'est pas réalisée par un simple produit de deux fonctions monoélectroniques. Ainsi les produit $u_1(1).u_2(2)$ et $u_1(2).u_2(1)$ ne sont liés en général par aucune relation si les fonctions u_1 et u_2 sont différentes et si les positions des électrons 1 et 2 sont différentes. Elle peut être réalisée de manière commode sous la forme d'un *déterminant de Slater*, construit comme suit : on place dans chaque colonne (par exemple), les n fonctions monoélectroniques. On leur affecte l'électron 1 dans la première, l'électron 2 dans la deuxième, etc.

$$\Psi(1,2,\dots,n) = N \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) & \dots & u_1(n) \\ u_2(1) & u_2(2) & \dots & u_2(n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_n(1) & u_n(2) & \dots & u_n(n) \end{vmatrix}$$

De la sorte, lorsqu'on échange les coordonnées de deux électrons, on échange deux colonnes du déterminant qui change de signe. N est une constante de normalisation qui vaut $1/(n!)^{1/2}$.

On remarque que si on affecte deux électrons à la même spin-orbitale, par exemple u_1 , la deuxième ligne est identique à la première et le déterminant est nul. Il n'existe pas de système dans lequel deux électrons soient décrits par la même spin-orbitale. Si, donc, deux électrons ont la même fonction d'onde, ils doivent avoir des fonctions de spin différentes. *Le principe d'antisymétrie est équivalent au principe d'exclusion de Pauli.*

¹ Il ne faut pas confondre la symétrie (antisymétrie) relative à l'échange des coordonnées de deux particules, avec celle relative à une opération de symétrie de nature géométrique telle qu'elle a été évoquée au chapitre I.

3. Atomes polyélectroniques

Comme on l'a dit au § 1, on ne sait pas résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs électrons. On utilisera comme fonctions approchées les fonctions de l'atome d'hydrogène « adaptées » pour tenir compte dans une certaine mesure de la présence d'autres électrons. L'énergie de l'atome dépendra ensuite du nombre d'électrons et des orbitales qu'ils occupent selon leurs interactions électrostatiques et magnétiques.

3.1. Energie des orbitales d'un atome polyélectronique

Des fonctions monoélectroniques approchées sont obtenues, comme montré en 1.3. en remplaçant dans des fonctions hydrogénoïdes la charge nucléaire Z par une charge $\zeta < Z$ qui tient partiellement compte des autres électrons. Cette charge effective dépend non seulement de n , mais aussi de l : en présence du même noyau, deux électrons np , par exemple, n'ont pas la même énergie qu'un électron ns et un électron np , puisque leurs densités ne sont pas réparties de la même façon dans l'espace. On peut remarquer en particulier que, seuls, les électrons s ont une densité non nulle sur le noyau, alors que les électrons p présentent un plan nodal en ce point, que les électrons d en présentent deux etc. d'où une énergie croissante dans l'ordre ns, np, nd etc.

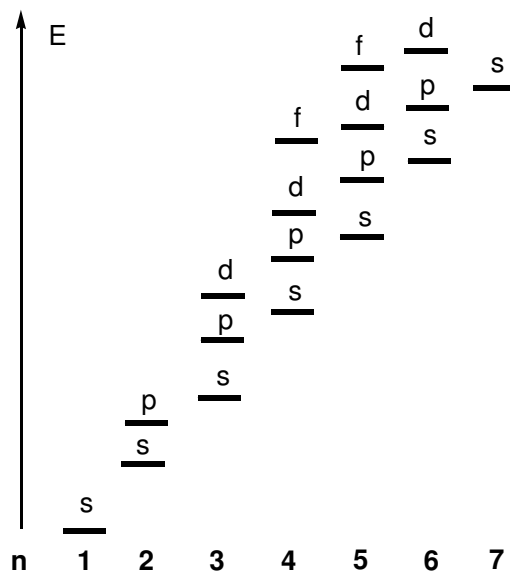


Fig. 2. Ordre énergétique habituel des orbitales atomiques

On observe en général l'ordre énergétique indiqué sur la Fig. 2 que la *règle de Klechkovsky* permet de retrouver

3.2. Energie des atomes, composition des moments cinétiques et états atomiques

3.2.1. Paramètres influant sur l'énergie des atomes

Si un atome comporte Z électrons, ceux-ci tendent à occuper, dans l'état fondamental, les orbitales atomiques dans l'ordre croissant d'énergie de la Figure 2, et l'énergie totale dépend d'abord de la configuration électronique. Par exemple, la configuration $2s^2 2p^1 3s^1$ de l'atome de carbone est d'énergie supérieure à la configuration de son l'état fondamental $2s^2 2p^2$. Cependant, si elle ne dépendait que de celle-ci, il existerait une valeur unique de l'énergie pour cette configuration quelle que soit la répartition des deux derniers électrons dans les trois orbitales $2p$, ce qui représente, en tenant compte du principe de Pauli, 15 combinaisons différentes (cf. tableau 1 du § 3.3.3 suivant), soit une dégénérescence d'ordre 15.

En réalité, la répulsion entre électrons n'est décrite qu'approximativement par l'adjonction des constantes d'écran σ . L'énergie de deux électrons ne dépend donc pas seulement de leurs couches n_1 et n_2 respectives et des nombres l_1 et l_2 associés au module de leurs moments cinétiques par les relations $|l_1|^2 = l_1(l_1 + 1)$ et $|l_2|^2 = l_2(l_2 + 1)$, mais également :

- de la somme $L = l_1 + l_2$ de ces moments, à laquelle correspond un nombre quantique L tel que $|L|^2 = L(L + 1)$

- de la somme $S = s_1 + s_2$ des moments cinétiques de spin des électrons, à laquelle est associé un nombre quantique S tel que $|S|^2 = S(S + 1)$.

- enfin, mais de manière secondaire de la façon dont L et S se combinent² pour donner une somme J à laquelle est associée un nombre J (*nombre quantique interne*) tel que $J^2 = J(J + 1)$. Cette dernière interaction est de nature magnétique, entre les moments magnétiques orbitaux dus à L et ceux de spin dus à S .

3.2.2. Composition des moments orbitaux de deux électrons

Nous avons vu dans le modèle vectoriel des moments, le nombre l pouvait se définir comme la valeur maximale de la projection du vecteur l , c'est à dire comme la valeur maximale de m_l .

² Nous nous limitons ici au *couplage L-S*, valable pour les atomes « légers »

Dans la somme $\mathbf{L} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2$, le plus grand module possible de \mathbf{L} , conduit à une valeur maximale L_{max} de sa projection m_L (fig. 3) :

$$\max(m_L) = L_{max} = \max(m_{l_1}) + \max(m_{l_2}) = l_1 + l_2.$$

Le plus petit module possible de \mathbf{L} , conduit à une valeur maximale L_{min} de m_L si on suppose (cas de la Fig. 3) $l_1 > l_2$:

$$\max(m_L) = L_{min} = \max(m_{l_1}) - \max(m_{l_2}) = l_1 - l_2.$$

Finalement, dans le cas général :

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2$$

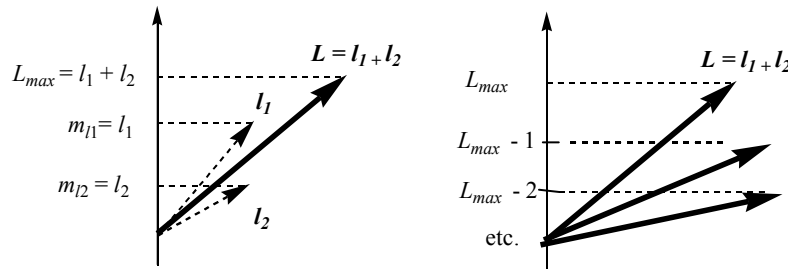


Fig. 3 Combinaison de \mathbf{l}_1 et \mathbf{l}_2 pour donner la somme \mathbf{L} de module maximal (à gauche) ; valeurs possibles de sa projection sur un axe (à droite)

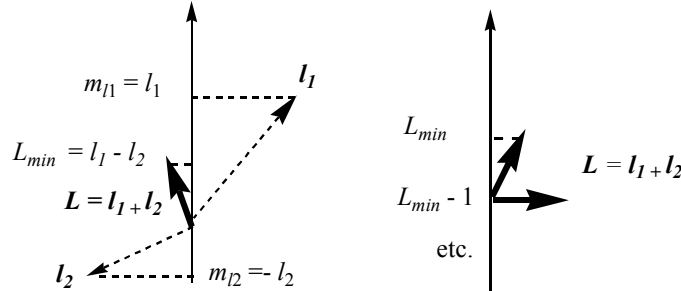


Fig. 4 Combinaison de \mathbf{l}_1 et \mathbf{l}_2 pour donner la somme \mathbf{L} de module minimal (à gauche) ; valeurs possibles de sa projection (à droite).

L peut varier entre ces deux bornes par valeurs entières, et pour chacune de ces valeurs, sa projection m_L peut varier par valeurs entières de $-L$ à $+L$.

3.2.3. Composition des spins

Les spins se comportent comme les autres moments cinétiques. Avec deux électrons (fig. 5) de nombre de spin $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$, le nombre de spin total S peut varier de $s_1 + s_2$ à $s_1 - s_2$, c'est-à-dire $S = 1$ ou $S = 0$, avec 3 valeurs possibles de m_S dans le premier cas, $+1, 0, -1$ (état *triplet*), et une seule dans le second, $m_S = 0$ (état *singulet*).

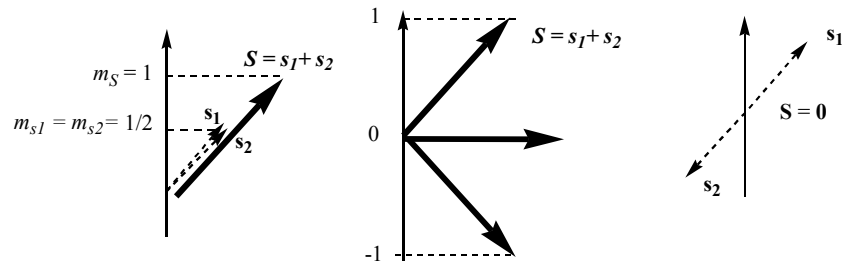


Fig. 5 Composition de deux spins

En généralisant, si un nombre quelconque d'électrons a pour nombre de spin S , il présente $2S + 1$ états de spin correspondant aux $2S + 1$ valeurs possibles de la projection m_S du vecteur \mathbf{S} . Cette valeur est la *multiplicité de spin*. Avec $S = 1/2$ on a un état *doublet*, $S = 3/2$ un état *quadruplet* etc. L'état de spin a une répercussion sur l'énergie de l'atome en modifiant les répulsions électrostatiques des électrons. Nous en montrerons l'origine sur l'exemple d'un singulet et d'un triplet au § 4.2.

3.2.4. Composition de L et de S ; nombre quantique interne J

Comme on l'a dit plus haut, l'énergie d'un atome est essentiellement déterminée par sa configuration électronique et les nombre L et S . Cependant de faibles différences d'énergie sont induites par la manière dont L et S se combinent. Leur somme J est un moment cinétique de nombre quantique J tel que

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

3.2.5. Nomenclature des états atomiques

Un état atomique est désigné par le symbole

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

où X désigne la valeur de L . Par analogie avec l'atome d'hydrogène $X = S, P, D, F, G$, etc. pour $L = 0, 1, 2, 3, 4$, etc. respectivement. La *règle de Hund* permet de prévoir l'état fondamental d'une configuration donnée.

Règle de Hund

Sa configuration électronique étant donnée, l'état *fondamental* d'un atome présente

- la plus grande multiplicité de spin possible
- la plus grande valeur possible de L
- la plus petite valeur possible de J si la sous-couche est moins qu'à demi remplie ; la plus grande valeur possible de J si elle est plus qu'à demi remplie.

3.2.6. Microétats associés à un état donné

Un microétat est défini par un ensemble des valeurs m_l et m_s de chaque électron d'un système.

A chaque microétat correspond un couple $m_L = \sum m_l$ et $m_S = \sum m_s$. Dans un état donné de l'atome, il y a autant de microétats que de couples de valeurs possibles m_L, m_S .

Par exemple, pour un état 2P , $L = 1$, d'où trois valeurs de m_L (-1, 0, +1) ; pour chacune d'entre elles, il y a deux valeurs de m_S (+ 1/2 et -1/2), d'où 6 couples m_L, m_S possibles et donc 6 microétats différents.

Il est donc facile, étant donné un état, de déterminer le nombre de microétats et les valeurs de m_L et m_S qu'il peut engendrer. On est cependant souvent confronté au problème, parfois plus délicat : étant donnée une configuration électronique, quel est l'ensemble des états qui lui correspondent ?

3.3. Détermination des états correspondant à une configuration donnée

3.3.1. Sous-couche complète

Dans une sous-couche complète, la seule valeur $m_L = 0$ est possible puisqu'il y a un électron $- m_l$ pour chaque électron $+ m_l$. Donc $\max(m_L) = 0$ et on a un état S . De même, les électrons étant appariés, $m_S = 0$ et $S = 0$ d'où $2S + 1 = 1$. Tous les atomes à sous-couches complètes sont dans un état 1S (gaz rares, alcalino-terreux). On a évidemment $J = 0$, soit finalement un état 1S_0 .

3.3.2. Deux électrons dans deux sous-couches différentes : états excités de l'hélium

L'atome d'hélium $1s^2$ à l'état fondamental est, comme on vient de le voir, 1S . A l'état excité (...) $1s^1 2p^1$, les deux électrons appartenant à des sous couches différentes peuvent combiner

sans contrainte de spin toutes les valeurs possibles de m_l provenant de l'électron $1s$ ($l_1 = 0$) et de l'électron $2p$ ($l_2 = 1$) avec, donc, les (deux) valeurs possibles de m_{s1} et m_{s2} . Les moments orbitaux se combinent selon la règle du 3.2 : L varie de $l_2 - l_1 = 1$ à $l_2 + l_1 = 1$. C'est un état P . On retrouve pour le spin un état singulet et un état triplet. Pour le singulet, J peut varier de $1 - 0$ à $1 + 0$, soit $J = 1$: on a un état 1P_1 . Pour le triplet, J peut varier de $3 - 1 = 2$ à $3 + 1 = 4$. On a des états 3P_1 , 3P_2 , 3P_3 et 3P_4 . D'après la règle de Hund, l'état le plus stable est 3P_1 .

3.3.3. Deux électrons dans la même sous-couche p : états du carbone $2s^2 2p^2$

Le problème est compliqué, par rapport au précédent, par le fait qu'il existe des restrictions dans les combinaisons possibles de m_l et m_s : par exemple, si les deux électrons sont dans l'état $m_l = 1$ (même case quantique), ils doivent avoir des spins opposés $m_{s1} = -m_{s2}$ en raison du principe de Pauli. Dans ce cas il est préférable de recenser tous les microétats, de calculer pour chacun les valeurs de m_L et m_S , et d'en déduire l'ensemble des états *pouvant* donner toutes ces valeurs *et elles seules* (sans chercher à attribuer chaque microétat à un état particulier).

	$m_l = -1$	$m_l = 0$	$m_l = +1$	m_L	m_S
1	↑↓			-2	0
2		↑↓		0	0
3			↑↓	+2	0
4	↑	↓		-1	0
5	↓	↑		-1	0
6	↑		↓	0	0
7	↓		↑	0	0
8		↑	↓	+1	0
9		↓	↑	+1	0
10	↑	↑		-1	+1
11	↑		↑	0	+1
12		↑	↑	+1	+1
13	↓	↓		-1	-1
14	↓		↓	0	-1
15		↓	↓	+1	-1

Tableau 1. Microétats d'une configuration np^2 .

Dans le tableau 1, on a disposé les électrons de toutes les manières possibles compatibles avec le principe de Pauli et on a calculé les valeurs correspondantes de m_L et m_S . On dénombre ainsi 15 microétats.

La valeur maximale de m_L est 2. Donc la valeur maximale de L est 2, d'où la présence d'un état D , qui comprend obligatoirement les 5 valeurs possibles de m_L : 2, 1, 0, -1, -2. Les microétats 1 et 3 appartiennent à cet état tous deux avec $m_S = 0$, et on ne rencontre ces valeurs +2 et -2 de m_L dans aucun autre microétat, d'où un seul état D , associé à un état de spin singulet. Cet état 1D doit être complété avec trois microétats $m_L = 1, 0, -1$ et $m_S = 0$; on choisit pour cela *arbitrairement* les lignes 2, 4 et 8.

Parmi les microétats restants, la valeur maximale de m_L est 1. Elle apparaît avec $m_S = -1, 0$ et 1, *par exemple* dans les lignes 15, 12 et 9, ce qui suggère la présence d'un triplet 3P . Il peut être, en effet complété par les lignes 5, 13 et 10 ($m_S = -1, 0, 1$ et $m_L = 0$) et 14, 11 et 6 ($m_S = -1, 0, 1$ et $m_L = -1$).

Il reste un seul microétat 7 ($m_S = 0$ et $m_L = 0$), soit 1S . Finalement cette configuration np^2 se décompose en

$$^1D, ^3P, ^1S.$$

On peut vérifier a posteriori qu'on retrouve le nombre de 15 microétats : 5 pour 1D , $3 \times 3 = 9$ pour 3P et 1 pour 1S .

L'état fondamental selon la règle de Hund est un triplet P . Comme la sous couche est moins qu'à moitié remplie, il faut en outre J (variant de $1 - 1$ à $1 + 1$) minimal, soit 3P_0 .

On peut montrer que les configurations p^4 se comportent comme les configurations p^2 : elles contiennent deux « trous » au lieu de deux électrons. Ainsi, l'atome d'oxygène est également 3P à l'état fondamental, mais comme la sous-couche est plus qu'à moitié remplie, il s'agit d'un état 3P_2 .

Rappelons encore qu'il ne s'agit pas d'attribuer de façon précise un microétat à une composante d'un état particulier, mais de déterminer tous les états susceptibles de conduire à ces microétats. Ce problème ne sera pas abordé ici dans le cas général mais sera évoqué au § suivant dans le cas de l'atome d'hélium.

4. Fonctions d'un système à deux électrons et deux orbitales

Nous allons chercher les fonctions d'onde antisymétrisées, dans l'approximation orbitale, que l'on peut construire avec deux orbitales ϕ_1 et ϕ_2 et deux électrons de coordonnées notées 1 et 2. Un tel système n'est pas aussi restrictif qu'il pourrait le sembler. Il correspond au cas de l'atome d'hélium avec ses deux plus orbitales de plus basse énergie 1s et 2s, mais aussi à la molécule H_2 (cf. chapitre IV) et décrit de façon approchée l'état fondamental et les états excités les plus bas de toute molécule à couches électronique complètes (cf. absorption UV-visible).

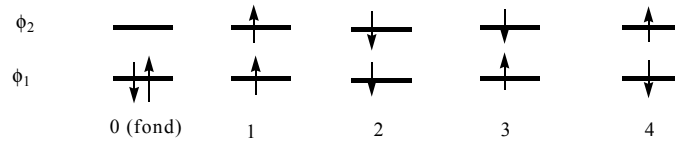


Fig. 6 Microétats d'un système deux deux électrons et deux orbitales

4.1. Expression des fonctions d'onde, séparation espace-spin

La figure 6 montre toutes les occupations électroniques possibles de ces deux niveaux compte tenu des deux possibilités de spin. L'état fondamental présente les deux spin-orbitales

$$\begin{aligned} u_1 &= \phi_1 \alpha \\ u_2 &= \phi_2 \beta \end{aligned}$$

Le déterminant de Slater tel qu'il a été défini au § 2.2. s'écrit :

$$\Psi_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) \\ u_2(1) & u_1(1) \end{vmatrix}$$

et se développe selon

$$\begin{aligned} \Psi_0 &= \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_1(1)\beta(1)] \\ &= \phi_1(1)\phi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \frac{\sqrt{2}}{2} \end{aligned}$$

La fonction totale se sépare en un produit d'une fonction d'espace, *symétrique* pour l'échange de 1 et 2, et d'une fonction de spin *antisymétrique*.

Pour les configurations 1 et 2, on peut également exprimer les fonctions correspondantes Ψ_1 et Ψ_2 sous la forme d'un produit d'une fonction d'espace cette fois antisymétrique et d'une fonction de spin symétrique.

$$\Psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\alpha(1)]$$

$$\Psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)]\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\Psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\beta(1)\phi_2(2)\beta(2) - \phi_1(2)\beta(2)\phi_2(1)\beta(1)]$$

$$\Psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)]\beta(1)\beta(2)$$

En revanche, cette séparation ne peut d'effectuer dans les fonctions Ψ_3 et Ψ_4 correspondant aux microétats 3 et 4 :

$$\Psi_3 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\beta(1)]$$

$$\Psi_4 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\beta(1)\phi_2(2)\alpha(2) - \phi_1(2)\beta(2)\phi_2(1)\alpha(1)]$$

En outre on peut montrer que ces fonctions ne sont pas des fonctions propres du spin. Cependant, en l'absence de champ magnétique et couplage spin-orbite, tous les états de spin ont la même énergie et on peut remplacer ces deux fonctions par des combinaisons linéaires normalisées, ici la somme et la différence, ce qui permet de réaliser la séparation espace-spin.

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{2}}{2} (\Psi_3 + \Psi_4) &= \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\sqrt{2}}{2} \{ \phi_1(1)\phi_2(2)[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] - \phi_1(2)\phi_2(1)[\beta(1)\alpha(2) - \beta(2)\alpha(1)] \} \\ &= \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)] \frac{\sqrt{2}}{2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \end{aligned}$$

et de même

$$\frac{\sqrt{2}}{2}(\Psi_3 - \Psi_4) = \frac{\sqrt{2}}{2}[\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)]\frac{\sqrt{2}}{2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Nous obtenons finalement un ensemble de cinq fonctions se présentant comme un produit d'une fonction d'onde d'espace et d'une fonction de spin.

4.3. Analyse des fonctions de spin

Les états possibles de spin deux électrons sont, nous l'avons vu :

- un état singulet correspondant à un nombre de spin $S = 0$, donc un module $\sqrt{S(S+1)}$ nul pour le spin total, donc une seule valeur possible pour la projection de S , $m_S = 0$;

- un état triplet correspondant à un nombre de spin $S = 1$, donc à un module $\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{2}$ dont les projections peuvent prendre les 3 valeurs $m_S = 1, 0, -1$.

Pour savoir auxquels de ces états correspondent les diverses fonctions de spin des deux électrons précédemment construite, il faut, en théorie leur appliquer les opérateurs de spin convenables (ce qui dépasse le but de ce cours). On trouve finalement :

- à l'état fondamental comportant deux électrons appariés dans la même orbitale, est associée *une seule* fonction de spin

$$\frac{\sqrt{2}}{2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

C'est un état *singulet*.

- à l'état excité, on peut avoir soit une fonction d'espace symétrique

$$\frac{\sqrt{2}}{2}[\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)]$$

à laquelle est associée la même fonction de spin

$$\frac{\sqrt{2}}{2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

C'est donc également un état *singulet*. On peut avoir aussi une fonction d'espace antisymétrique

$$\frac{\sqrt{2}}{2}[\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)]$$

à laquelle on peut associer *trois* fonctions de spin symétrique linéairement indépendantes

$$\begin{aligned} & \alpha(1)\alpha(2) \\ & \frac{\sqrt{2}}{2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ & \beta(1)\beta(2) \end{aligned}$$

C'est un état *triplet*. Les fonctions précédentes correspondent respectivement à $m_s = 1, 0$ et -1 .

4.2. Analyse des fonctions d'espace : énergie du singulet et du triplet

On peut montrer que l'énergie associée à la *fonction d'espace* antisymétrique est inférieure à celle de la fonction symétrique. Ainsi, un *état triplet est d'énergie inférieure à celle de l'état singulet* de même configuration.

En effet, avec les notations et dans les conditions du § 1.2 (atome d'hélium), les énergies moyennes E_S et E_T des fonctions singulet Ψ_S et triplet Ψ_T s'écrivent respectivement

$$\begin{aligned} E_S &= \langle \Psi_S | \hat{H} | \Psi_S \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1) | \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r} | \phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1) \rangle \\ E_T &= \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1) | \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r} | \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1) \rangle \end{aligned}$$

En développant chaque intégrale (travail fastidieux mais sans difficulté), on obtient

$$\begin{aligned} E_S &= E_1 + E_2 + J_{12} + K_{12} \\ E_T &= E_1 + E_2 + J_{12} - K_{12} \end{aligned}$$

Avec

$$\begin{aligned} J_{12} &= \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | \frac{1}{r} | \phi_1(1)\phi_2(2) \rangle \\ K_{12} &= \langle \phi_1(1)\phi_2(1) | \frac{1}{r} | \phi_1(2)\phi_2(2) \rangle \end{aligned}$$

Ces deux intégrales représentent des énergies de répulsion électronique et sont donc positives.

On a donc :

$$E_T < E_S$$

Ainsi, le spin influe *indirectement* sur l'énergie de répulsion électronique, par l'intermédiaire du principe d'antisymétrisation, qui impose une expression différente de la fonction d'espace selon qu'elle est associée à un spin singulet ou à un spin triplet.

4.4. Etats et microétats : exemple des états excités $1s^1 2s^1$ de l'atome d'hélium

Appliquée aux états excités de l'atome d'hélium de configuration $1s^1 2s^1$, la Fig. 6 se transpose en la Fig. 7.

	1		2		3		4	
	1s	2s	1s	2s	1s	2s	1s	2s
	\uparrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\uparrow	\downarrow	\downarrow	\uparrow
m_L	0		0		0		0	
m_S	1		-1		0		0	

Fig. 7. Microétats de la configuration $1s^1 2s^1$ de He.

Ces 4 microétats conduisent à décomposer, selon la méthode du § 3.3.3, cette configuration en un état 1S et un état 3S . Nous avons vu que les déterminants Ψ_1 et Ψ_2 construits sur les microétats 1 et 2 sont effectivement des fonctions propres de S^2 et S_z . Mais il n'en est pas de même de Ψ_3 et Ψ_4 qui doivent être combinées linéairement pour donner des fonctions propres de S^2 . Si on vérifie ici que l'ensemble des *microétats* contient bien les mêmes valeurs m_L m_S que celui des états (résultat utilisé au § 3.3.3), nous voyons que les fonctions apparaissant dans les états peuvent correspondre à un seul microétat (Ψ_0 , Ψ_1 et Ψ_2), mais qu'elles peuvent aussi en être des combinaisons linéaires ($\Psi_3 \pm \Psi_4$).