

Chapitre 8

Systemes à plusieurs électrons

On utilisera désormais des *unités atomiques* : on va mesurer les longueurs en unités du rayon de Bohr a_0 , les moments cinétiques en unités de \hbar et les énergies en unités de l'*énergie de Hartree*

$$E_h = \frac{e^2}{a_0} = \frac{e^4 m_e}{\hbar^2} = 27.2 \text{ eV}. \quad (8.1)$$

Dans ce système, toutes les grandeurs physiques sont sans dimension : les charges sont exprimées en unités de la charge élémentaire, les masses en unités de la masse de l'électron etc. L'analyse dimensionnelle, un simple moyen de vérifier l'autocoherence des calculs, n'est alors plus applicable. En revanche, les formules sont moins encombrées. Remarquons que la vitesse de la lumière, en unités de $a_0 E_h/\hbar$ qui est 1 également en unités atomiques, prend la valeur $c = \frac{1}{\alpha} \approx 137$.

8.1 Atome d'hélium

On va maintenant regarder un atome ou ion avec deux électrons. On travaille dans l'approximation d'un noyau infiniment massif et on néglige les spins ainsi que tous les autres effets relativistes. Le système n'est pourtant pas exactement soluble, contrairement à l'atome d'hydrogène, à cause du couplage entre les électrons.

Dans la représentation de position, en unités atomiques, le hamiltonien est donné par

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (8.2)$$

Ici Z est la charge du noyau ($Z = 2$ pour hélium, mais on peut également considérer un ion avec deux électrons, comme par exemple Be^+ avec $Z = 3$), $r_1 \equiv |\vec{x}_1|$, $r_2 \equiv |\vec{x}_2|$ et $r_{12} \equiv |\vec{x}_1 - \vec{x}_2|$. Le premiers quatre termes correspondent aux deux hamiltoniens de deux problèmes à un corps avec un potentiel de Coulomb. Le dernier terme décrit la répulsion électrostatique entre les électrons ; sans celui-ci le hamiltonien factoriserait et les fonctions d'onde seraient composées des simples produits de deux fonctions propres d'un système hydrogénéoïde avec charge nucléaire Z .

Principe de Pauli, para-He et ortho-He

Pour résoudre l'équation de Schrödinger à deux électrons dans l'espace de positions,

$$\mathbf{H}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = E \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \quad (8.3)$$

on note d'abord qu'elle est *symétrique* par échange des électrons $\vec{x}_1 \leftrightarrow \vec{x}_2$. Si on définit l'opérateur d'échange \mathcal{E}_{12} comme

$$\mathcal{E}_{12}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1), \quad (8.4)$$

alors $\mathcal{E}_{12}\Psi$ vérifie la même équation de Schrödinger que Ψ avec les mêmes conditions aux limites. Il faut alors que $\mathcal{E}_{12}\Psi = \lambda\Psi$ avec λ une constante. De plus, vu que $\mathcal{E}_{12}^2 = \mathbf{1}$, il faut que $\lambda = \pm 1$. On

conclut que l'on peut choisir les états propres de \mathbf{H} tels que la fonction d'onde à deux électrons est soit symétrique, soit antisymétrique par échange des deux électrons :

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \pm \Psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1). \quad (8.5)$$

Maintenant, prenons en compte aussi le fait que chaque électron possède un spin de $1/2$ (sans pour autant inclure des effets dépendants du spin dans le hamiltonien, comme par exemple le couplage spin-orbite). Pour l'espace de Hilbert des configurations de spins, qui est 4-dimensionnel car le spin de chacun de deux électrons correspond à un système à deux états, il convient de regarder une base d'états propres communs de $\vec{\mathbf{S}}^2$ et de \mathbf{S}_3 . Ici le *spin total* est la somme des deux spins :

$$\vec{\mathbf{S}} = \vec{\mathbf{S}}^{(1)} + \vec{\mathbf{S}}^{(2)}. \quad (8.6)$$

La décomposition de Clebsch-Gordan d'un produit de deux représentations de spin- $\frac{1}{2}$ donne cette base en fonction des états de produit comme

$$|1, 1\rangle = |\uparrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle, \quad |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle), \quad |1, -1\rangle = |\downarrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle \quad (8.7)$$

et

$$|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle \otimes |\uparrow\rangle). \quad (8.8)$$

Ici les états $|S, M\rangle$ ont été définis de façon que

$$\vec{\mathbf{S}}^2 |S, M\rangle = S(S+1) |S, M\rangle, \quad \mathbf{S}_3 |S, M\rangle = M |S, M\rangle. \quad (8.9)$$

On remarque que les états de la représentation $S = 1$ dans éqs. (8.7) (le *triplet* de spins) sont *symétriques* par échange des électrons, tant que celui de $S = 0$ dans éq. (8.8) (le *singulet*) est *antisymétrique*.

Peut-on combiner toute fonction d'onde avec toute configuration de spins? En effet, cela n'est pas possible; le célèbre *principe d'exclusion de Pauli* dit que :

L'état quantique $|\Psi\rangle$ d'un système de N électrons doit être antisymétrique par l'échange de deux d'entre eux.¹

Le principe de Pauli trouve sa justification dans le *théorème spin-statistique* de la théorie quantique des champs relativiste. Il ne peut pas être démontré dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste, il faut plutôt l'accepter comme un postulat supplémentaire. Alors, même s'il est possible d'écrire des solutions de l'équation de Schrödinger (ou d'autres vecteurs dans l'espace de Hilbert) qui ne sont pas antisymétriques, ces objets ne correspondent jamais aux états physiques réalisés dans la nature.

Pour les états stationnaires physiques de l'atome d'hélium, on conclut donc :

- soit que la fonction d'onde spatiale est symétrique et la configuration des spins est antisymétrique (*singulet* de spin, *para-hélium*),
- soit que la fonction d'onde spatiale est antisymétrique et la configuration des spins est symétrique (*triplet* de spin, *ortho-hélium*).

Vu que les transitions radiatives entre les états $S = 0$ et $S = 1$ sont interdites dans l'approximation dipolaire, on observe deux séries de niveaux d'énergie bien distinctes, voir fig. 8.1.

État fondamental sans répulsion entre les électrons

Il n'y a pas de solution exacte pour l'équation de Schrödinger de l'atome d'hélium, à cause du terme de répulsion de Coulomb $\mathbf{H} \supset \frac{1}{r_{12}}$. Si on néglige ce dernier en première approximation, le hamiltonien devient

$$\mathbf{H} = \mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2, \quad \mathbf{h}_i = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (8.10)$$

1. Strictement dit, la formulation originale de ce principe était plutôt "deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique", ce qui est, bien sûr, une conséquence immédiate de l'antisymétrie.

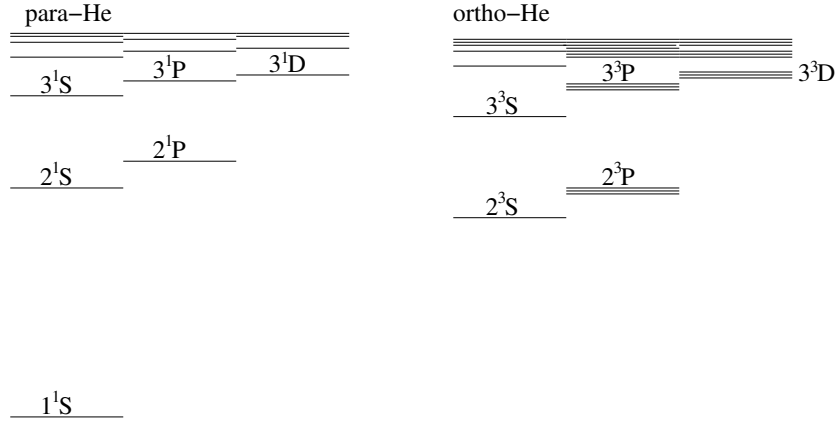


FIGURE 8.1 – Schéma qualitatif des niveaux énergétiques de para-hélium et ortho-hélium. La notation pour chaque niveau est $n^{2S+1}L$, où $L = S, P, D, F, \dots$ correspond aux nombres quantiques $0, 1, 2, 3, \dots$. Les niveaux triplet sont séparés en trois par le couplage spin-orbite (qu'on n'a pas inclus dans le hamiltonien pour l'instant, voir le paragraphe sur les couplages L-S et j-j plus tard), sauf pour les niveaux 3^3S où le moment cinétique orbital est 0.

ce qui est la somme de deux hamiltoniens indépendants à une particule dans un potentiel coulombien. L'équation de Schrödinger est donc séparable, et ses solutions sont données par

$$\Psi^{(0)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{x}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{x}_2), \quad (8.11)$$

où ψ_{nlm} correspond à la fonction d'onde d'un système hydrogénéoïde avec charge nucléaire Z ($Z = 2$ pour He, auquel cas il s'agit d'une fonction d'onde de l'ion He^+). Les énergies correspondantes sont (toujours en unités atomiques)

$$E_{n_1 n_2} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (8.12)$$

Une autre solution, dont l'énergie est évidemment dégénérée avec celle d'éq. (8.11), est

$$\Psi^{(0)'}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{x}_2) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{x}_1). \quad (8.13)$$

Les fonctions d'onde physiques sont les combinaisons symétriques (pour para-hélium) ou antisymétriques (pour ortho-hélium) de $\Psi^{(0)}$ et $\Psi^{(0)'}$:

$$\Psi_{S/A}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{x}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{x}_2) \pm \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{x}_2) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{x}_1)), \quad (n_1, l_1, m_1) \neq (n_2, l_2, m_2). \quad (8.14)$$

En revanche, si $(n_1, l_1, m_1) = (n_2, l_2, m_2)$, alors $\Psi^{(0)} = \Psi^{(0)'}$ et $\Psi^{(0)}$ est déjà symétrique (et normalisé), ce qui est le cas p.ex. pour l'état fondamental avec $n_1 = n_2 = 1$, $l_1 = l_2 = 0$ et $m_1 = m_2 = 0$. Les spins doivent donc être antisymétriques, c.-à-d. dans la configuration du singulet.

Explicitement, la fonction d'onde spatiale de l'état fondamental est

$$\Psi_0^{(0)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \psi_{100}(\vec{x}_1) \psi_{100}(\vec{x}_2) \propto e^{-Z(r_1 + r_2)} \quad (8.15)$$

et son énergie est

$$E_0^{(0)} = -Z^2 \text{ (a.u.)} = -108.8 \text{ eV} \quad \text{pour } Z = 2. \quad (8.16)$$

L'énergie de ionisation totale d'un atome d'hélium mesurée par l'expérience est en fait

$$E_0 = -79.0 \text{ eV} \quad (8.17)$$

d'où il est évident que le terme de répulsion, qu'on avait supprimé, n'est en réalité pas du tout négligeable.

État fondamental en théorie des perturbations

Admettons maintenant que le terme de répulsion $\mathbf{V}_{\text{rep}} = \frac{1}{r_{12}}$ puisse être traité comme une petite perturbation. On va calculer le décalage qu'il cause par rapport à l'énergie $E_0^{(0)}$ d'éq. (8.16), au premier ordre en théorie des perturbations :

$$\begin{aligned}\Delta E_0^{(1)} &= \langle \Psi_0^{(0)} | \mathbf{V}_{\text{rep}} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \int d^3x_1 d^3x_2 \Psi_0^{(0)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)^* \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} \Psi_0^{(0)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \\ &= \int d^3x_1 d^3x_2 |\psi_{100}(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} |\psi_{100}(\vec{x}_2)|^2.\end{aligned}\quad (8.18)$$

Avec $|\psi_{100}(\vec{x})|^2 = \frac{Z^3}{\pi} e^{-2Z|\vec{x}|}$, en coordonnées sphériques choisies telles que θ_2 est l'angle entre \vec{x}_1 et \vec{x}_2 :

$$\begin{aligned}\Delta E_0^{(1)} &= \frac{Z^6}{\pi^2} \int dr_1 \underbrace{d\cos\theta_1 d\phi_1}_{\rightarrow 4\pi} dr_2 \underbrace{d\cos\theta_2 d\phi_2}_{\rightarrow 2\pi} r_1^2 r_2^2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \frac{1}{\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos\theta_2}} \\ &= 8Z^6 \int dr_1 dr_2 r_1^2 r_2^2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \left[-\frac{1}{r_1 r_2} \sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos\theta_2} \right]_{\cos\theta_2=-1}^{\cos\theta_2=1} \\ &= 8Z^6 \int dr_1 dr_2 r_1 r_2 e^{-2Z(r_1+r_2)} (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) \\ &= 16Z^6 \int_0^\infty dr_1 \left(\int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 r_1 e^{-2Z(r_1+r_2)} + \int_{r_1}^\infty dr_2 r_1^2 r_2 e^{-2Z(r_1+r_2)} \right).\end{aligned}\quad (8.19)$$

Les intégrales restantes s'évaluent facilement par intégration par parties. Le résultat est

$$\Delta E_0^{(1)} = \frac{5}{8} Z \text{ (a.u.)} \quad (8.20)$$

et donc on trouve, avec $Z = 2$, une énergie corrigée de l'état fondamental

$$E_0^{(1)} = E_0^{(0)} + \Delta E_0^{(1)} = -74.8 \text{ eV.} \quad (8.21)$$

On reproduit alors la valeur expérimentale à environ 5% près. Mais il n'est pas difficile de faire même mieux.

État fondamental, méthode variationnelle

L'idée de la *méthode variationnelle de Rayleigh-Ritz* est la suivante : pour estimer l'énergie E_0 de l'état fondamental, on choisit un ensemble de fonctions d'onde normalisées $\Phi^{(\beta)}$ dépendant d'un *paramètre continu* β . Si $|\Psi_n\rangle$ représente un état stationnaire exact (inconnu) et E_n l'énergie correspondante (inconnue également), on a

$$E_n = \langle \Psi_n | \mathbf{H} | \Psi_n \rangle. \quad (8.22)$$

Maintenant on décompose $|\Phi^{(\beta)}\rangle$ par rapport à la base orthonormale des $|\Psi_n\rangle$,

$$|\Phi^{(\beta)}\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} c_n |\Psi_n\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{n \geq 1} c_n |\Psi_n\rangle \quad (8.23)$$

avec des coefficients c_n qui vérifient $\sum_n |c_n|^2 = 1$ (parce que $|\Phi^{(\beta)}\rangle$ est normalisée). On a donc

$$\langle \Phi^{(\beta)} | \mathbf{H} | \Phi^{(\beta)} \rangle = |c_0|^2 E_0 + \sum_{n \geq 1} |c_n|^2 \underbrace{E_n}_{\geq E_0} \geq E_0 \sum_{n=0}^{\infty} |c_n|^2 = E_0 \quad (8.24)$$

alors

$$E_0 \leq \langle \Phi^{(\beta)} | \mathbf{H} | \Phi^{(\beta)} \rangle. \quad (8.25)$$

Ce résultat est plutôt évident : la moyenne de l'énergie dans un état quelconque sera toujours supérieure à l'énergie de l'état fondamental (ou au mieux égale si l'état est lui-même l'état fondamental).

Maintenant on *minimise* l'expression de $\langle \Phi^{(\beta)} | \mathbf{H} | \Phi^{(\beta)} \rangle$ par rapport au paramètre β . Le résultat sera une *borne supérieure* pour E_0 ; si les fonctions $\Phi^{(\beta)}$ ont été bien choisies, cette borne sera une bonne approximation à la valeur exacte.

Pour l'atome d'hélium, en choisissant

$$\Phi^{(\beta)}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \propto \exp(-\beta(r_1 + r_2)) \quad (8.26)$$

on trouve (\rightarrow exercices)

$$E_0 \approx -77.5 \text{ eV} \quad (8.27)$$

et donc une erreur de $< 2\%$. Ce résultat est alors plus précis que celui de la théorie des perturbations au premier ordre (qui correspond à $\beta = Z$).

La méthode variationnelle peut être généralisée, par exemple, en introduisant plusieurs paramètres au lieu d'un seul, et modifiée pour traiter aussi des états excités. Avec l'aide de ces modifications, le spectre de l'atome d'hélium peut être calculé numériquement avec une précision quasiment illimitée.

8.2 Atomes avec $N > 2$ électrons

L'énergie potentielle d'un atome ou ion de N électrons est, si on néglige les spins, les autres effets relativistes et le fait que la masse du noyau est finie,

$$\mathbf{V} = - \sum_{i=1}^N \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad r_i = |\vec{x}_i|, \quad r_{ij} = |\vec{x}_i - \vec{x}_j|. \quad (8.28)$$

La première somme représente l'attraction électrostatique des N électrons par le noyau, tant que la somme double représente les répulsions entre les électrons eux-mêmes. Ces dernières ne peuvent pas en général être traitées comme une petite perturbation, en fait elles deviennent de plus en plus importantes pour un grand nombre d'électrons $N \gg 1$. Quand on utilise la théorie des perturbations, le point de départ (le "0-ème ordre") *ne peut pas* être la somme des hamiltoniens indépendants de N électrons qui n'interagissent qu'avec le noyau. Il faut plutôt y inclure une première approximation des interactions entre les électrons, qui doit pourtant être assez simple pour permettre de résoudre le système.

Approximation du champ central

Dans cette approximation, chacun des électrons se déplace dans un *potentiel effectif* donné par la somme du potentiel du noyau et la *moyenne* des effets causés par les autres $N - 1$ électrons. On admettra que le potentiel effectif soit toujours un potentiel central (ce que l'on peut corriger après, en traitant toute dépendance angulaire en théorie des perturbations). On pose alors pour le potentiel effectif du i -ème électron

$$\mathbf{V}_{\text{eff},i}(\vec{x}_i) = -\frac{Z}{r_i} + S_i(r_i) \quad (i = 1, \dots, N) \quad (8.29)$$

où S_i paramètre l'effet collectif des autres électrons en première approximation.

Quelle forme doit prendre $S_i(r_i)$? La forme asymptotique du potentiel effectif, pour des petits ou grands r_i , peut se déduire par raisonnement physique :

- Pour $r_i \gg R_i$, avec R_i la distance typique entre le noyau et les autres $N - 1$ électrons,

$$\mathbf{V}_{\text{eff},i} \approx -\frac{Z - (N - 1)}{r_i} \quad (8.30)$$

car à grandes distances, l'électron ne verra qu'une seule charge ponctuelle $Z - (N - 1)$: la charge du noyau est *écrantée* par les autres électrons.

- Pour $r_i \ll R_i$,

$$\mathbf{V}_{\text{eff},i} \approx -\frac{Z}{r_i} + \text{cste.} \quad (8.31)$$

Dans cette limite, les effets répulsifs des autres électrons se compensent et l'électron ne voit que la charge du noyau.

Pour les r_i intermédiaires, il n'y a pas de forme évidente que le potentiel effectif devrait prendre. On y reviendra plus tard quand on discutera la méthode de Hartree-Fock.

Dans l'approximation du champ central, l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde $\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$ devient

$$\mathbf{H}\Psi = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \mathbf{V}_{\text{eff},i}(r_i) \right) \Psi = E \Psi. \quad (8.32)$$

Vu qu'elle est séparable, elle permet des solutions de la forme

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{x}_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{x}_2) \dots \psi_{n_N l_N m_N}(\vec{x}_N) \quad (8.33)$$

où les $\psi_{n_i l_i m_i}$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger à un électron

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{\text{eff},i} \right) \psi_{n_i l_i} = E_{n_i l_i} \psi_{n_i l_i} \quad (8.34)$$

avec la dépendance angulaire

$$\psi_{n_i l_i m_i}(r_i, \theta_i, \phi_i) = R_{n_i l_i} Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \phi_i). \quad (8.35)$$

Dans cette expression, $Y_{l_i}^{m_i}$ sont les harmoniques sphériques habituelles, mais $R_{n_i l_i}$ ne correspond pas à la fonction radiale d'un atome hydrogénoïde car le potentiel effectif, même si sphériquement symétrique, n'est pas de la forme $-Z/r_i$. On note également que les énergies dépendront, en général, de l_i ainsi que de n_i ; la dégénérescence des niveaux du même l_i est une spécificité du problème à deux corps képlérien.

En prenant en compte le spin (mais toujours en négligeant tous les termes dépendant des spins dans le hamiltonien, comme le couplage spin-orbite), les états à un électron sont donc caractérisés par les quatre nombres quantiques

$$\begin{aligned} n_i &= 1, 2, 3 \dots \\ l_i &= 0, 1, 2, \dots, n_i - 1 \\ m_{l_i} &= -l_i, -l_i + 1, \dots, l_i - 1, l_i \\ m_{s_i} &= \pm \frac{1}{2}. \end{aligned}$$

L'état de produit correspondant $\psi_{n_i l_i m_i} \otimes |\chi_i\rangle$ (avec $|\chi_i\rangle = |+\rangle$ ou $|-\rangle$) s'appelle une *orbitale*.

Or, un produit de N orbitales n'est en général pas physique. Les états physiques à N électrons doivent encore vérifier le principe de Pauli : ils doivent être antisymétriques sous tous les échanges de deux des électrons. Un produit antisymétrisé de N orbitales peut s'écrire comme déterminant

$$\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(\vec{q}_1) & u_\beta(\vec{q}_1) & \dots & u_\nu(\vec{q}_1) \\ u_\alpha(\vec{q}_2) & u_\beta(\vec{q}_2) & \dots & u_\nu(\vec{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ u_\alpha(\vec{q}_N) & u_\beta(\vec{q}_N) & \dots & u_\nu(\vec{q}_N) \end{vmatrix}. \quad (8.36)$$

Ici α, β etc. désignent chacun un ensemble de nombres quantiques (n, l, m_l, m_s) , tant que \vec{q}_i désigne l'ensemble des coordonnées spatiales (\vec{x}_i) et de spin (1 ou 2) d'un des électrons. Finalement $u = \psi \otimes \chi$ désigne une orbitale de fonction d'onde ψ et d'orientation de spin χ .

L'expression d'éq. (8.36) est antisymétrique sous échange de toutes les coordonnées (spatiales et de spin) de deux électrons, car le déterminant d'une matrice est antisymétrique par échange de deux lignes. Un tel état de produit antisymétrisé s'appelle un *déterminant de Slater*.

Remarquons :

- $\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = 0$ si deux des électrons ont les mêmes nombres quantiques : deux électrons ne peuvent pas se trouver dans le même état.
- Dans l'état fondamental d'un atome, en particulier, les électrons ne se trouvent pas tous dans l'état 1s (c.-à-d. $n = 1$ et $l = 0$) ; ce dernier peut être occupé au plus par deux électrons de $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Tous les autres électrons occuperont des niveaux supérieurs.

Dans l'approximation du potentiel central, chacun des N moments cinétiques est conservé. Mais même au-delà de cette approximation, le hamiltonien de N électrons dans un potentiel central, sans couplage spin-orbite, commute toujours avec le *moment cinétique orbital total* (\rightarrow exercices)

$$\vec{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^N \vec{\mathbf{L}}^{(i)} \quad (8.37)$$

(et évidemment aussi avec le spin total $\vec{\mathbf{S}} = \sum_i \vec{\mathbf{S}}^{(i)}$). Il existent alors des états propres communs des opérateurs \mathbf{H} , $\vec{\mathbf{L}}^2$, \mathbf{L}_3 , $\vec{\mathbf{S}}^2$ et \mathbf{S}_3 , caractérisés par des nombres quantiques n , L , M_L , S et M_S . Ces états sont généralement donnés par des superpositions linéaires des déterminants de Slater.

Configurations électroniques et couches électroniques

On définit les *couches* et *sous-couches* électroniques d'un atome polyélectronique suivant ce schéma :

	sous-couche (n, L)	notation spectroscopique	nb. max. d'électrons = $2(2L + 1)$
couche $n = 1$ {	(1,0)	1s	2
couche $n = 2$ {	(2,0)	2s	2
	(2,1)	2p	6
couche $n = 3^*$ {	(3,0)	3s	2
	(3,1)	3p	6
couche $n = 4^*$ {	(4,0)	4s	2
	(3,2)	3d	10
	(4,1)	4p	6
⋮	⋮	⋮	⋮

Contrairement aux systèmes hydrogenoïdes, les énergies des états (n, L) et $(n, L' \neq L)$ ne sont pas dégénérées. En fait il se trouve qu'il est énergétiquement favorable (*) de remplir la sous-couche 4s avant la sous-couche 3d etc. Pour construire l'état fondamental d'un atome ou ion de N électrons, les couches et sous-couches des énergies les plus basses sont d'abord remplies. La sous-couche la plus énergétique n'est en général pas complètement remplie (sauf pour $N = 2, 4, 10, 12, 18 \dots$), ses électrons sont les plus faiblement liés. Vu que les électrons périphériques sont ceux qui forment les liaisons chimiques, les éléments dans la même colonne du *tableau périodique des éléments* de fig. 8.2 ont tendance à avoir des propriétés chimiques similaires.

Le hamiltonien qu'on a utilisé pour décrire des atomes polyélectroniques ne suffit que pour une modélisation approximative des éléments avec des petits Z . Il n'intègre pas les couplages entre les spins et les moments cinétiques orbitaux, qui deviennent importants quand le nombre d'électrons est grand. Dans ce cas il n'est donc plus possible de découpler la fonction d'onde du spin, comme on a fait ici.

Couplages L-S et j-j

Considérons l'expression suivante pour le hamiltonien d'un atome à N électrons :

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^N \mathbf{V}_{\text{eff},i}(r_i) + \Delta \mathbf{V} + \mathbf{H}_{\text{LS}} + \dots \quad (8.38)$$

Ici le premier terme est l'énergie cinétique et le deuxième est le potentiel effectif dans l'approximation du champ central d'éq. (8.29). Pour rappel, le potentiel effectif représente les effets de l'attraction

H (Z=1) 1s ¹												He 2 1s ²			
Li 3 (1s ²)(2s ¹)	Be 4 (1s ²)(2s ²)											B 5 (1s ²)(2s ²)(2p ¹)		F 9 (1s ²)(2s ²)(2p ⁵)	Ne 10 (1s ²)(2s ²)(2p ⁶)
Na 11 [Ne](3s ¹)	Mg 12 [Ne](3s ²)	(niveaux 3d pas remplis)										Al 13 [Ne](3s ²)(3p ¹)		Cl 17 [Ne](3s ²)(3p ⁵)	Ar 18 [Ne](3s ²)(3p ⁶)
K 19 [Ar](4s ¹)	Ca 20 [Ar](4s ²)	Sc 21 [Ar](4s ²)(3d ¹)	(niveaux 4d pas remplis)										Br 35 [Ar](4s ²)(3d ¹⁰)(4p ⁵)	Kr 36 [Ar](4s ²)(3d ¹⁰)(4p ⁶)	

FIGURE 8.2 – Le tableau périodique des éléments (extrait) avec les configurations électroniques des états fondamentaux respectifs.

coulombienne d'un électron par le noyau et de la répulsion coulombienne moyenne d'un électron par les autres ; on les modélise par un potentiel de Coulomb écranté, sphériquement symétrique. Le troisième terme

$$\Delta \mathbf{V} = \sum_{i=1}^N \Delta \mathbf{V}_i(\vec{x}_i), \quad \Delta \mathbf{V}_i(\vec{x}_i) = \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - S_i(r_i) \quad (8.39)$$

est la correction à l'approximation du champ central. Finalement

$$\mathbf{H}_{\text{LS}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2c^2} \frac{1}{r_i} \left(\frac{\partial}{\partial r_i} \mathbf{v}_{\text{eff},i} \right) \vec{\mathbf{L}}^{(i)} \cdot \vec{\mathbf{S}}^{(i)} \quad (8.40)$$

est la correction du couplage spin-orbite, similairement que pour l'atome d'hydrogène. D'autres corrections relativistes ne sont pas pris en compte ici ; elles deviennent pourtant de plus en plus importantes pour des éléments de grands Z .

On peut distinguer deux cas :

1. $\Delta \mathbf{V} > \mathbf{H}_{\text{LS}}$: Si l'effet de $\Delta \mathbf{V}$ est dominant par rapport à celui de \mathbf{H}_{LS} , ce qui est le cas pour Z petit ou intermédiaire, alors \mathbf{H}_{LS} est négligeable en première approximation. Les moments cinétiques orbitaux et de spin ne sont pas conservés individuellement, car $\Delta \mathbf{V}$ n'est pas sphériquement symétrique, mais le moment cinétique orbital total $\vec{\mathbf{L}} = \sum_i \vec{\mathbf{L}}^{(i)}$ et le spin total $\vec{\mathbf{S}} = \sum_i \vec{\mathbf{S}}^{(i)}$ le sont (voir exercices). On peut alors trouver des états propres communs de $\mathbf{H}_0 + \Delta \mathbf{V}$, de $\vec{\mathbf{L}}^2$, de \mathbf{L}_3 , de $\vec{\mathbf{S}}^2$ et de \mathbf{S}_3 , où \mathbf{H}_0 correspond au hamiltonien dans l'approximation du champ central et $\Delta \mathbf{V}$ peut être traité comme une perturbation. Cette dernière va lever, au moins en partie, la dégénérescence entre les niveaux aux différents m_{l_i} et m_{s_i} . Pourtant les niveaux du même L et S (qui sont les nombres quantiques associés à $\vec{\mathbf{L}}^2$ et $\vec{\mathbf{S}}^2$) restent dégénérés $(2L+1)(2S+1)$ -fois, correspondant aux états de différents M_L et M_S . La notation pour un tel niveau est alors

$${}^{2S+1}L, \quad L = \text{S, P, D, F} \dots$$

À ce s'ajoute une deuxième perturbation *plus petite*, causé par le terme \mathbf{H}_{LS} , qui va lever partiellement la dégénérescence entre les niveaux du même L et S et ainsi donnera lieu à la *structure fine*. Le moment cinétique total $\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{L}} + \vec{\mathbf{S}}$ étant conservé par \mathbf{H}_{LS} , il reste une dégénérescence entre les $(2J+1)$ niveaux du même J . La notation correspondante est

$${}^{2S+1}L_J.$$

On parle du régime du *couplage L-S*. Un exemple pour deux électrons de $l = 1$ est illustré dans fig. 8.3.

2. $\mathbf{H}_{LS} > \Delta\mathbf{V}$: Dans le cas contraire où l'effet de \mathbf{H}_{LS} est dominant (ce qui est le cas pour de grands Z , surtout les ions), on néglige $\Delta\mathbf{V}$ en première approximation. Alors le hamiltonien $\mathbf{H} = \sum_i \mathbf{h}_i$ est la somme de N hamiltoniens indépendants, et les $\vec{\mathbf{J}}^{(i)} = \vec{\mathbf{L}}^{(i)} + \vec{\mathbf{S}}^{(i)}$ sont conservés. À cause du terme \mathbf{H}_{LS} , tout niveau E_{nl} avec $l \neq 0$ est séparé en deux, correspondant à $j = l \pm \frac{1}{2}$: on est au régime du *couplage j-j*. À cela s'ajoute une deuxième correction plus petite, due au terme $\Delta\mathbf{V}$, qui sépare encore les niveaux selon le nombre quantique J du moment cinétique total.

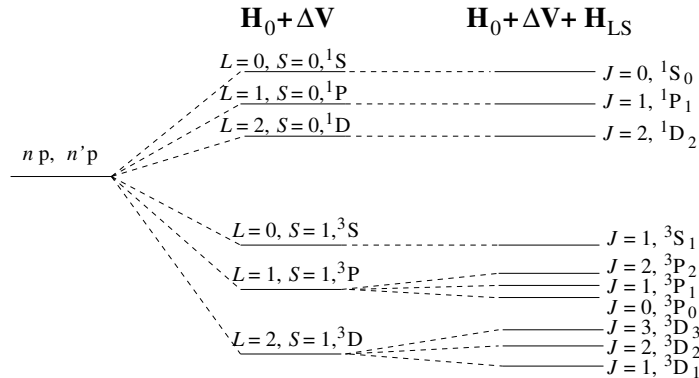


FIGURE 8.3 – Effet de $\Delta\mathbf{V}$ et du couplage spin-orbite \mathbf{H}_{LS} , pour deux électrons avec nombres quantiques $(n, l = 1)$ et $(n', l' = 1)$. Si les deux électrons étaient complètement découplés, on aurait $(2l+1) \times 2 \times (2l'+1) \times 2 = 36$ niveaux énergétiques dégénérés. La séparation entre les états du singulet de spin $S = 0$ et du triplet $S = 1$ est due au principe de Pauli (voir atome d'hélium ; les fonctions d'onde spatiales du singulet de spin sont symétriques, ce qui coûte de l'énergie). En plus, la correction $\Delta\mathbf{V}$ conserve le moment cinétique orbital total mais pas les moments cinétiques orbitaux individuels, d'où la séparation selon les différents L . Enfin, \mathbf{H}_{LS} conserve seulement le moment cinétique total $\vec{\mathbf{J}}$, donc les niveaux sont encore séparés selon les différents J .

En pratique, la structure des niveaux énergétiques est souvent intermédiaire entre les cas extrêmes du couplage L-S ou j-j.

8.3 Méthode de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock est une procédure universelle pour calculer une approximation de la fonction d'onde d'un système polyélectronique (qui peut être un atome ou ion, un molécule ou bien un solide). Implémentée sur ordinateur, elle constitue un des outils les plus importants de la chimie numérique. Elle repose sur l'*autocohérence* de la solution approximative et s'appelle donc aussi la "méthode du champ autocohérent".

- L'état à N électrons est réalisé comme un déterminant de Slater, et vérifie alors le principe de Pauli.
- Le déterminant de Slater *optimal* (qui minimise l'énergie) est trouvé par une *méthode variationnelle*.
- La méthode néglige les *correlations* entre les électrons : on admet toujours que l'état quantique de N électrons soit un produit (antisymétrisé) de N orbitales à *un électron*.

Ici on va présenter le fonctionnement de la méthode pour le cas spécial de l'état fondamental d'un atome. On commencera d'abord avec la *méthode de Hartree*, plus simple, qui *n'intègre pas le principe de Pauli*.

Méthode de Hartree

Admettons que l'état d'un atome à N électrons *factorise* : il est donné par un produit de N orbitales, aussi appelé un *état de Hartree*,

$$\Phi_H(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N) = u_\alpha(\vec{q}_1) u_\beta(\vec{q}_2) \dots u_\nu(\vec{q}_N). \quad (8.41)$$

Ici, comme avant, chacun des α, β etc. représente un ensemble de nombres quantiques (n, l, m_l, m_s) , et \vec{q}_i représente l'ensemble des coordonnées (spatiales et de spin) du i -ème électron. Une orbitale est le produit d'une fonction d'onde spatiale et d'une orientation de spin :

$$u_{nlm_l m_s}(\vec{x}, a) = \psi_{nlm_l m_s}(\vec{x}) \chi_{m_s a}, \quad \chi_{\frac{1}{2}} = |\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{-\frac{1}{2}} = |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (8.42)$$

L'état Φ_H n'est évidemment pas antisymétrique par échange de deux électrons, il ne respecte donc pas le principe de Pauli. En plus, toute autre corrélation entre les électrons est également négligée.

Malgré ces limitations, l'état de produit Φ_H peut servir comme point de départ pour estimer l'énergie de l'état fondamental du système. Pour ce faire il convient de séparer le hamiltonien en deux :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2, \quad \mathbf{H}_1 = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i, \quad \mathbf{h}_i = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z}{r_i}, \quad \mathbf{H}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (8.43)$$

et de définir les *fonctionnelles d'énergie* suivantes :

$$E_1[\Phi_H] = \langle \Phi_H | \mathbf{H}_1 | \Phi_H \rangle, \quad E_2[\Phi_H] = \langle \Phi_H | \mathbf{H}_2 | \Phi_H \rangle. \quad (8.44)$$

Une fonctionnelle associe à une fonction un nombre. Ici $E_{1,2}$ associent à Φ_H , qui est une fonction des coordonnées des N électrons, les moyennes des hamiltoniens $\mathbf{H}_{1,2}$ dans l'état quantique correspondant. L'objectif de la méthode est de trouver les $u_\kappa(\vec{q}_k)$ tels que

$$E[\Phi_H] = E_1[\Phi_H] + E_2[\Phi_H] \quad (8.45)$$

est minimisé.

Essayons de calculer $E_1[\Phi_H]$:

$$E_1[\Phi_H] = \langle u_\alpha(\vec{q}_1) | \langle u_\beta(\vec{q}_2) | \dots \langle u_\nu(\vec{q}_N) | \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i \right) | u_\alpha(\vec{q}_1) \rangle | u_\beta(\vec{q}_2) \rangle \dots | u_\nu(\vec{q}_N) \rangle. \quad (8.46)$$

Vu que les orbitales sont normalisées, $\langle u_\kappa(\vec{q}_k) | u_\kappa(\vec{q}_k) \rangle = 1$, et que le hamiltonien \mathbf{h}_l n'agit que sur la l -ème orbitale $|u_\lambda(\vec{q}_l)\rangle$, cette expression devient la somme des énergies de N électrons indépendants dans le potentiel $-Z/r$:

$$E_1[\Phi_H] = \sum_{k=1}^N \langle u_\kappa(\vec{q}_k) | \mathbf{h}_k | u_\kappa(\vec{q}_k) \rangle = \sum_{\kappa=\alpha, \beta, \dots, \nu} \mathcal{I}_\kappa \quad (8.47)$$

où, vu que le hamiltonien ne dépend pas du spin,

$$\mathcal{I}_\kappa = \langle u_\kappa(\vec{q}_k) | \mathbf{h}_k | u_\kappa(\vec{q}_k) \rangle = \int d^3x_k \psi_\kappa^*(\vec{x}_k) \left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_k^2 - \frac{Z}{r_k} \right) \psi_\kappa(\vec{x}_k). \quad (8.48)$$

Regardons maintenant $E_2[\Phi_H]$:

$$E_2[\Phi_H] = \langle u_\alpha(\vec{q}_1) | \langle u_\beta(\vec{q}_2) | \dots \langle u_\nu(\vec{q}_N) | \left(\sum_{k=1}^N \sum_{l=k+1}^N \frac{1}{r_{kl}} \right) | u_\alpha(\vec{q}_1) \rangle | u_\beta(\vec{q}_2) \rangle \dots | u_\nu(\vec{q}_N) \rangle. \quad (8.49)$$

Dans chaque terme de la somme, $\frac{1}{r_{kl}}$ ne dépend que de \vec{x}_k et de \vec{x}_l ; pour toutes les autres orbitales on utilise encore le fait qu'ils sont normalisés, et donc

$$\begin{aligned}
E_2[\Phi_H] &= \sum_k \sum_{l>k} \langle u_\kappa(\vec{q}_k) | \langle u_\lambda(\vec{q}_l) | \frac{1}{r_{kl}} | u_\kappa(\vec{q}_k) \rangle | u_\lambda(\vec{q}_l) \rangle \\
&= \sum_k \sum_{l>k} \int d^3x_k \int d^3x_l \psi_\kappa^*(\vec{x}_k) \psi_\lambda^*(\vec{x}_l) \frac{1}{r_{kl}} \psi_\kappa(\vec{x}_k) \psi_\lambda(\vec{x}_l) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa, l \\ \kappa \neq l}} \int d^3x_k \int d^3x_l |\psi_\kappa(\vec{x}_k)|^2 \frac{1}{r_{kl}} |\psi_\lambda(\vec{x}_l)|^2 \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa=\alpha, \beta, \dots, \nu \\ \lambda=\alpha, \beta, \dots, \nu \\ \kappa \neq \lambda}} \mathcal{J}_{\kappa\lambda}, \quad \mathcal{J}_{\kappa\lambda} = \int d^3x \int d^3y |\psi_\kappa(\vec{x})|^2 \frac{1}{|\vec{x}-\vec{y}|} |\psi_\lambda(\vec{y})|^2.
\end{aligned} \tag{8.50}$$

La troisième égalité est une conséquence de symétrie. Dans l'expression de $\mathcal{J}_{\kappa\lambda}$ on a renommé les variables d'intégration.

Cette expression se prête à une interprétation physique évidente : l'électron dans l'état u_κ ressent une force répulsive coulombienne, causée par une densité de charges donnée par la densité de probabilité de l'autre électron, et vice-versa. Dans la somme sur $\mathcal{J}_{\kappa\lambda}$ d'éq. (8.50), il faut exclure $\kappa = \lambda$, car un électron ne voit pas son propre champ électrostatique.

En résumé, la fonctionnelle d'énergie de Hartree peut s'écrire

$$E[\Phi_H] = \sum_\kappa \mathcal{I}_\kappa + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa, \lambda \\ \kappa \neq \lambda}} \mathcal{J}_{\kappa\lambda} \tag{8.51}$$

avec \mathcal{I}_κ et $\mathcal{J}_{\kappa\lambda}$ donnés par éqs. (8.48) et (8.50). Quelles sont les fonctions d'onde ψ_κ qui le minimisent ? Pour les trouver, on va imposer la contrainte que les orbitales soient correctement normalisées, $\langle u_\kappa(\vec{q}_k) | u_\kappa(\vec{q}_k) \rangle = 1$, par des multiplicateurs de Lagrange ϵ_κ . On cherchera alors un point stationnaire de la fonctionnelle modifiée

$$F[\Phi_H] = E[\Phi_H] - \sum_\kappa \epsilon_\kappa \left(1 - \int d^3x |\psi_\kappa(\vec{x})|^2 \right). \tag{8.52}$$

Selon le formalisme du calcul des variations, les fonctions d'onde à une particule correspondantes vérifieront

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_\kappa^*} = 0, \quad \frac{\delta F}{\delta \psi_\kappa} = 0. \tag{8.53}$$

Les équations de Euler-Lagrange qui en résultent pour ce système s'appellent les *équations de Hartree* :

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{\substack{\lambda=\alpha, \beta, \dots, \nu \\ \lambda \neq \kappa}} V_{d,\lambda}(\vec{x}) \right) \psi_\kappa(\vec{x}) = \epsilon_\kappa \psi_\kappa(\vec{x}). \tag{8.54}$$

Ici on a défini

$$V_{d,\lambda}(\vec{x}) = \int d^3y \frac{|\psi_\lambda(\vec{y})|^2}{|\vec{x}-\vec{y}|}. \tag{8.55}$$

Superficiellement, chacune des équations de Hartree ressemble à une équation de Schrödinger à une particule. Mais en réalité, la situation est bien plus compliquée à cause du fait que le potentiel $\sum_{\lambda \neq \kappa} V_{d,\lambda}$ dépend de toutes les autres fonctions d'onde, et ce de façon non-linéaire. Il s'agit donc d'un système d'équations intégral-différentielles couplées et nonlinéaires. Pour les résoudre (numériquement en général), il faut adopter une procédure itérative :

- commencer avec une première estimation des $\psi_\kappa(\vec{x})$,

- calculer le potentiel effectif $\sum_{\lambda \neq \kappa} V_{d,\lambda}$ pour le k -ème électron
- résoudre les N équations de Schrödinger pour obtenir une meilleure estimation des ψ_κ . (Si nécessaire, on peut faire des approximations supplémentaires comme l'approximation du champ central, c.-à-d. $\sum_{\lambda \neq \kappa} V_{d,\lambda}(r, \theta, \phi) \approx V_{\text{eff},\kappa}(r) \equiv \frac{1}{4\pi} \int \sum_{\lambda \neq \kappa} V_{d,\lambda}(r, \theta, \phi) d\Omega$. Ainsi l'équation de Schrödinger devient 1-dimensionnelle pour chaque électron, et plus facile à traiter qu'une équation 3-dimensionnelle, mais on perdra évidemment de la précision.)
- Itérer.

Méthode de Hartree-Fock

On a déjà remarqué que la méthode de Hartree donne des solutions approximatives de l'équation de Schrödinger à N particules qui ne sont pas physiques, car elles ne respectent pas le principe de Pauli. En plus, les orbitales qui résultent de cette méthode ne sont généralement pas orthogonales,

$$\langle u_\kappa | u_\lambda \rangle \neq 0 \text{ pour } \kappa \neq \lambda \quad (\text{même si } \langle u_\lambda | u_\lambda \rangle = 1). \quad (8.56)$$

Pour aborder ces problèmes, un meilleur point de départ est un état qui n'est pas un simple produit Φ_H de N orbitales à une particule, mais un produit *antisymétrisé*, c.-à-d. un déterminant de Slater. On pose donc

$$\Phi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(\vec{q}_1) & u_\beta(\vec{q}_1) & \dots & u_\nu(\vec{q}_1) \\ u_\alpha(\vec{q}_2) & u_\beta(\vec{q}_2) & \dots & u_\nu(\vec{q}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_\alpha(\vec{q}_N) & u_\beta(\vec{q}_N) & \dots & u_\nu(\vec{q}_N) \end{vmatrix}. \quad (8.57)$$

On peut aussi écrire l'état Φ en fonction de l'état de Hartree Φ_H :

$$\Phi = \sqrt{N!} \mathcal{A} \Phi_H \quad (8.58)$$

avec l'opérateur d'*antisymétrisation* \mathcal{A} défini par

$$\mathcal{A} = \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P} \in S_N} \text{sign}(\mathcal{P}) \mathcal{P}, \quad (8.59)$$

où la somme porte sur toutes les *permutations* \mathcal{P} des indices $1, 2, \dots, N$. On rappelle que le signe d'une permutation est

$$\text{sign}(\mathcal{P}) = \begin{cases} +1 & \text{si } \mathcal{P} \text{ est le produit d'un nombre pair de transpositions} \\ -1 & \text{si } \mathcal{P} \text{ est le produit d'un nombre impair de transpositions} \end{cases} \quad (8.60)$$

(une transposition étant l'échange de deux éléments distincts, en laissant tous les autres à leurs places). Explicitement, cet opérateur agit sur un état de produit Φ_H comme

$$\mathcal{A} u_\alpha(\vec{q}_1) u_\beta(\vec{q}_2) \dots u_\nu(\vec{q}_N) = \frac{1}{N!} \sum_{\mathcal{P} \in S_N} \text{sign}(\mathcal{P}) u_\alpha(\vec{q}_{\mathcal{P}(1)}) u_\beta(\vec{q}_{\mathcal{P}(2)}) \dots u_\nu(\vec{q}_{\mathcal{P}(N)}). \quad (8.61)$$

On peut montrer (\rightarrow exercices) que \mathcal{A} est hermitien, un projecteur ($\mathcal{A}^2 = \mathcal{A}$) et commute avec \mathbf{H}_1 et \mathbf{H}_2 . De plus, il est facile de montrer (\rightarrow exercices) que

$$E_1[\Phi] = E_1[\Phi_H] = \sum_{\kappa} \mathcal{I}_\kappa. \quad (8.62)$$

En revanche, $E_2[\Phi] \neq E_2[\Phi_H]$. Calculons donc E_2 pour un état de Hartree-Fock :

$$\begin{aligned}
E_2[\Phi] &= \langle \Phi | \mathbf{H}_2 | \Phi \rangle \\
&= N! \langle \Phi_H | \mathcal{A} \mathbf{H}_2 \mathcal{A} | \Phi_H \rangle && \text{car } \mathcal{A}^\dagger = \mathcal{A} \\
&= N! \langle \Phi_H | \mathbf{H}_2 \mathcal{A}^2 | \Phi_H \rangle && \text{car } [\mathbf{H}_2, \mathcal{A}] = 0 \\
&= N! \langle \Phi_H | \mathbf{H}_2 \mathcal{A} | \Phi_H \rangle && \text{car } \mathcal{A}^2 = \mathcal{A} \\
&= \sum_{1 \leq k < l \leq N} \sum_{\mathcal{P} \in S_N} \text{sign}(\mathcal{P}) \langle \Phi_H | \frac{1}{r_{kl}} \mathcal{P} | \Phi_H \rangle \\
&= \sum_{1 \leq k < l \leq N} \sum_{\mathcal{P} \in S_N} \text{sign}(\mathcal{P}) \langle u_\alpha(\vec{q}_1) | \dots \langle u_\nu(\vec{q}_N) | \frac{1}{r_{kl}} | u_\alpha(\vec{q}_{\mathcal{P}(1)}) \rangle \dots | u_\nu(\vec{q}_{\mathcal{P}(N)}) \rangle
\end{aligned} \tag{8.63}$$

Ici $\frac{1}{r_{kl}}$ n'agit que sur les orbitales i et j avec $\mathcal{P}(i) = k$ et $\mathcal{P}(j) = l$, et pour que ces derniers contribuent dans le produit scalaire, il faut que $(k, l) = (i, j)$ ou $(k, l) = (j, i)$. Les seules deux contributions pour k et l fixe viennent alors de la permutation identité (qui est paire) et de la transposition \mathcal{E}_{kl} qui échange $k \leftrightarrow l$ (et qui est impaire) :

$$\begin{aligned}
E_2[\Phi] &= \sum_{1 \leq k < l \leq N} \langle \Phi_H | \frac{1}{r_{kl}} (1 - \mathcal{E}_{kl}) | \Phi_H \rangle \\
&= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa, \lambda \\ \kappa \neq \lambda}} \mathcal{J}_{\kappa\lambda} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{\kappa, \lambda \\ \kappa \neq \lambda}} \mathcal{K}_{\kappa\lambda}, \quad \mathcal{K}_{\kappa\lambda} = \int d^3x \int d^3y \frac{\psi_\kappa^*(\vec{x}) \psi_\lambda^*(\vec{y}) \psi_\kappa(\vec{y}) \psi_\lambda(\vec{x})}{|\vec{x} - \vec{y}|}.
\end{aligned} \tag{8.64}$$

Les intégrales $\mathcal{J}_{\kappa\lambda}$ sont définies comme dans éq. (8.50). Les intégrales $\mathcal{K}_{\kappa\lambda}$ s'appellent *intégrales d'échange* ; on peut montrer qu'elles sont positives, alors leur contribution à l'énergie est négative. Leur présence est une conséquence de l'antisymétrie de l'état quantique. Vu que $\mathcal{J}_{\kappa\kappa} = \mathcal{K}_{\kappa\kappa}$, on peut aussi écrire

$$E_2[\Phi] = \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \lambda} (\mathcal{J}_{\kappa\lambda} - \mathcal{K}_{\kappa\lambda}) \tag{8.65}$$

et donc l'énergie totale de Hartree-Fock est

$$E[\Phi] = \sum_{\kappa} \mathcal{I}_{\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \lambda} (\mathcal{J}_{\kappa\lambda} - \mathcal{K}_{\kappa\lambda}). \tag{8.66}$$

Similairement que pour la méthode de Hartree, la minimisation sous les contraintes $\langle u_\kappa | u_\kappa \rangle = 1$ donne les *équations de Hartree-Fock* :

$$\boxed{\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{\lambda} V_{d,\lambda}(\vec{x}) \right) u_\kappa(\vec{x}) - \sum_{\lambda} \int d^3y \mathcal{V}_{\text{ex},\kappa\lambda}(\vec{x}, \vec{y}) u_\kappa(\vec{y}) = \epsilon_\kappa u_\kappa(\vec{x})} \tag{8.67}$$

où le *potentiel direct* $V_{d,\lambda}$ et la *densité de potentiel d'échange* $\mathcal{V}_{\text{ex},\kappa\lambda}$ sont définis par

$$V_{d,\lambda}(\vec{x}) = \int d^3y \frac{|u_\lambda(\vec{y})|^2}{|\vec{x} - \vec{y}|}, \quad \mathcal{V}_{\text{ex},\kappa\lambda}(\vec{x}, \vec{y}) = \delta_{m_s^\kappa m_s^\lambda} \frac{u_\lambda(\vec{x}) u_\lambda^*(\vec{y})}{|\vec{x} - \vec{y}|}. \tag{8.68}$$

Comme les équations de Hartree, elles peuvent être résolues par une procédure itérative. En pratique, la présence du terme nonlocal d'échange a tendance à rendre le calcul beaucoup plus compliqué. Pourtant le résultat est une approximation de l'état quantique qui est plus proche de la réalité que le résultat de la méthode de Hartree. Les états de Hartree-Fock vérifient le principe de Pauli, par construction. En plus, deux orbitales de différentes "pseudo-énergies" ϵ_κ sont garanties d'être orthogonales, puisqu'il s'agit des vecteurs propres du même opérateur avec des valeurs propres différentes. (Pour comparaison, dans les équations de Hartree, le "pseudo-hamiltonien" qui agit sur ψ_κ dépend de κ , alors cet argument ne s'applique pas ; en fait les orbitales de Hartree ne sont pas en général orthogonales l'une à l'autre.)²

2. Pour être précis : il y a en fait une dépendance du nombre quantique m_s de κ dans $\mathcal{V}_{\text{ex},\kappa\lambda}$. Mais des orbitales de différents m_s sont déjà orthogonales, alors cela ne change pas l'argument.

L'interprétation des pseudo-valeurs propres ϵ_κ comme énergies des électrons individuels semble évidente mais n'est pas tout à fait correcte. Pourtant on peut montrer (\rightarrow exercices) que le plus grand des ϵ_κ peut servir d'estimation du *potentiel d'ionisation* de l'atome (*théorème de Koopmans*).

Dans le tableau suivant, on compare les énergies de l'état fondamental mesurées par l'expérience pour certains atomes avec les valeurs que l'on obtient par la méthode de Hartree-Fock (toujours en unités atomiques) :

	E_{HF}	E_{exp}	erreur
He	-2.86	-2.90	1%
Be	-14.57	-14.67	0.7%
Ne	-128.55	-129.05	0.4%

En conclusion, la méthode de Hartree-Fock peut donner des très bonnes approximations des énergies des états fondamentaux. En plus, elle peut servir comme point de départ pour la théorie des perturbations, si on souhaite d'inclure des corrections dues aux effets de corrélation ou bien aux effets relativistes.

8.4 Molécules

Une molécule est un état lié entre plusieurs atomes, où entre plusieurs noyaux qui se partagent les électrons. La physique moléculaire est à l'interface entre la chimie et la physique ; on n'y entrera pas en profondeur, mais on va toutefois mentionner quelques notions utiles pour, notamment, l'étude des molécules diatomiques. Dans cette section on va restaurer les facteurs explicites de \hbar et m_e , vu que m_e n'est plus la seule échelle de masse d'intérêt.

Approximation de Born-Oppenheimer

Vu que la masse typique d'un noyau M_N est beaucoup plus grand que celle d'un électron m_e , on peut *séparer* le mouvement des noyaux de la dynamique des électrons : ces derniers s'adapteront instantanément à tout changement de la configuration des noyaux. Pour la dynamique électronique, on regardera les positions des noyaux comme fixes ; et pour la dynamique des noyaux, seulement les effets électroniques moyennés sont incorporés (*approximation de Born-Oppenheimer*).

Quant au mouvement des noyaux, on peut distinguer trois catégories de degrés de liberté :

- les *translations* du centre de masse de la molécule, sans intérêt si on sépare le mouvement libre de la molécule entière des degrés de liberté internes
- les *rotations* autour du centre de masse
- et les *vibrations* des noyaux autour de leurs positions d'équilibre.

Grace encore à la hiérarchie des masses $m_e \ll M_N$, qui est de l'ordre $m_e/M_N \sim 10^{-3} - 10^{-5}$, on trouve aussi une séparation hiérarchique des énergies associés. Si E_{el} est l'échelle typique des niveaux d'énergie électroniques (typiquement de l'ordre de quelques eV, avec les transitions entre les niveaux correspondant aux photons du spectre visible et ses alentours), alors on a pour les énergies des modes vibratoires E_{vib}

$$E_{\text{vib}} \sim \sqrt{\frac{m_e}{m_N}} E_{\text{el}} \sim 0.1 \text{ eV} \quad (8.69)$$

et pour celles des modes rotatoires E_{rot}

$$E_{\text{rot}} \sim \frac{m_e}{m_N} E_{\text{el}} \sim \text{meV}. \quad (8.70)$$

Les transitions correspondantes sont alors dans le domaine de l'infrarouge, voire de l'infrarouge lointain ou des microondes. Le spectre d'énergies d'une molécule est principalement déterminé par sa structure électronique, secondairement par les modes de vibration, et enfin les modes de rotation y contribuent des corrections même plus petites.

Vibrations et rotations d'une molécule diatomique

On regardera une molécule composée de deux noyaux de masses M_A et M_B et d'un ou plusieurs électrons. Si on suppose que le moment cinétique total des électrons est zéro, alors le potentiel effectif vu par les noyaux ne dépendra que de la distance R entre eux. On peut donc transformer le problème à deux corps pour le mouvement des noyaux dans un problème à un corps dans un potentiel central. Avec les coordonnées relatives (R, θ, ϕ) la fonction d'onde pourra s'écrire

$$\Phi(R, \theta, \phi) = \frac{U(R)}{R} Y_{\mathcal{J}}^{\mathcal{M}_{\mathcal{J}}}(\theta, \phi) \quad (8.71)$$

où $Y_{\mathcal{J}}^{\mathcal{M}_{\mathcal{J}}}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques et $U(R)$ est la fonction d'onde radiale réduite (voir éq. (6.13) dans la discussion du potentiel central). Elle vérifie l'équation radiale de Schrödinger

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\mathcal{J}(\mathcal{J}+1)}{R^2} \right) + V_{\text{eff}}(R) \right) U(R) = E U(R) \quad (8.72)$$

avec la masse réduite

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}. \quad (8.73)$$

La forme précise du potentiel effectif $V_{\text{eff}}(R)$ dépendra de la configuration électronique. Qualitativement, elle est esquissée dans fig. 8.4 : aux petites distances, la répulsion coulombienne entre les noyaux positivement chargés va dominer l'énergie ; pour $R \rightarrow \infty$ la molécule dissociera ; et aux distance intermédiaires, il y a un équilibre stable correspondant à un ou plusieurs états liés.

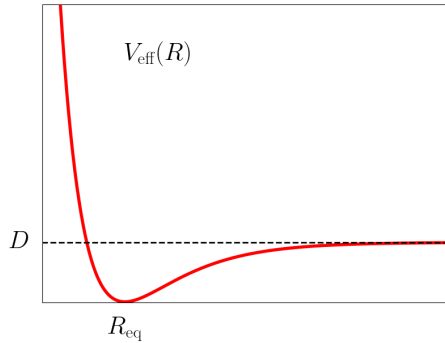


FIGURE 8.4 – Tracé de la forme du potentiel effectif des noyaux pour une molécule diatomique. D est (à l'énergie du point zéro près) l'énergie de dissociation et R_{eq} la distance d'équilibre.

Afin de prédire les niveaux d'énergie des modes vibratoires, on peut approximer le potentiel effectif proche de son minimum par un oscillateur harmonique, ou on peut utiliser un modèle empirique qui reproduit mieux la forme de fig. 8.4. Un tel modèle est donné par le *potentiel de Morse*,

$$V_{\text{eff}}(R) = D \left(1 - e^{-a(R-R_{\text{eq}})} \right)^2. \quad (8.74)$$

Ici a paramètre la largeur (inverse) du potentiel. Les fonctions propres du potentiel de Morse sont en fait calculables analytiquement en fonction des exponentielles et des polynômes de Laguerre généralisés (mais on ne détaillera pas le calcul ici). Les niveaux d'énergie sont

$$E_n = \hbar\omega \left(\left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{\hbar\omega}{4D} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right) \quad n \in \mathbb{N}, E_n \lesssim D \quad (8.75)$$

où on a défini ω par

$$\omega^2 = \frac{2Da^2}{\mu}. \quad (8.76)$$

On reconnaît le spectre d'un oscillateur harmonique avec une correction anharmonique $\sim \frac{\hbar\omega}{4D}$, ce qui reproduit bien les anharmonicités du spectre vibratoire observées par l'expérience.

Pour modéliser le spectre rotatoire, on prend $R = R_{\text{eq}}$ et alors on regarde les rotations d'un corps rigide ou "haltère" de deux points matériels à une distance fixe R_{eq} . Le moment d'inertie classique est

$$I = \mu R_{\text{eq}}^2 \quad (8.77)$$

et donc les énergies associés aux rotations sont

$$E_{\text{rot}} = \frac{\langle \vec{\mathbf{J}}^2 \rangle}{2I} = \frac{\hbar^2 \mathcal{J}(\mathcal{J} + 1)}{2\mu R_{\text{eq}}^2}, \quad \mathcal{J} = 0, 1, 2, \dots \quad (8.78)$$

(modèle du *rotateur rigide*), cf. l'équation de Schrödinger éq. (8.72).

Un modèle plus complet prendrait en compte les couplages entre les modes rotationnels, vibrationnels et électroniques.

Pour résoudre la dynamique électronique, étant donné les positions des noyaux, on peut enfin se servir des méthodes numériques basées, par exemple, sur la méthode de Hartree-Fock et ses généralisations. En particulier, si on modélise la fonction d'onde à N électrons comme un produit antisymétrisé d'orbitales à un électron (dans le potentiel de plusieurs noyaux), cela mène à la *théorie de l'orbitale moléculaire*.