

ATOME A PLUSIEURS ELECTRONS

I - INTRODUCTION

La description de l'atome à un seul électron est rendue possible grâce à une résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger relative à ce système. La séparation des variables (en particulier en coordonnées sphériques) permet d'accéder sans difficultés au calcul des niveaux d'énergie des orbitales atomiques ainsi qu'à leurs expressions analytiques.

Mais le problème est différent lorsqu'il s'agit des systèmes atomiques à plus d'un électron. Nous allons essayer dans l'étude de ces systèmes de voir quelles sont les méthodes rigoureuses ou approchées qui nous permettront d'accéder aux mêmes informations recherchées ?

Pour un atome pluriélectronique, l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_i \hat{T}_i + \hat{V}$$

avec :

$$\hat{T}_i = \frac{h^2}{8m\pi^2} \Delta_i$$

qui représente l'énergie cinétique d'un électron i .

$$\hat{V} = \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$$

Ce terme représente l'énergie potentielle globale, qu'on peut décomposer en :

- **Interaction électrons -noyau**

$$\rightarrow \hat{V}_{Ne} = -\sum_i \frac{ze^2}{r_i}$$

C'est un terme attractif relatif à toutes les interactions entre tous les électrons et le noyau de l'atome (r_i est la distance entre l'électron i et le noyau).

$$\rightarrow \hat{V}_{ee} = \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$$

C'est un terme répulsif relatif aux interactions entre tous les électrons de l'atome.

Les termes, relatifs à l'énergie cinétique et à l'interaction électrons-noyau, sont de nature monoélectronique alors le dernier terme relatif à l'interaction entre électrons est un terme bielectronique, r_{ij} est la distance entre les électrons i et j .

Dans toute description quanto-mécanique la clé du problème réside dans la résolution nécessaire et indispensable de l'équation de Schrödinger, qui comme nous l'avons vu s'écrit :

$$\hat{H}\psi(1,2,3,\dots,n) = E\psi(1,2,3,\dots,n)$$

La fonction d'onde totale du système est fonction de toutes les coordonnées spatiales des particules qu'elle décrit en l'occurrence ici les électrons. Ces coordonnées sont représentées par les numéros des électrons $1, 2, \dots, n$.

Compte tenu de ce qui précède l'équation ci-dessus s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \sum_i \Delta_i \psi - \sum_i \frac{Ze}{r_i} \psi + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \psi = E\psi$$

Dans toute notre description nous avons omis le coefficient $4\pi \epsilon_0$ à côté de r_i et r_{ij} pour des raisons d'unités, il est égale à l'unité lorsqu'il s'agit des unités atomiques.

Dans l'équation ci-dessus, le laplacien Δ_i dépend des coordonnées de la particule i , alors que la distance r_{ij} dépend à la fois des coordonnées de l'électron i et de l'électron j et de ce fait, il est difficile, voire impossible, de procéder à une séparation de variables comme c'était le cas pour les systèmes à un seul électron. L'hamiltonien du système s'écrit alors :

$$H_T = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_i - \frac{Ze}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$= \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i>} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Ce qui fait apparaître une contribution monoélectronique et une contribution biélectronique. La présence du terme de répulsion entre les électrons rend impossible d'envisager la résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger. De même que l'expression de la fonction d'onde totale ne peut se construire que sur la base d'un produit des fonctions monoélectroniques relatives à chaque électron.

Pour contourner la difficulté de la résolution rigoureuse, on fait appel à un certain nombre de modèles et aux méthodes d'approximations présentées précédemment. Comme l'hamiltonien est constitué de deux composantes monoélectronique et bioelectronique, l'énergie totale sera donc la somme des valeurs moyennes de chacune de ces deux contributions.

Rappelons que \hat{h}_i représente l'état du mouvement de l'électron i dans le champ du noyau \underline{n} .

On peut procéder au calcul de chaque partie comme suit :

- Terme monoélectronique

$$\langle \hat{h}_i \rangle = \left\langle -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right\rangle$$

- Terme biélectronique

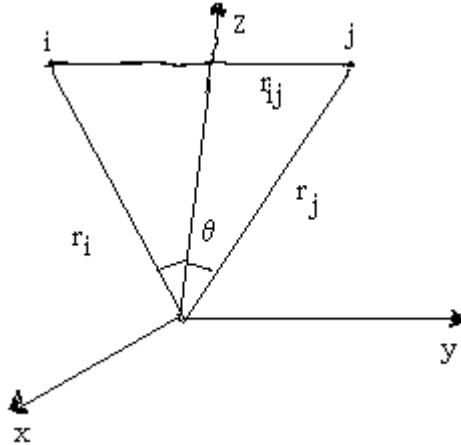
$$\sum_{i>} \sum_j \left\langle \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle$$

avec : $r_{ij} = (r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j \cos \theta)^{\frac{1}{2}}$

$\frac{1}{r_{ij}}$ peut être développé en série de Maclaurin en fonction de $\frac{r_i}{r_j}$ dans le cas où $r_i < r_j$ comme suit :

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{r_j} \left[1 + \frac{r_i}{r_j} \cos \theta + \frac{1}{2} \left(\frac{r_i}{r_j} \right)^2 (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{1}{2} \left(\frac{r_i}{r_j} \right)^3 (5 \cos^2 \theta - 3 \cos \theta) + \dots \right]$$

Les indices sont inverses dans le cas où $r_i > r_j$



Le terme en $\frac{1}{r_{ij}}$ ne possède pas les propriétés d'un potentiel central. Le calcul de ce terme peut être aussi envisagé de manière approchée.

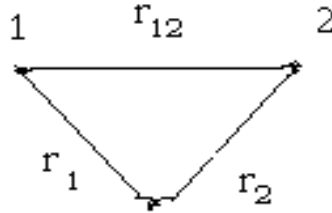
Cette étude vise à présenter les différents modèles permettant une bonne approche de la description des systèmes à plus d'un électron. Nous allons analyser graduellement les différentes méthodes en commençant par les plus simples, et en finissant par celles qui n'admettent pas d'approximations. Les résultats obtenus par chaque méthode seront comparés à l'expérience.

II - MODELE A PARTICULES INDÉPENDANTES

Ce modèle constitue la première tentative de résolution de l'équation de Schrödinger relative à un système pluriélectronique. Comme son nom l'indique c'est un modèle qui considère les particules décrites indépendantes les unes des autres. Ceci consiste à ne pas tenir compte des interactions entre ces particules, en d'autres termes à négliger le terme $\frac{e^2}{r_{ij}}$: C'est l'approximation hydrogénoïde ou modèle à particules indépendantes.

La mise en application de ce modèle sur l'exemple de l'atome d'Helium donne :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{8m\pi^2}\Delta_1 - \frac{\hbar^2}{8m\pi^2}\Delta_2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$



Ceci peut s'écrire aussi sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}}$$

avec :

$$\left. \begin{aligned} \hat{h}_1 &= -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2}\Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1} \\ \hat{h}_2 &= -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2}\Delta_2 - \frac{Ze^2}{r_2} \end{aligned} \right\} \text{deux atomes hydrogénoïdes.}$$

Si l'on ne tient pas compte de la répulsion entre les deux électrons de l'atome, le système se réduit donc à deux atomes hydrogénoïdes indépendants l'un de l'autre.

On peut montrer que si les fonctions φ_1 et φ_2 sont fonctions propres de \hat{h}_1 et \hat{h}_2 respectivement pour les valeurs propres e_1 et e_2 , la fonction d'onde totale peut s'exprimer sous la forme : $\psi(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)$

qui est fonction propre de l'hamiltonien pour la valeur propre

$$E = e_1 + e_2$$

En effet si on a :

$$\hat{h}_1\varphi_1(1) = e_1\varphi_1(1)$$

$$\hat{h}_2\varphi_2(2) = e_2\varphi_2(2)$$

$$\begin{aligned}
\text{alors : } \hat{H}\psi(1,2) &= (\hat{h}_1 + \hat{h}_2)\varphi_1(1)\varphi_2(2) \\
&= \hat{h}_1\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \hat{h}_2\varphi_1(1)\varphi_2(2) \\
&= e_1\varphi_1(1)\varphi_2(2) + e_2\varphi_1(1)\varphi_2(2) \\
\hat{H}\varphi_1(1)\varphi_2(2) &= (e_1 + e_2)\varphi_1(1)\varphi_2(2)
\end{aligned}$$

$$\text{donc : } \hat{H}\psi(1,2) = E\psi(1,2)$$

Bien entendu, dans ce développement il est pris en compte le fait que \hat{h}_1 qui ne dépend que de la particule **1**, n'agit que sur la fonction φ_1 , alors \hat{h}_2 n'agit que sur la fonction φ_2 .

plus généralement, pour un système à n particules :

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \dots + \hat{h}_n = \sum_i \hat{h}_i \\
\psi(1,2\dots n) &= \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_n(n) = \prod_i \varphi_i(i) \\
\hat{H}\psi(1,2\dots n) &= (e_1 + e_2 + \dots + e_n) \prod_i \varphi_i(i)
\end{aligned}$$

C'est donc un modèle qui exclut totalement la contribution due à la répulsion des électrons.

Partant sur cette base, il convient de définir le modèle à particules indépendantes sur la base de la construction de la fonction d'onde totale du système. Dans ce cadre la fonction d'onde s'exprime sous la forme d'un simple produit de fonctions monoélectroniques relatives à chaque particules.

$$\psi_T(1,2\dots n) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_n(n)$$

$\varphi_i(i)$ fonction monoélectronique décrivant la particule i. La solution du problème est donc ramenée à la recherche des solutions de n équations de type hydrogénéoïdes.

En définitif le modèle à particules indépendantes consiste en premier lieu à négliger les termes de répulsion entre les électrons et ensuite à construire la fonction d'onde du système sous forme d'un simple produit de fonctions monoélectroniques.

Notons que ce procédé de construire les fonctions d'onde sera toujours maintenu même si les termes $\frac{e}{r_{ij}}$ ne sont pas négligés. Autrement dit on ne sait pas exprimer la fonction d'onde totale d'un système autrement que sous la forme d'un produit. On dit alors que toutes les méthodes quato-chimiques sont basées sur le modèle à particules indépendantes.

Ce modèle, bien qu'il soit très approché, a le mérite de fournir une première description de l'atome. C'est ainsi que le calcul des niveaux d'énergie permet de donner une configuration électronique de l'atome. Il est bien évident qu'une telle configuration tient compte du degré de dégénérescence des niveaux calculés selon le modèle hydrogénéoïde.

Le classement des niveaux orbitales sera le suivant :

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f$$

Ce degré de dégénérescence anormal et dépendant uniquement du nombre quantique n , est évidemment dû à l'absence du terme de répulsion entre les électrons.

III - PRINCIPE D'INDISCERNABILITÉ

Les particules tels que les fermions ou les électrons sont indiscernables. Si on considère un système à deux électrons décrits par une fonction $\psi(r_1, r_2)$ qui s'écrit $\psi(r_2, r_1)$ si on échange les deux particules. (r_1 et r_2 sont les coordonnées de ces deux électrons).

Comme ces deux particules sont indiscernables, leur probabilité de présence dans un domaine donné est la même quelque soit l'écriture de la fonction qui les décrit, ce qui se traduit par :

$$\psi^2(r_1, r_2) d\tau = \psi^2(r_2, r_1) d\tau$$

si on procède à l'intégration des deux membres de cette équation on a :

$$\psi(r_1, r_2) = \pm \psi(r_2, r_1)$$

Deux hypothèses sont envisagées ; la fonction pluriélectronique est :

- **soit symétrique alors :**

$$\psi(r_1, r_2) = +\psi(r_2, r_1)$$

- **soit antisymétrique :**

$$\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1)$$

Deux statistiques sont donc proposées :

- **statistique de Fermi-Dirac :**

Elle concerne les fermions (ou électrons) ou toute particule à spin demi entier. Pour ces particules, on montre que la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

$$\psi(r_1, r_2) = -\psi(r_2, r_1)$$

- **statistique de Bose-Einstein :**

Elle concerne les particules non chargées tels que les bosons (ou photons) ou toute particule à spin entier. Pour ces particules la fonction d'onde est symétrique par rapport à l'échange de deux particules.

$$\psi(r_1, r_2) = \psi(r_2, r_1).$$

Dans le cas des atomes et des molécules, puisque la description concerne des électrons, la fonction d'onde totale du système doit être toujours antisymétrisée par rapport à l'échange de deux électrons.

La fonction d'onde doit aussi tenir compte de la rotation complète de l'électron sur lui-même ce qu'on appelle communément le Spin. La condition d'antisymétrisation doit être satisfaite dans sa forme produit :

$$\psi(r, s) = \Phi(r).f(s)$$

Les variables se séparent d'elles-mêmes puisque \hat{H} ne dépend pas du spin. Rappelons que $\Phi(r)$ est la fonction d'espace ne dépendant que des coordonnées spatiales des électrons.

f(s) : est la fonction de spin (α ou β pour un électron).

Pour que $\psi(r, s)$ soit antisymétrique par rapport à l'échange possible entre électrons il faut que l'une des conditions soit satisfaite :

- $\Phi(r)$ symétrique et $f(s)$ antisymétrique

ou

- $\Phi(r)$ antisymétrique et $f(s)$ symétrique

IV - PRINCIPE DE PAULI

Le principe de PAULI découle directement du principe d'indiscernabilité. En effet, si on prend l'exemple de deux particules et compte tenu du fait que la fonction d'onde doit être antisymétrisée par rapport à l'échange de ces deux particules on a :

$$\psi(r_1, r_2, s_1, s_2) = -\psi(r_2, r_1, s_2, s_1)$$

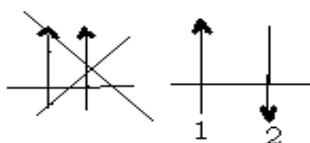
Et si on suppose que les deux particules sont localisées sur une même orbitale c'est à dire qu'elles possèdent les mêmes coordonnées d'espace alors $r_1 = r_2$. Si en plus les deux particules ont la même orientation de spin α ou β .

ce qui donne : $s_1 = s_2$

Par conséquent : $\psi(r_1, r_1, s_1, s_1) = -\psi(r_1, r_1, s_1, s_1)$

Ceci n'est possible que si la fonction ψ est nulle, or il n'en est rien puisque elle décrit le mouvement des électrons.

D'où alors l'énoncé du principe de PAULI qui s'exprime ainsi : il est impossible



que deux particules soient définies par les mêmes coordonnées d'espace et la même fonction spin. Autrement dit, deux électrons ne peuvent avoir leur quatre nombres quantiques identiques, ils doivent se différencier au moins par le spin.

Conséquence :

Il découle directement de ce principe que les fonctions d'espace peuvent être utilisées deux fois pour décrire deux particules différentes à condition de leur

associer des fonctions de spin différentes. Ce qui signifie que deux électrons peuvent avoir la même fonction d'espace (même orbitale) et des fonctions de spin différentes.

L'application de ce principe conduit à la description classique des systèmes pluriélectroniques à couches fermées (double occupation) dans le cadre du modèle à particules indépendantes.

Exemple :

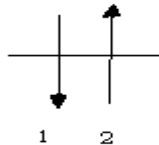
Atome d'hélium He

$$\psi(1,2) = \varphi_{1s}(1)\varphi_{1s}(2)s_1(2)s_2(1)$$



On peut avoir soit :

$$\psi(1,2) = \varphi_{1s}(1)\alpha(1)\varphi_{1s}(2)\beta(2)$$



soit :

$$\psi(1,2) = \varphi_{1s}(1)\beta(1)\varphi_{1s}(2)\alpha(2)$$

Les deux électrons 1 et 2 occupent le même niveau et sont décrits tous les deux par la même orbitale d'espace φ_{1s} .

La fonction φ_{1s} intervient donc deux fois ; une fois associée à la fonction de spin α et une autre fois associée à la fonction de spin β . C'est donc deux spin-orbitales : $\varphi_{1s}\alpha$ et $\varphi_{1s}\beta$

V - ANTISYMMÉTRISATION D'UNE FONCTION D'ONDE .

D'après le modèle à particules indépendantes, la fonction d'onde totale d'un système à plusieurs électrons peut s'écrire sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques :

$$\psi = \prod_i \varphi_i$$

ou encore :

$$\psi(1,2,\dots,n) = \prod_i \varphi_i(i)$$

D'après le principe d'indiscernabilité cette fonction doit être antisymétrisée pour tenir compte de l'échange possible de deux électrons.

Comment donc rendre cette fonction d'onde antisymétrique? Compte tenu de la fonction de spin on écrit :

$$\psi = \prod_i u_i \quad u_i = \text{spin-orbitale}$$

$$u_i = \varphi_i \cdot \omega_i \quad \varphi_i \text{ fonction d'espace}$$

$$\omega_i \text{ fonction de spin}$$

Exemple : cas de He

$$\begin{aligned} \psi &= u_1 \cdot u_2 \\ \psi(1,2) &= u_1(1) u_2(2) = \varphi_1(1) \alpha(1) \varphi_2(2) \beta(2) \\ &= \varphi_1 \cdot \varphi_2 \end{aligned}$$

Mais ce produit n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

En effet :

$$\psi(1,2) = u_1(1)u_2(2)$$

$$\psi(2,1) = u_1(2)u_2(1)$$

Par conséquent : $\psi(1,2) \neq -\psi(2,1)$

La fonction $\psi(1,2)$ ainsi exprimée n'est ni symétrique, ni antisymétrique, Ce qui suggère de l'écrire sous la forme :

$$\psi(1,2) = u_1(1)u_2(2) - u_1(2)u_2(1)$$

Cela donne alors pour $\psi(2,1)$:

$$\psi(2,1) = u_1(2)u_2(1) - u_1(1)u_2(2)$$

Par conséquent :

$$\psi(2,1) = -\psi(1,2) \quad \text{ou} \quad \psi(1,2) = -\psi(2,1)$$

Cette nouvelle expression de la fonction d'onde peut s'écrire aussi sous la forme

$$\psi(1,2) = N \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) \\ u_1(2) & u_2(2) \end{vmatrix}$$

C'est ce qu'est appelée expression monodéterminantale ou tout simplement expression sous la forme d'un déterminant de Slater.

Si on considère l'atome d'Hélium dans son état fondamental :

$$\begin{aligned} \psi(1,2) &= u_1(1)u_2(2) - u_1(2)u_2(1) \quad \text{avec} \quad \begin{matrix} u_1(1) = \varphi_{1s}(1) & \alpha(1) \\ u_1(2) = \varphi_{1s}(2) & \beta(2) \end{matrix} \\ \psi(1,2) &= \varphi_{1s}(1)\alpha(1)\varphi_{1s}(2)\beta(2) - \varphi_{1s}(2)\alpha(2)\varphi_{1s}(1)\beta(1) \end{aligned}$$

ou encore :

$$\psi(1,2) = \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(1)\alpha(1) & \varphi_{1s}(1)\beta(1) \\ \varphi_{1s}(2)\alpha(2) & \varphi_{1s}(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

On peut remarquer que dans ce cas la fonction d'espace est symétrique et la fonction de spin est antisymétrique par rapport à l'échange des deux électrons de ce système.

La généralisation de ce procédé à un système à n particules s'écrit :

$$\psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{p=1}^n (-1)^p \hat{P}\Phi$$

avec :

$$\Phi = u_1 \cdot u_2 \cdot \dots \cdot u_n$$

$$\hat{P}\Phi = \text{permutations possibles.}$$

$$(-1)^p = 1 \quad \text{pour les permutations paires}$$

$$= -1 \quad \text{pour les permutations impaires}$$

Exemple :

cas de 3 spin-orbitales

$$\Phi(1,2,3) = u_1(1)u_2(2)u_3(3) - u_1(1)u_2(3)u_3(2)$$

$$\begin{aligned}
& - u_1(2) u_2(1) u_3(3) - u_1(3) u_2(2) u_3(1) \\
& + u_1(2) u_2(3) u_3(1) + u_1(3) u_2(1) u_3(2)
\end{aligned}$$

Ce qui peut s'écrire aussi sous la forme :

$$\psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & u_3(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & u_3(2) \\ u_1(3) & u_2(3) & u_3(3) \end{vmatrix}$$

De façon plus générale

$$\psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_2(1) & \dots & u_n(1) \\ u_1(2) & u_2(2) & \dots & u_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(n) & u_2(n) & \dots & u_n(n) \end{vmatrix}$$

Dans le cas d'un système à l'état fondamental et à couches fermées où tous les niveaux sont doublement occupés, ce déterminant s'écrit :

$$\begin{aligned}
\psi(1,2,\dots,n) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\beta(1) & \dots & \varphi_n(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & & & \varphi_n(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(n)\alpha(n) & & & \varphi_n(n)\beta(n) \end{vmatrix} \\
&= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \overline{\varphi_1\varphi_1} & & & \overline{\varphi_n\varphi_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \overline{\varphi_1\varphi_1} & & & \overline{\varphi_n\varphi_n} \end{vmatrix}
\end{aligned}$$

Le déterminant de Slater se développe selon $n!$ produits tel que : $u_1(1)u_2(2)\dots u_n(n)$ et tous ceux qui s'induisent par permutation des particules par rapport aux spin-orbitales et qui sont affectés d'un signe + si la permutation est paire et d'un signe - si la permutation est impaire.

Le facteur $(n!)^{-\frac{1}{2}}$ est la constante de normalisation : On écrit souvent

$$\psi = \hat{A}\Phi = (n!)^{-\frac{1}{2}} \sum_p (-1)^p \hat{P}\Phi$$

\hat{A} est l'opérateur d'antisymétrie ou l'antisymétriseur

$$\sum_p (-1)^P \hat{P} = 1 - \sum_{ij} \hat{P}_{ij} + \sum_{ijk} \hat{P}_{ijk} - \sum_{ijkl} \hat{P}_{ijkl} + \dots$$

P_{ij} : Opérateur de permutation de deux électrons.

P_{ijk} : " " " trois "

P_{ijkl} : " " " quatre "

Toutes ces permutations s'effectuent par rapport à la diagonale principale du déterminant de Slater, c'est à dire à : $u_1(1)u_2(2)u_3 \dots u_n(n)$.

Remarque :

L'antisymétrisation d'une fonction d'onde est sans effet sur le calcul de l'énergie totale dans le cas où l'hamiltonien serait une somme d'hamiltoniens monoélectroniques de type Huckel (voir plus loin).

VI- ANALYSE DES RÉSULTATS :

Nous choisissons toujours à titre d'exemple simple l'atome d'hélium, système à deux électrons dont l'hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \\ &= \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}} \end{aligned}$$

\hat{h}_1 et \hat{h}_2 sont les hamiltoniens d'un système hydrogéoïdes constitué par chaque électron et le noyau dont les équations sont :

$$\begin{aligned} \hat{h}_1 \varphi_1 &= e_1 \varphi_1 \\ \hat{h}_2 \varphi_2 &= e_2 \varphi_2 \end{aligned}$$

Ces équations sont résolues de manière rigoureuse et e_1 et e_2 sont les valeurs propres dont les expressions sont :

$$e_1 = e_2 = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (\text{en u .a .})$$

Les deux électrons sont localisés sur le niveau 1s, donc $n = 1$

$$e_1 = e_2 = -\frac{Z^2}{2}$$

Dans le cas du modèle à particules indépendantes, l'énergie totale du système est égale à la somme des énergies monoélectroniques :

$$E_T = e_1 + e_2 = -\frac{Z^2}{2} - \frac{Z^2}{2} = -Z^2 (\text{u a})$$

$$Z = 2 \Rightarrow E_T = -4 \text{ ua}$$

avec : $\psi(1,2) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)f(s)$

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

Cette valeur calculée de l'énergie de l'atome d'hélium fait apparaître une différence de 1.1 u .a soit environ 30 eV avec la valeur expérimentale. Cette grande différence entre la théorie et l'expérience pour un atome à deux électrons indique clairement que le modèle ne présente pas une grande fiabilité pour la description de la structure de l'atome.

VII - MODELE DES CONSTANTES D'ÉCRAN

C'est un modèle électrostatique simple qui permet de décrire la configuration électronique des atomes à plusieurs électrons en restant dans le cadre d'un hamiltonien monoélectronique tout en essayant de compléter et d'améliorer le modèle à particules indépendantes, précédemment décrit.

Le principe de la méthode consiste à évaluer de façon empirique les interactions électrostatiques relatives au terme biélectronique et les introduire dans la contribution monoélectronique. Les auteurs ont imaginé, pour cela, un système compensatoire entre les termes positifs et négatifs. Cela revient à diminuer le terme d'attraction électron-noyau en l'absence du terme de répulsion électron-électron. On dit alors que l'électron ne subit pas toute la charge du noyau ou que les autres électrons font écran pour lui.

Chaque électron va être soumis à une charge de noyau $(Z - \varepsilon)$ au lieu de la charge initiale du noyau qui est Z . ε est appelée constante d'écran, elle dépend du niveau de cet électron dans le diagramme énergétique de l'atome.

Selon ce modèle, l'hamiltonien de l'atome d'Hélium par exemple devient

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8m\pi^2}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{(Z - \varepsilon)e^2}{r_1} - \frac{(Z - \varepsilon)e^2}{r_2}$$

L'énergie du système conformément au modèle à particules indépendantes est :

$$E = -(Z - \varepsilon)^2 \text{ en u. a.}$$

La constante d'écran est évaluée empiriquement à partir d'une grandeur expérimentale telle que l'énergie totale ou le potentiel d'ionisation.

Dans le cas de He : $-(Z - \varepsilon)^2 = -2.9 \Rightarrow Z - \varepsilon = 1.7$

$$\boxed{\varepsilon = 0.3} \quad \text{Pour le niveau } 1s$$

Compte tenu de ce fait, l'hamiltonien d'un système en général s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8m\pi^2} \sum_i \Delta_i - \sum_i \frac{(Z - \varepsilon)e^2}{r_i}$$

ou encore :

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8m\pi^2} \sum_i \Delta_i + \hat{V}_{eff} \quad \text{avec} \quad V_{eff} = -\sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Pour mettre en application ce modèle, l'auteur a établi un certain nombre de règles qui permettent de traiter les électrons selon leurs niveaux ou leurs groupes.

① Règle de Slater :

définition des groupes

L'application du modèle de Slater nécessite au préalable le classement des niveaux d'énergie de l'atome en groupe. Ce classement est :

$$1s, (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d).....$$

Selon ce classement les valeurs de ε sont définies comme suit :

- L'effet d'un électron sur un autre électron du même groupe est de **0,35 (0,3** pour ce qu'on appelle la couche **K**, niveau **1s**).
- L'effet d'un électron du groupe **n-1** sur un électron de type **s** ou **p** du groupe **n** est **0,85**, et **1** si l'électron est de type **d** ou **f**.
- Pour les électrons des nombres quantiques **n= 4,5,6** on remplace **n** par **n*** dans les expressions des fonctions et de \hat{V}_{eff} .

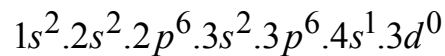
Ce modèle introduit dans son application ce qu'on appelle un croisement de niveaux.

Le remplissage des niveaux d'un atome tel que le potassium se fait normalement comme suit :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^0$$

Or selon les règles décrites ci-dessus, le calcul des niveaux d'énergie conduit à une inversion entre 4s et 3d. On obtient ainsi le niveau 4s plus stable que 3d.

La configuration électronique de l'atome devient :



Nous reviendrons sur ce classement, lorsqu'on va examiner l'ionisation de ce type d'atome.

A partir de ces règles, Slater a élaboré ce qu'on appelle le modèle de Slater décrit ci-dessous de manière succincte.

Il s'agit du modèle à particules indépendantes dans lequel on définit un pseudo-potentiel qui tend à prendre en compte de manière globale l'action du noyau et celle des autres électrons sur l'électron considéré.

Pour cet électron i, l'équation de Schrodinger s'écrit :

$$\hat{h}_i \varphi_i = e_i \varphi_i$$

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_i + \hat{V}_i$$

Le potentiel \hat{V}_i est appelé potentiel effectif dans le modèle de Slater et a pour expression.

$$\hat{V}_i = -\frac{Z^* e^2}{r_i}$$

Toujours selon le modèle de Slater cette expression peut être améliorée comme suit :

$$\hat{V}_i = -\frac{Z^* e^2}{r_i} + \frac{n^* (n^* - 1)}{2r_i^2}$$

n^* nombre quantique effectif dont la valeur est donnée dans ce tableau.

n	1	2	3	4	5
n^*	1	2	3	3.7	4

② Analyse des résultats

Pour illustrer la mise en application de ces approximations qui tentent de sauvegarder la simplicité du modèle hydrogénoïde et en même temps à apporter une qualité meilleure aux résultats, nous donnons ci-dessous quelques valeurs énergétiques des atomes simples :

Atome	E_{cal} (eV)	E_{exp} (eV)
He	- 78	- 78,6
Li	- 204	- 203
C	- 1027	- 1025
N	- 1486	- 1480

La comparaison à l'intérieur de cette famille réduite, nous amène à constater que l'accord n'est pas mauvais en valeur relative. Cependant l'énergie calculée est des fois relativement très différente de la valeur expérimentale (138 kcal pour l'azote et 46 kcal pour le carbone). Cela indique clairement que le modèle constitue une approche qui peut s'avérer utile, mais qui reste très insuffisante pour décrire correctement un atome notamment quand celui-ci est lourd.

Ce résultat découle directement des approximations utilisées et des défauts de la méthode notamment en ce qui concerne la dégénérescence. En effet le modèle raisonne sur la notion de couche électronique (Shell), par conséquent les niveaux ns et np sont considérés comme dégénérés. C'est l'une des sources des erreurs constatées au niveau des résultats.

Cependant ce modèle peut s'avérer intéressant lorsqu'il s'agit de l'expression des fonctions d'onde. Slater a étendu son modèle aux orbitales atomiques nommées dans ce cas les STO : Slater Type Orbitales.

Elles sont définies comme suit :

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R_n(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Seules les fonctions radiales sont affectées par cette modification,

L'expression ainsi définie est la suivante :

$$R(r) = N r^{n-1} e^{-Z^* \frac{r}{n^*}} \quad (a_0 = 1)$$

Exemple :

Orbitale 1s : $n^* = n = 1$

$$\varphi_{1s} = N e^{-Z^* r} \quad Y(\theta, \varphi)$$

Bien que ce type d'orbitales s'avèrent mieux adaptées pour décrire les systèmes atomiques et donc moléculaires, les bases STO souffrent de la non orthogonalité ; ainsi les fonctions de Slater de même l et de n différents ne sont pas orthogonales, c'est à dire que les fonctions de même couche sont orthogonales et celles de couche différentes ne le sont pas.

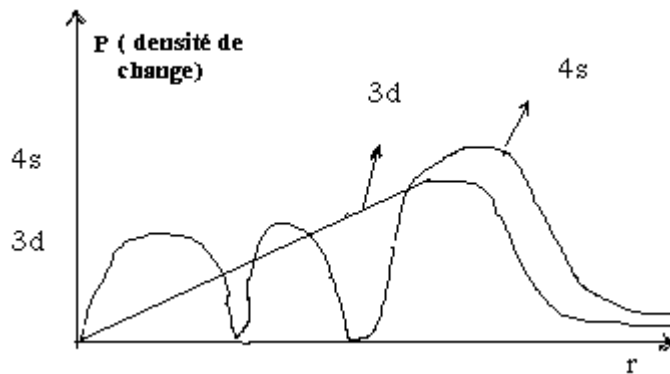
Dans le cadre de ce modèle l'énergie a pour expression :

$$E_n = - \frac{(Z - \epsilon)^2}{2n^{*2}}$$

VI - PROPRIETES ATOMIQUES

① Orbitales pénétrantes :

Selon la description orbitaire de Slater, on cherche à donner une explication quantitative au croisement des niveaux constaté entre les orbitales 4s et 3d.



On reporte dans cette figure la représentation des densités de charge des OA 4s et 3d. Cette représentation indique que la densité de charge maximale pour l'orbitale 4s se situe à une distance moyenne du noyau supérieure à celle de l'OA 3d. Comme la stabilité peut-être définie en première approximation par l'attraction du noyau de la densité de charge maximale, cela signifie que plus l'électron est proche du noyau, plus il est stable. Par conséquent en moyenne le niveau 3d est plus stable que le niveau 4s. Or l'examen de cette figure indique aussi qu'au voisinage immédiat du noyau, la probabilité de présence de l'électron localisé sur l'orbitale 3d est quasiment nulle. Alors que pour l'OA 4s elle est significative.

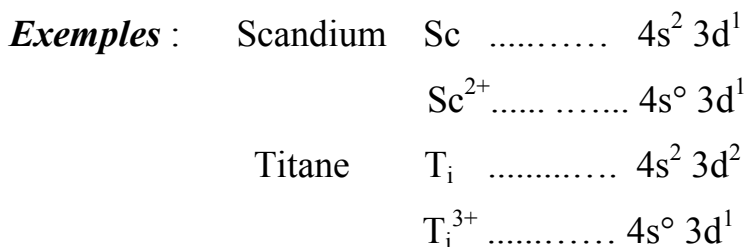
Cette distribution de charge différente de zéro près du noyau rend relativement plus stable le niveau orbitaire 4s par rapport à 3d. C'est ce qui explique le calcul obtenu dans le cadre du modèle de Slater, mais il reste à le vérifier par des méthodes plus élaborées telles que la méthode ab initio.

② Propriétés de l'atome

a) Potentiel d'ionisation

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un niveau orbitaire donné et l'envoyer à l'infini. Selon le théorème de Koopman cette énergie est égale à celle de l'orbitale concernée au signe près. Elle est donc fonction du diagramme énergétique de l'atome. Plus l'électron appartient aux niveaux profonds de l'atome, plus l'énergie sera importante. Cependant il existe des cas qui n'obéissent pas à cette règle, c'est le cas notamment de 4s et 3d. En effet lorsqu'on excite un atome avec les

niveaux 4s occupé doublement et 3d occupé partiellement, ce sont les électrons 4s qui partent les premiers.



Comment s'explique ce phénomène ?

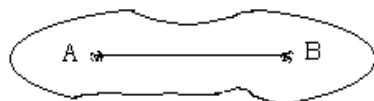
Nous avons vu dans le diagramme des orbitales pénétrantes que les électrons du niveau 4s sont en moyenne moins attachés au noyau que les électrons 3d par conséquent ils sont plus faciles à arracher. Cette interprétation reste à confirmer par un diagramme des OM calculées par des méthodes élaborées qui permettra de classer directement ces niveaux et par conséquent la prévision des énergies d'ionisation.

Il est bon de souligner aussi que ce modèle de calcul du potentiel d'ionisation reste très approché, alors que la vraie définition c'est la différence entre les énergies des états ionisé et fondamental.

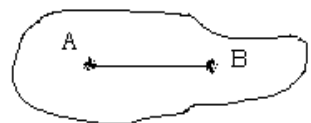
b - Électronégativité :

C'est l'aptitude que possède un atome pour déformer en sa faveur, un nuage électronique.

- cas où les atomes sont équivalents.



- cas où l'atome A est plus électronégatif que l'atome B.



L'électronégativité n'est pas une observable, elle n'est pas une constante non plus, elle est fonction du milieu environnant de l'atome. En général on parle de l'électronégativité propre, c'est à dire pour l'atome isolé.

Il existe plusieurs échelles d'électronégativité, mais la plus courante est celle de Pauling, qui relie l'électronégativité à l'énergie de liaison.

Il pose :

$$E_{AB} = \sqrt{E_{AA} + E_{BB}}$$

E_{AB} : énergie de liaison entre l'atome A et l'atome B.

E_{AA} : énergie de l'atome A

E_{BB} : énergie de l'atome B

$$\Delta_{\text{électronégativité}} = (E_{AB})_{\text{exp}} - (E_{AB})_{\text{Cal}}$$

Voici le tableau des valeurs :

H	Na	K	C	N	O	F	Ne
2.1	0.9	0.8	2.5	3	3.8	4	0

Mulliken propose quant à lui une autre méthode de calcul basée sur le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique :

$$\Delta = \frac{1}{2}(I + A)$$

Ce qui conduit grossomodo au même classement.

La notion d'électronégativité est très importante en chimie du fait que toute la réactivité chimique est fondée sur la polarité des liaisons chimiques.

Exemple :

$C-H$
2.5 2.1 Cette liaison n'est pas polaire.

$N-H$ }
3 2,1 }
 $O-H$ }
3.8 2.1 } liaisons très polaires.

VII - MÉTHODE DE HARTREE - FOCK

Après avoir examiné les différents modèles se basant sur l'approche monoélectronique de l'hamiltonien d'un système pluriélectronique, et en vue des résultats pas très satisfaisants, nous abordons une nouvelle approche de cette description ; basée sur le formalisme Hartree-Fock.

La méthode de Hartree-Fock ou champ auto-cohérent, reste une approche monodéterminantale, c'est à dire que la fonction d'onde du système est exprimée sous la forme d'un produit antisymétrisé des fonctions monoélectroniques. La différence par rapport à ce qui précède, en plus de l'antisymétrisation de la fonction d'onde, est que l'hamiltonien du système comprend les deux parties monoélectronique et biélectronique.

Pour éviter d'alourdir la présentation et compte tenu du niveau où nous nous situons, nous allons développer les calculs sur la base d'un exemple simple qui est celui de l'atome d'Hélium.

Pour ce système :

$$\begin{aligned}\psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \bar{\varphi}_1(1) \\ \varphi_1(2) & \bar{\varphi}_1(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_1(1)\varphi_1(2)[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_1 - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{8m\pi^2} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \\ &= \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}}\end{aligned}$$

Si E est l'énergie totale de ce système, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

et si on considère uniquement la partie espace on a alors :

$$\psi = \varphi_1 \cdot \varphi_2$$

et

$$\hat{H}\varphi_1\varphi_2 = \left(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_1\varphi_2 = E\varphi_1\varphi_2$$

\hat{h}_1 : hamiltonien monoélectronique relatif à l'électron 1, n'agit que sur la fonction φ_1

\hat{h}_2 : n'agit que sur φ_2 ; φ_1 et φ_2 décrivant les électrons 1 et 2 du système.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \hat{H}\varphi_1\varphi_2 &= \left(\hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}} \right) \varphi_1\varphi_2 \\ &= \hat{h}_1\varphi_1\varphi_2 + \hat{h}_2\varphi_1\varphi_2 + \frac{e^2}{r_{12}}\varphi_1\varphi_2 \end{aligned}$$

Pour résoudre cette équation, on multiplie à gauche, par exemple, par φ_2^* et on intègre par rapport aux coordonnées de la particule 2, ce qui donne :

$$\int \varphi_2^* \hat{h}_1 \varphi_1 \varphi_2 d\tau_2 + \int \varphi_2^* \hat{h}_2 \varphi_1 \varphi_2 d\tau_2 + \int \varphi_2^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1 \varphi_2 d\tau_2 = \int \varphi_2^* E \varphi_1 \varphi_2 d\tau_2$$

Compte tenu de ce qui précède on écrit :

$$\begin{aligned} &\hat{h}_1 \varphi_1 \int \varphi_2^* \varphi_2 d\tau_2 + \varphi_1 \int \varphi_2^* \hat{h}_2 \varphi_2 d\tau_2 \\ &+ \varphi_1 \int \varphi_2^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_2 d\tau_2 = E \varphi_1 \int \varphi_2^* \varphi_2 d\tau_2 \end{aligned}$$

On pose :

$$A = \int \varphi_2^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_2 d\tau_2$$

L'équation ci-dessus devient :

$$\hat{h}_1 \varphi_1 + A \varphi_1 = \left[E - \int \varphi_2^* \hat{h}_2 \varphi_2 d\tau_2 \right] \varphi_1$$

L'intégrale A représente la valeur moyenne du potentiel créé par la particule 2 sur la particule 1.

On pose :

$$\hat{F}_1 = \hat{h}_1 + A = \hat{h}_1 + \int \varphi_2^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_2 d\tau_2$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\hat{F}_1 \varphi_1 = \varepsilon_1 \varphi_1 \quad (1)$$

Cette équation est analogue à une équation aux valeurs propres.

Si on refait les mêmes calculs que ci-dessus, en remplaçant φ_2^* et φ_1^* , en intégrant par rapport aux coordonnées de l'électron 1, on obtient une équation similaire à (1) qui s'écrit :

$$\hat{F}_2 \varphi_2 = \varepsilon_2 \varphi_2 \quad (2)$$

La résolution de ces deux équations dont le principe sera exposé plus bas, conduit aux valeurs propres ε_i et aux fonctions propres φ_i .

Ces équations conduisent aussi à l'expression de l'énergie totale. En effet, si on multiplie par exemple l'équation (1) par φ_1^* et on intègre par rapport aux coordonnées de l'électron (1) on obtient :

$$\begin{aligned} \hat{F}_1 \varphi_1 = \varepsilon_1 \varphi_1 &\Rightarrow \int \varphi_2^* \hat{F}_1 \varphi_1 d\tau_1 = \varepsilon_1 \int \varphi_2^* \varphi_1 d\tau_1 \\ \int \varphi_1^* \hat{F}_1 \varphi_1 d\tau_1 &= \int \varphi_1^* \hat{h}_1 \varphi_1 d\tau_1 + \iint \varphi_1^* \varphi_2^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1 \varphi_2 d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \varphi_1^* \left[E - \int \varphi_2^* \hat{h}_2 \varphi_2 d\tau_2 \right] \varphi_1 d\tau_1 \end{aligned}$$

Ce qui donne :

$$\begin{aligned} \int \varphi_1^* \hat{h}_1 \varphi_1 d\tau + \iint \varphi_1^* \varphi_2^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1 \varphi_2 d\tau_1 d\tau_2 \\ = E - \int \varphi_2^* \hat{h}_2 \varphi_2 d\tau_2 \end{aligned}$$

ce qui conduit à l'expression de l'énergie totale suivante :

$$E = e_1 + e_2 + \int \varphi_1^* \varphi_2^* \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_1 \varphi_2 d\tau_1 d\tau_2$$

avec :

$e_1 = \langle \varphi_1 | \hat{h}_1 | \varphi_1 \rangle$ énergie monoélectronique relative à l'électron 1

$e_2 = \langle \varphi_2 | \hat{h}_2 | \varphi_2 \rangle$ énergie monoélectronique relative à l'électron 2.

$$\langle \varphi_1 \varphi_2 | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_1 \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1(1) \varphi_2(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_1(1) \varphi_2(2) \rangle$$

est une intégrale biélectronique, appelée intégrale de coulomb qui provient de la prise en compte du terme $\frac{e^2}{r_{12}}$. C'est cette intégrale qui fait la différence entre l'énergie calculée par la méthode Hartree-Fock par rapport à celle calculée par les modèles précédents. Il est à souligner que la fonction d'onde totale $\psi(1,2)$ n'étant pas antisymétrisée par rapport à l'échange de deux électrons dans sa partie espace, il en résulte qu'on ne voit pas apparaître ici le terme de l'intégrale d'échange, mais qui existe dans la formulation générale.

Donc le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$\begin{cases} \hat{F}_1 \varphi_1 = \varepsilon_1 \varphi_1 \\ \hat{F}_2 \varphi_2 = \varepsilon_2 \varphi_2 \end{cases}$$

Les expressions obtenues de \hat{F}_1 et \hat{F}_2 pour ce cas particulier ne sont pas les formulations générales de l'opérateur de Fock car il n'y figure pas l'opérateur responsable de l'échange d'électrons. Mais cette description constitue une bonne approche pédagogique pour décrire la méthode de Hartree-Fock, sans avoir à faire appel aux multiplicateurs de Lagrange.

On peut remarquer dans ce formalisme, que les opérateurs dépendent des fonctions ce qui suppose que pour résoudre les équations ci-dessus, il faut connaître au préalable ces fonctions. C'est la raison pour laquelle on adopte un procédé itératif dit "autocoherent" ou méthode de champ autocoherent.

Principe de la méthode :

Pour pouvoir démarrer le procédé de la résolution des équations Hartree-Fock, on part d'un jeu de fonctions $\varphi_1^0 \varphi_2^0$ qui peuvent à priori être de types hydrogénoïdes, ce qui permet de construire les opérateurs \hat{F}_1 et \hat{F}_2 .

$$\left. \begin{matrix} \varphi_1^0 \\ \varphi_2^0 \end{matrix} \right\} \text{ construction de } \Rightarrow \begin{cases} \hat{F}_1^1 \\ \hat{F}_2^1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \hat{F}_1^1 \varphi_1 = \varepsilon_1 \varphi_1 \\ \hat{F}_2^1 \varphi_2 = \varepsilon_1 \varphi_2 \end{cases}$$

La résolution de ce système nous conduit aux valeurs propres ε_1^1 et ε_2^1 et aux fonctions propres notées φ_1^1 et φ_2^1 qui sont différentes de φ_1^0 et φ_2^0 . Il est clair que ces deux dernières fonctions sont meilleures que φ_1^0 et φ_2^0 ce qui nous amène à les injecter à nouveau dans la nouvelle construction de \hat{F}_1^2 et \hat{F}_2^2 .

$$\varphi_1^1 \text{ et } \varphi_2^1 \Rightarrow \hat{F}_1^2 \text{ et } \hat{F}_2^2 \Rightarrow \begin{cases} \hat{F}_1^2 \varphi_1 = \varepsilon_1 \varphi_1 \\ \hat{F}_2^2 \varphi_1 = \varepsilon_2 \varphi_2 \end{cases}$$

La résolution de ce nouveau système donne ε_1^2 et ε_2^2 de même que φ_1^2 et φ_2^2 qui à leur tour sont mieux adaptées à la description du système que les précédentes.

C'est donc un système itératif qui continue de tourner jusqu'à la convergence. Le test de convergence est basé sur les valeurs propres et les vecteurs propres. On considère que la convergence est atteinte lorsqu'on a :

$$\varepsilon_1^{n+1} \simeq \varepsilon_1^n \text{ et } \varepsilon_2^{n+1} \simeq \varepsilon_2^n$$

Mais de manière pratique c'est la condition sur l'énergie totale :

$$E_0^{n+1} \simeq E_0^n \Rightarrow \Delta E = E_0^{n+1} - E_0^n = 10^{-5} \text{ qui doit être satisfaite}$$

La résolution des équations de Hartree-Fock se fait à l'aide de la méthode de variation, dont le résultat montre qu'elle conduit à un meilleur jeu d'orbitales moléculaires.

La résolution par le procédé Hartree-Fock de l'équation de Schrödinger relative à l'atome d'Helium donne le résultat suivant :

$$E_{\text{exp}} = -78,6 \text{ eV}$$

$$E_{\text{cal}} = -77,5 \text{ eV}$$

$$\Delta E = 1,1 \text{ eV}$$

Nous constatons que, bien que cette différence entre les valeurs calculée et expérimentale soit nettement meilleure que celle obtenue précédemment, néanmoins elle reste encore importante en valeur absolue puisque elle correspond à 26 kcal/mole, dans le cas d'un atome petit.

Il faut alors chercher les sources de cette erreur et à quoi est due la différence entre la théorie et l'expérience pour un atome de cette taille? Ceci ne pourrait prévenir que de la représentation de la fonction d'onde qui est exprimée sous la forme monodéterminante ce qui consiste à placer les deux électrons dans une même case quantique ou ce qu'on appelle le principe de double occupation.

On sait qu'en raison de la force de coulomb en $\frac{e^2}{r_{12}}$, les deux électrons ont très peu de chance de se retrouver ensemble simultanément dans un petit élément de volume. Il en résulte certainement une petite répulsion qui n'a pas été prise en compte. Cette énergie de répulsion supplémentaire, de 1,1 eV dans le cas de He, est appelée énergie de corrélation.

On appelle ainsi énergie de corrélation la différence entre l'énergie réelle et celle calculée : 1,1 eV pour He, 2,4 eV pour Li etc.....

L'origine de ce défaut réside dans l'expression de la fonction d'onde ; car on ne sait pas décrire la fonction d'état d'un système, autrement que par un produit de fonctions monoélectroniques. Pour remédier à ce défaut, il est nécessaire d'introduire dans la fonction d'onde la distance r_{ij} entre les électrons et exprimer la fonction d'onde sous la forme : $\psi(1,2) = \varphi_1(1) \varphi_2(2) g(r_{12})$

Malheureusement l'expression de g n'est pas facile à déterminer et il faut chercher à évaluer l'énergie de corrélation par d'autres moyens.

Le procédé couramment utilisé s'appelle une Interaction de Configuration (IC) qui consiste à tolérer le déplacement d'un électron sur d'autres niveaux et la

possibilité qu'il soit décrit par un autre spin-orbitale. C'est une manière de diminuer l'effet de la répulsion entre les électrons.

On peut alors avoir plusieurs configurations représentées par des déterminants de Slater dont la combinaison linéaire constitue la description de ce système.

Exemple :

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s} & \bar{\varphi}_{1s} \\ \varphi_{1s} & \bar{\varphi}_{1s} \end{vmatrix} \quad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s} & \bar{\varphi}_{2s} \\ \varphi_{1s} & \bar{\varphi}_{2s} \end{vmatrix}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s} & \bar{\varphi}_{1s'} \\ \varphi_{1s} & \bar{\varphi}_{1s'} \end{vmatrix} \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1s} & \bar{\varphi}_{2p} \\ \varphi_{1s} & \bar{\varphi}_{2p} \end{vmatrix}$$

etc.....

Ces différentes expressions traduisent la possibilité que l'un des électrons du système peut se déplacer et aller occuper d'autres niveaux. Bien évidemment la configuration ψ_0 reste la plus importante avec un poids de l'ordre de 90% et plus, mais le reste des autres configurations apporte cette souplesse nécessaire pour corriger l'erreur observée, imposée par la limitation à la description monodéterminantale.

On obtient ainsi une base de configurations, qui plus elle est élargie, plus le résultat est meilleur. Nous avons donc à traiter une base de configurations.

Nous donnons ci-dessous un tableau de résultats obtenus sur la base d'une interaction de configurations effectuée pour le même atome et qui est étendue jusqu'à 35 déterminants. Le constat est très évident, plus la base est étendue, plus le résultat est de meilleure qualité. Signalons qu'actuellement les moyens technologiques permettent d'effectuer des IC à plusieurs milliers voire plusieurs millions de déterminants.

Tableau des résultats :

Méthode	- E(ua)	-E(ev)	$\Delta E(ev)$
Exp	2.9033	78.6	
Perturbation		74,8	3,8
Variation Hartree-Fock		77.5	1.1
IC (1s , 1s')		77.8	0.8
IC 4 dets		78.4	0.2
IC 35 dets		78,587	0.013

En conclusion, on sait maintenant traiter avec le maximum de précision un système atomique ou moléculaire (à plusieurs électrons). Il suffit d'y mettre les moyens qui augmentent de manière exponentielle avec la grosseur du système.

LES TERMES SPECTRAUX

Nous savons maintenant comment décrire la configuration électronique d'un atome, il est utile de donner un aperçu sur la spectroscopie atomique. L'étude du spectre d'un atome permet de fournir une illustration des différents échanges électroniques entre les niveaux énergétiques de l'atome, suite à une excitation de celui-ci. Les niveaux d'énergie de l'atome, appelés aussi états spectroscopiques sont liés à la configuration électronique de l'atome. Chaque niveau d'énergie est représenté par ce qu'on appelle un terme atomique ou terme spectral.

Le spectre de l'atome est constitué par l'ensemble des raies spectrales, c'est à dire des transitions qui ont lieu entre les différents niveaux énergétiques. La fréquence de chaque raie (radiation émise) est définie par la relation de Bohr :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Afin de pouvoir prévoir l'ensemble des raies qui peuvent être observées et qui constituent le spectre atomique, il est nécessaire de déterminer et de caractériser l'ensemble des états énergétiques qui correspondent à la configuration de l'atome à étudier.

I - DESCRIPTION DES NIVEAUX D'ÉNERGIE DE L'ATOME :

A défaut d'une détermination précise des niveaux énergétiques par une étude quantique de ce système, néanmoins une approche géométrique de l'atome peut fournir une description qualitative de ces niveaux et par conséquent permettre d'accéder à toutes les informations concernant la possibilité de transitions électroniques entre les niveaux, sans pour autant donner les énergies précises de ces niveaux. C'est ce qu'on appelle le modèle vectoriel de l'atome.

Ce modèle est basé sur les notions physiques du moment cinétique orbital et du moment cinétique de spin et la possibilité d'interaction entre ces deux vecteurs. En effet au niveau de l'électron, chaque électron de l'atome est représenté par un moment cinétique orbital \vec{l}_i et un moment cinétique de spin \vec{s}_i . L'atome est donc caractérisé par les grandeurs suivantes :

\vec{L} : Moment cinétique orbital total.

$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$: dont le module est donné par la relation

$$|\vec{L}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{L(L+1)}$$

M_L : projection de \vec{L} sur une direction privilégiée en l'occurrence l'axe oz.

$M_L = \sum_i m_{li}$ m_{li} : nombre quantique magnétique relatif à chaque électron.

avec : $-L \leq M_L \leq L$

\vec{S} : Moment cinétique de spin.

Il lui est associé un nombre quantique dont le module est :

$$|\vec{S}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{S(S+1)}$$

S nombre quantique positif ou nul.

Pour chaque électron $|\vec{s}_i| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{s_i(s_i+1)}$ avec $s_i = \frac{1}{2}$ pour l'électron.

M_S : projection de \vec{S} sur la direction oz.

$$M_S = \sum_i m_{si} \text{ avec } m_{si} = \pm \frac{1}{2}$$

$$-S \leq M_S \leq S$$

Pour la détermination des termes spectraux nous commencerons par le cas le plus simple où on ne tient pas compte des interactions entre les grandeurs

vectérielles caractérisant les électrons, en l'occurrence les moments cinétiques orbital et de spin.

☆ Etude sans interaction entre \vec{L} et \vec{S} .

Nous avons vu que l'atome est caractérisé par son moment cinétique orbital \vec{L} et son moment de spin \vec{S} auxquels sont associés quatre nombres quantiques L, M_L, S et M_S . L et M_L sont liés aux valeurs propres de \hat{L}^2 et \hat{L}_z alors que S et M_S interviennent dans les valeurs propres de S^2 et S_z .

On définit un état atomique comme étant représenté par une lettre majuscule notée : ^{2S+1}X

X sera une des lettres : **S P D F** etc

selon que : **L = 0, 1, 2, 3** etc

2S + 1 : représente la multiplicité de spin de l'état.

2S + 1 = 1 état singulet

= 2 " doublet

= 3 " triplet

= 4 " quadriplet etc ...

Rappelons que la notion de multiplicité de spin est liée à la dégénérescence de l'état, c'est à dire au nombre de fonctions d'onde qui correspondent à la même énergie. Cela correspond aussi au nombre de valeurs de M_S de telle sorte qu'à chaque fonction propre de \hat{S}_z il correspond une valeur propre qui est M_S .

$$M_S = S, S-1, S-2, \dots, -S+1, -S \quad 2S+1 \text{ Valeurs}$$

$$M_L = L, L-1, \dots, -L+1, -L \quad 2L+1 \text{ Valeurs}$$

Exemple :

$$- \left\{ \begin{array}{l} L=1 \dots \\ S=1 \Rightarrow 2S+1=3 \end{array} \right. \quad \text{état} \quad 3P$$

$$- \left\{ \begin{array}{l} L=2 \Rightarrow D \\ S=\frac{3}{2} \Rightarrow 2S+1=4 \end{array} \right. \quad 4D$$

La dégénérescence totale du niveau est donnée par la relation :

$$(2S + 1)(2L + 1).$$

$${}^3P : (2S + 1)(2L + 1) = 9$$

$${}^4D : (2S + 1)(2L + 1) = 20$$

② Interaction entre \vec{L} et \vec{S}

Nous savons qu'il existe toujours une interaction entre ces deux grandeurs vectorielles et qu'il est nécessaire de la prendre en considération. Dans ce cas on introduit une nouvelle grandeur vectorielle \vec{J} appelée moment cinétique interne, auquel il correspond :

J : nombre quantique interne

M_J : projection sur la direction Oz

$$J \leq M_J \leq j$$

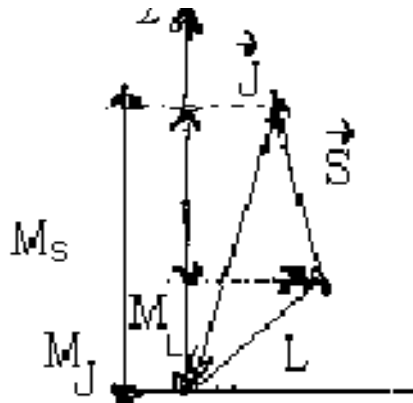
La détermination de \vec{J} se fait par l'une ou l'autre des deux méthodes suivantes.

a) - On détermine d'abord les vecteurs \vec{L} et \vec{S} pour chaque atome.

Ensuite, on fait la somme géométrique.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$|\vec{J}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)}$$



$$M_J = M_L + M_S$$

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

Cette méthode de calcul s'appelle le couplage \vec{L}, \vec{S} ou couplage spin-orbite ou encore couplage **Russel-Sanders**.

Exemples :

$$\begin{cases} L = 1 \\ S = 1 \end{cases} \quad {}^3P_J \quad \begin{cases} L + S = 2 \\ |L - S| = 0 \end{cases}$$

donc $J = 2, 1, 0$

Après la prise en compte du couplage spin-orbite ou couplage $\vec{L} \cdot \vec{S}$ l'état 3P se décompose en trois sous états :

$${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$$

$$\begin{cases} L = 2 \\ S = \frac{3}{2} \end{cases} \quad {}^4D_J \quad J = \frac{7}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$$

ce qui donne :

$${}^4D_{\frac{7}{2}} \quad {}^4D_{\frac{5}{2}} \quad {}^4D_{\frac{3}{2}}$$

Dans le cadre de cette approche, chaque niveau défini par L et S se scindera en autant de niveaux qu'il y a de valeurs de J.

$${}^3P_J \rightarrow {}^3P_0 \quad {}^3P_1 \quad {}^3P_2$$

Ces trois sous niveaux sont appelés des niveaux fins.

La séparation énergétique entre deux niveaux fins peut être calculée de la manière suivante :

L'état défini par L et S correspond à un hamiltonien \hat{H} et des fonctions ψ_j dégénérées. Pour lever partiellement cette dégénérescence on introduit dans \hat{H} une perturbation due au couplage L.S dont l'expression est :

$$\hat{P} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{P} = \hat{H}_0 + \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

L'énergie du système correspond à la valeur moyenne de \hat{H} , ce qui donne :

$$\langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{H}_0 \rangle + \langle \hat{P} \rangle$$

ou encore :

$$\langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \hat{H}_0 | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \vec{L} \cdot \vec{S} | \psi_0 \rangle$$

L'énergie E^1 correspond à la perturbation due au terme de couplage $\vec{L} \cdot \vec{S}$. La valeur moyenne de ce terme donne :

ψ_0 ne dépend que des coordonnées des électrons, par conséquent $\vec{L} \cdot \vec{S}$ n'agit pas sur cette fonction.

Par ailleurs :

$$\vec{J}^2 = (\vec{L} + \vec{S})^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S}$$

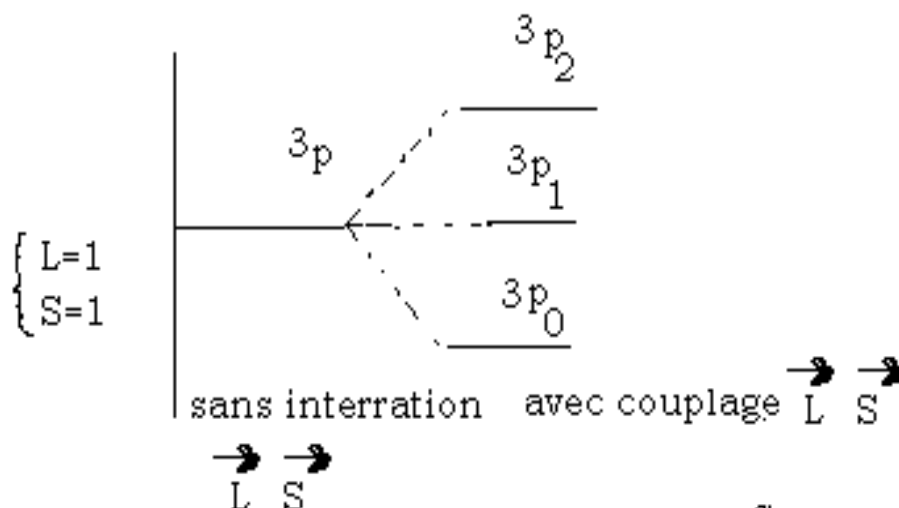
$$\Rightarrow \hat{J}^2 = (\hat{L} + \hat{S})^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L} \hat{S}$$

$$|L \cdot S| = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

et
$$E^1 = \frac{\lambda}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

Ce calcul permet en même temps de classer les sous niveaux en fonctions des valeurs de J. Ce classement doit normalement être conforme aux règles qui seront énoncées plus loin.

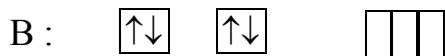
- Le diagramme ainsi obtenu pour l'exemple de 3P est le suivant :



Termes spectraux de quelques atomes

$$\text{H : } \boxed{\uparrow} \quad \left\{ \begin{array}{l} L=0 \\ S=\frac{1}{2} \\ J=\frac{1}{2} \end{array} \right. \quad 2S_{\frac{1}{2}}$$

$$\text{He : } \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \left\{ \begin{array}{l} L=0 \\ S=0 \\ J=0 \end{array} \right. \quad 1S_0$$



$$\left\{ \begin{array}{l} L=1 \\ S=\frac{1}{2} \\ J=\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \end{array} \right. \quad 2P_{\frac{3}{2}}, \quad 2P_{\frac{1}{2}}$$

Nous pouvons démontrer que les sous niveaux (sous-couches) complètement occupés n'interviennent pas dans le calcul de L et S du fait qu'ils correspondent à $L = 0$ et $S = 0$.

En effet pour le cas de $1s^2$ par exemple.

$$L = 0$$

$$M_S = \sum_i m_L = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \Rightarrow S = 0$$

pour $2p^6$:

$$M_L = \sum_i m_{li} = 1 + 1 + 0 + 0 - 1 - 1 = 0 \Rightarrow L = 0$$

$$M_S = \sum_i m_{si} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \Rightarrow S = 0$$

et ainsi de suite pour toutes les cases quantiques doublement occupées, qui constituent ce qu'on appelle une sous-couche : ns^2, np^6, nd^{10} etc...

Autre exemple :

cas d'une configuration à 2 électrons non équivalents :

	ns	np.
avec	$\begin{cases} l_1 = 0 \\ l_2 = 1 \end{cases}$	<div style="display: flex; align-items: center; gap: 10px;"> <div style="border: 1px solid black; width: 30px; height: 30px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;">↑</div> <div style="border: 1px solid black; width: 60px; height: 30px; display: flex; align-items: center;"> <div style="border-right: 1px solid black; width: 20px; height: 30px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;">↑</div> <div style="width: 20px; height: 30px;"></div> <div style="width: 20px; height: 30px;"></div> </div> </div>
	$m_{11} = 0$ $m_{12} = 1, 0, -1$ $M_L = 1 + 0 = 1$ $\dots = 0 + 0 = 0$ $\dots = -1 + 0 = -1$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \Rightarrow M_L = 1, 0, -1 \Rightarrow L = 1$

Pour déterminer la valeur L, on passe par la détermination des valeurs de M_L dont la plus grande valeur absolue correspond à la valeur de L.

$$M_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

$$S_1 = \frac{1}{2} \Rightarrow m_{s1} = \pm \frac{1}{2} \quad = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

$$S_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow m_{s2} = \pm \frac{1}{2} \quad = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0 \quad \Rightarrow \begin{cases} M_s = 1, 0, -1 \Rightarrow S = 1 \\ M_s = 0, \dots \Rightarrow S = 0. \end{cases}$$

$$= -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$$

Il y a donc 2 valeurs de S qu'il faut associer avec L, ce qui donne :

$$\begin{cases} L = 1 \\ S = 1 \end{cases} \quad 1P_{J=0,1,2} \quad \text{Soit} \quad 3P_0, 3P_1, 3P_2$$

$$\begin{cases} L = 1 \\ S = 0 \end{cases} \quad 1P_J \quad \text{Soit} \quad 1P_1$$

Ce qui indique que lorsqu'un système possède deux électrons célibataires, cela engendre deux états spectroscopiques, un singulet et un triplet.

Notons qu'une configuration électronique à l'état fondamental ou à l'état excité peut être représentée par un ou plusieurs termes spectraux. Ainsi la configuration

fondamentale de l'atome de lithium ($1s^2, 2s^1$) est caractérisée par $L = 0$ et $S = \frac{1}{2}$, elle est donc représentée par : $^2S_{1/2}$

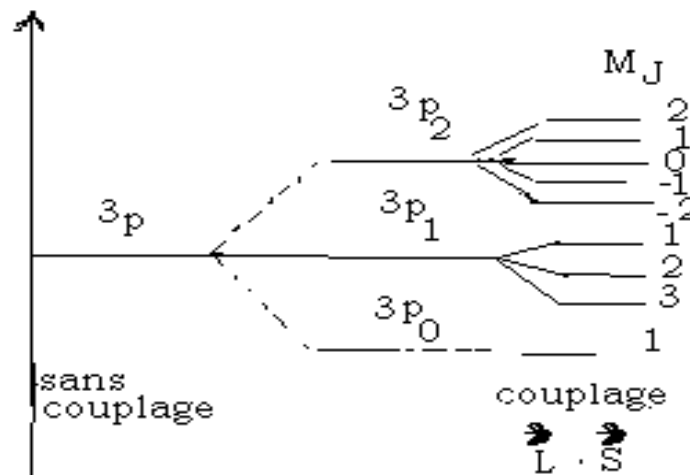
La configuration excitée du même atome $1s^2 2p^1$ est représentée par $^2P_{1/2}, ^2P_{3/2}$. Chaque niveau fin, correspondant à une valeur donnée de J , est dégénéré $2J+1$ fois, c'est à dire que la projection de \vec{J} sur la direction oz donne $2J+1$ valeurs de M_J . Cette dégénérescence ne peut-être levée que sous l'effet de l'application d'un champ magnétique.

En définitif la levée de dégénérescence s'effectue à deux niveaux :

- Au niveau d'une petite perturbation due au couplage $\vec{L} \cdot \vec{S}$ qui fait intervenir les valeurs de J .
- Au niveau d'une perturbation plus importante apportée par l'application d'un champ magnétique et qui fait intervenir les différentes valeurs de M_J : c'est la structure hyperfine.

Exemple : cas de $\begin{cases} L=1 \\ S=1 \end{cases}$

Dégénérescence totale : $(2+1)(2+1) = 9$.



II - APPLICATIONS

① Spectroscopie atomique

Le but est de donner une description théorique du spectre d'un atome, c'est à dire prévoir les différentes transitions entre les niveaux énergétiques de cet atome. Pour ce faire, nous avons choisi à titre d'exemple l'atome du sodium :

$$Z = 11 : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$$

$$\text{Etat fondamental : } L = 0, S = \frac{1}{2} \Rightarrow {}^2S_{\frac{1}{2}}$$

Par excitation, l'électron de l'orbitale 3s peut passer sur les niveaux supérieurs 3p, 3d, 4s, 4p, etc....

Les états engendrés par ces configurations sont :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3p^1 \quad L = 1, S = \frac{1}{2}; \quad {}^2P_{3/2} \quad , \quad {}^2P_{1/2}$$

$$1s^2 2s^2 2p^6 3d^1 \quad L = 2, S = \frac{1}{2}; \quad {}^2D_{5/2} \quad , \quad {}^2D_{3/2}$$

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \quad L = 0, S = \frac{1}{2} \quad {}^2S_{1/2}$$

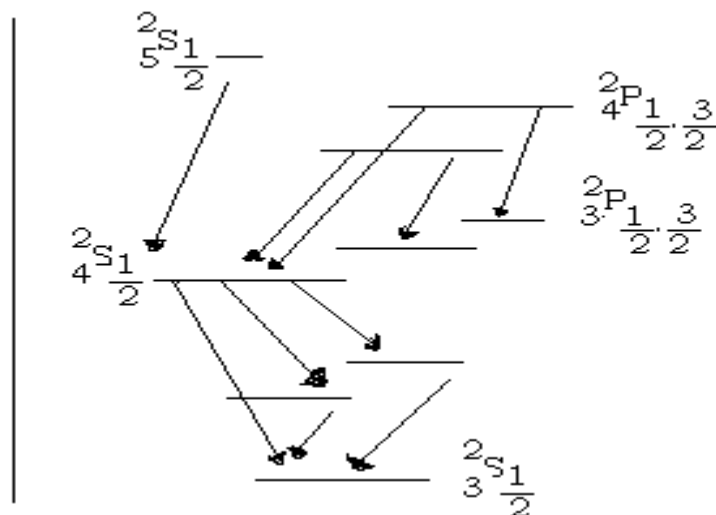
$$1s^2 2s^2 2p^6 4p^1 \quad L = 1, S = \frac{1}{2} \quad {}^2P_{3/2} \quad , \quad {}^2P_{1/2}$$

Pour étudier les différentes transitions entre ces niveaux, il y a un ensemble de règles qui indiquent qu'une transition est plus probable ou non en fonction du moment de transition. Une transition est probable ou permise si son moment de transition n'est pas nul, il en résulte les règles suivantes :

$$\begin{cases} \Delta L = \pm 1 \\ \Delta S = 0 \\ \Delta J = 0, \pm 1 \end{cases}$$

Une transition électronique est donc permise si ces trois règles sont satisfaites.

Pour le spectre du Sodium :



Nous reportons dans ce diagramme quelques unes de ces transitions permises entre les états excités et l'état fondamental de l'atome de sodium. La prévision de toutes les transitions permet d'interpréter le spectre expérimental de l'atome.

• **Etude de l'atome de carbone :**

Il s'agit de déterminer l'ensemble des états spectroscopiques qui correspondent à la configuration $1s^2 2s^2 2p^2$ de l'atome dans son état fondamental, qui est une structure à 2 électrons équivalents. Pour cela on va décrire la méthodologie qui permettra de considérer toutes les possibilités d'arrangements des deux électrons dans les trois cases quantiques du niveau 2p.

2p : 1 0 -1 $m_{11} = 1,0,-1, m_{12} = 1,0,-1$



Donc les valeurs de M_L sont :

$$\begin{array}{lll}
 1 + 1 = 2 & 0 + 1 = 1 & -1 + 0 = 0 \\
 1 + 0 = 1 & 0 + 0 = 0 & -1 + 0 = -1
 \end{array}$$

$$1 - 1 = 0 \quad 0 - 1 = -1 \quad -1 - 1 = -2$$

Par conséquent :

$$M_L = 2, 1, 0, -1, -2$$

Pour M_S les valeurs sont : $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$, $-\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$, donc $M_S = 1, 0, -1$

C'est donc la combinaison de l'ensemble de ces valeurs qui va donner toutes les possibilités d'organisation de ces électrons dans les cases quantiques disponibles. Pour cela on construit un tableau dont les coordonnées sont les valeurs de M_L et M_S appelés le tableau des micros états.

Notations :

- Les chiffres 1,2,0 etc... désignent les valeurs de M_L .
- Les signes + et - notés au dessus des chiffre se rapportent à la nature du spin :

+ : spin α .

- : spin β .

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2	$\begin{matrix} + & + \\ 1 & 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - \\ 1 & 1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - \\ -1 & -1 \end{matrix}$
1	$\begin{matrix} + & + \\ 1 & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - \\ 1 & 0 \\ 1 & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - \\ 1 & 0 \end{matrix}$
0	$\begin{matrix} + & + \\ 1 & -1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - \\ 1 & -1 \\ -1 & -1 \\ + & 0 \\ -1 & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - \\ 1 & -1 \end{matrix}$
-1	$\begin{matrix} + & + \\ -1 & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - \\ -1 & 0 \\ -1 & 0 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - \\ -1 & 0 \end{matrix}$
-2	$\begin{matrix} + & + \\ -1 & -1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} + & - \\ -1 & -1 \end{matrix}$	$\begin{matrix} - & - \\ -1 & -1 \end{matrix}$

L'interprétation de ce tableau consiste à décrire toutes les cases du diagramme et tous les couples de valeurs (M_L , M_S).

Ainsi on commence par le haut et à droite du tableau.

$$- \begin{cases} M_L = 2 \\ M_S = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{matrix} m_{1_1} = 1 \\ m_{S_1} = 1/2 \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} m_{1_2} = 1 \\ m_{S_2} = 1/2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} 1 & 0 & -1 \end{matrix}$$

↑↑		
----	--	--

Ce terme est interdit par le principe de Pauli.

$$- \begin{cases} M_L = 2 \\ M_S = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} L = 2 \\ S = 0 \end{cases} \quad 1D \quad \begin{matrix} 1 & 0 & -1 \end{matrix}$$

↑↓		
----	--	--

Ce terme comprend tous les micro états pour lesquels $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$ et $M_S = 0$ c'est à dire (2,0) (1,0) (0,0) (-1,0) et (-2,0). L'état comprend cinq micro états.

$$\begin{matrix} M_L = 1 \\ M_S = 1 \end{matrix} \Rightarrow \begin{cases} L = 1 \\ S = 1 \end{cases} \quad 3P \quad \begin{matrix} 1 & 0 & -1 \end{matrix}$$

↑	↑	
---	---	--

Cet état comprend tous les micro états qui correspondent aux valeurs (ML , MS) suivantes :

(1,1) ,(1,0) ,(1,-1) ,(0,1) ,(0,0) , (0,-1), (-1,1), (-1,0), et (-1,-1).

On coche ces micro-états dans le tableau et on continue de décrire le reste.

On constate donc qu'il reste le cas :

$$\begin{cases} M_L = 0 \\ M_S = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} L = 0 \\ S = 0 \end{cases} \quad 1S$$

L'ensemble des termes spectraux qui correspondent à cette configuration sont :

$$3P, 1D \quad \text{et} \quad 1S$$

La dégénérescence totale de chaque état est respectivement : 9, 5 et 1.

La question qui se pose maintenant est comment établir le classement de ces états sur un diagramme énergétique ? Pour cela on donne les règles suivantes :

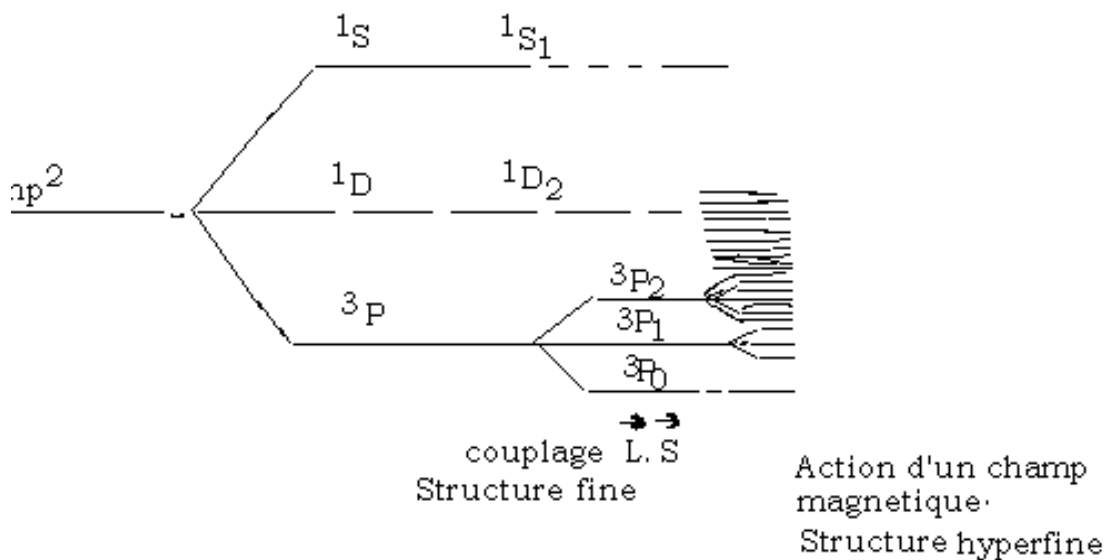
① L'état fondamental a toujours la multiplicité maximale : C'est la règle de $3P$

Hund. Pour le cas présent c'est l'état $3P$

② Lorsque deux états ont la même multiplicité de spin l'état le plus stable est celui qui correspond à la plus grande valeur de L.

③ Lorsque la sous-couche est moins qu'à moitié remplie, le niveau le plus stable est celui qui correspond à la plus petite valeur de J, et l'inverse lorsque la sous-couche est plus qu'à moitié remplie.

Cette dernière règle doit être conforme avec le calcul établi précédemment dans le cadre de la prise en compte du couplage spin-orbite.



Le diagramme ainsi obtenu pour l'atome de carbone est le suivant :

III - EFFET ZEEMAN :

① Définition :

On appelle effet Zeeman, la modification du spectre d'un atome sous l'action d'un champ magnétique. Cette modification se traduit par la décomposition de certaines raies du spectre en plusieurs composantes, par suite de la levée de dégénérescence des niveaux fins de l'atome.

Pour pouvoir donner une description complète de la manière dont se fait la décomposition des niveaux et l'apparition de nouvelles raies, nous allons déterminer successivement :

- Le moment magnétique d'un atome en présence du champ magnétique.
- L'énergie de chaque niveau atomique en présence du champ \vec{B} .
- Les fréquences des radiations liées aux transitions entre ces niveaux.

L'application d'un champ magnétique \vec{B} à un système apporte une perturbation à ce système et modifie son hamiltonien.

on écrit alors :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

\hat{H}_0 hamiltonien du système en l'absence du champ \vec{B}

\hat{H}' Opérateur de perturbation due à la présence de \vec{B}

② Moment magnétique d'un atome

Nous avons vu que dans la description vectorielle, un atome est caractérisé par :

\vec{L} : Moment cinétique orbital

\vec{S} : Moment cinétique de spin

La présence du champ magnétique \vec{B} crée une interaction avec chacun de ces deux vecteurs, il en résulte deux vecteurs $\vec{\mu}_L$ et $\vec{\mu}_S$ qui sont respectivement le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin. La somme géométrique de ces deux vecteurs donne le moment magnétique de l'atome.

$$\vec{\mu}_L = -\frac{eh}{4m_e \pi} \vec{L} = -\mu_B \vec{L}$$

$$\vec{\mu}_S = -\frac{eh}{2\pi m_e} \vec{S} = -2\mu_B \vec{S}$$

avec : $\mu_B = \frac{eh}{4m_e \pi}$ est appelé **magnéton** de **Bohr**, il constitue une unité pratique pour exprimer les moments magnétiques.

m_e : masse de l'électron et e : charge de l'électron.

Les coefficients de proportionnalité $-\frac{e}{2m_e}$ et $\frac{e}{m_e}$ sont appelés rapports gyromagnétiques liés à \vec{L} et à \vec{S} .

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$$

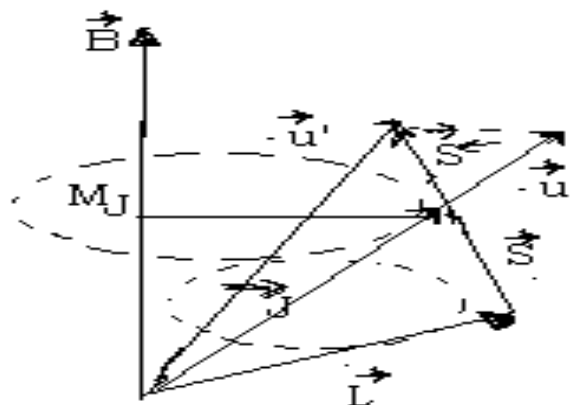
$$= -\mu_B (\vec{L} + 2\vec{S})$$

Si les vecteurs \vec{L} et \vec{S} effectuent un mouvement de précession autour de \vec{J} , alors \vec{J} effectue à son tour un mouvement de précession autour de \vec{B} .

La représentation géométrique de ce système donne :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\vec{\mu} = \vec{L} + 2\vec{S}$$



Pour pouvoir calculer le module de $\vec{\mu}$, on projette $-\vec{\mu}$ sur la direction de \vec{J} .

Tout se passe alors comme si ce vecteur $-\vec{\mu}$ pouvait être remplacé par sa projection $-\vec{\mu}'$ sur la direction de \vec{J} et dont le module lui est identique.

$$|\vec{\mu}'| = \left[|\vec{L}| \cos(\vec{J}, \vec{L}) + 2|\vec{S}| \cos(\vec{J}, \vec{S}) \right] \mu_B$$

Or :

$$|\vec{J}| = |\vec{L}| \cos(\vec{J}, \vec{L}) + |\vec{S}| \cos(\vec{J}, \vec{S})$$

d'où :

$$|\vec{\mu}'| = |\vec{J}| \left[1 + \frac{|\vec{J}| \cos(\vec{J}, \vec{S})}{|\vec{J}|} \right] \mu_B$$

d'autre part :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \Rightarrow \quad \vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L}\vec{S}$$

$$\vec{L} = \vec{J} - \vec{S} \quad \Rightarrow \quad \vec{L}^2 = \vec{J}^2 + \vec{S}^2 - 2\vec{J}\vec{S}$$

$$|\vec{J}\vec{S}| = |\vec{J}| |\vec{S}| \cos(\vec{J}, \vec{S})$$

d'où :

$$|\vec{S}| \cos(\vec{J}, \vec{S}) = \frac{J^2 - L^2 + S^2}{2|\vec{J}|}$$

En remplaçant dans l'expression de $\vec{\mu}'$ on obtient :

$$|\vec{\mu}'| = |\vec{J}| \left[1 + \frac{J^2 - L^2 + S^2}{2|J|^2} \right] \mu_B$$

d'où l'expression :

$$|\vec{\mu}| = |\vec{J}| g \mu_B \quad \text{ou} \quad \vec{\mu} = -g \mu_B \vec{J}$$

g : est appelé facteur de Lande ou facteur de décomposition spectrale. Pour pouvoir

déterminer la valeur de g , on va remplacer les vecteurs J^2, L^2 et S^2 par leurs modules.

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)} \frac{h}{2\pi} \rightarrow |J|^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} J(J+1)$$

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)} \frac{h}{2\pi} \rightarrow |L|^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} L(L+1)$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)} \frac{h}{2\pi} \rightarrow |S|^2 = \frac{h^2}{4\pi^2} S(S+1)$$

d'où :

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$$

$$\vec{\mu} = -g\mu_B \vec{J}$$

⊖- Energie d'un atome en présence d'un champ magnétique

La présence d'un champ magnétique conduit à la modification de l'énergie d'un atome dont la variation dépend de l'intensité du champ appliqué .

Cette variation s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta E &= -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \\ &= g\mu_B \vec{J} \cdot \vec{B} \end{aligned}$$

avec $\vec{J} \cdot \vec{B} = M_J B$

donc :

$$\Delta E = g \mu_B M_J B$$

Exemple :

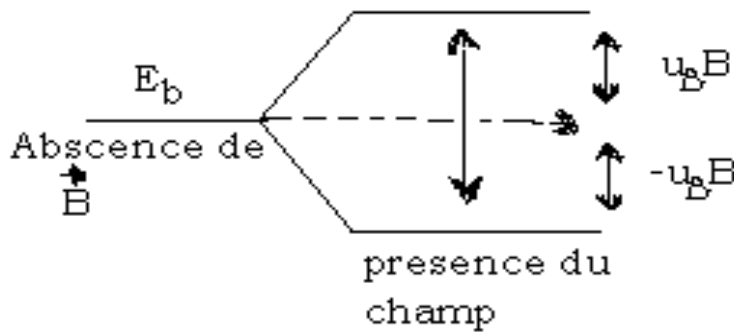
$${}^2S_{1/2} \left\{ \begin{array}{l} L = 0 \\ S = \frac{1}{2} \\ J = \frac{1}{2} \end{array} \right. \quad M_J = \pm \frac{1}{2}$$

$$g = 1 + \frac{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - 0 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}{2 \times \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}$$

$$= 2$$

$$\Delta E = 2\mu_B B \left(\pm \frac{1}{2} \right) \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow 2\mu_B B \times \frac{1}{2} = \mu_B B \\ \rightarrow -2\mu_B B \times \frac{1}{2} = -\mu_B B \end{array} \right.$$

L'état $^2S_{1/2}$ se scinde en deux niveaux dont la séparation énergétique est de $2\mu_B B$. C'est le cas de l'atome d'hydrogène.



Cet éclatement va donc donner la possibilité de deux transitions au lieu d'une seule en l'absence du champ magnétique.

Autre exemple :

$$2p \left\{ \begin{array}{l} L=1 \\ S=\frac{1}{2} \end{array} \right. \quad J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

Pour $J = \frac{3}{2}, g = 1 + \frac{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right) - 1(1+1) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}{2 \times \frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right)}$

$$g = \frac{4}{3}, \quad M_J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{3}{2}$$

$$\Delta E = \begin{cases} 2\mu_B B \\ \frac{2}{3}\mu_B B \\ -\frac{2}{3}\mu_B B \\ -2\mu_B B \end{cases}$$

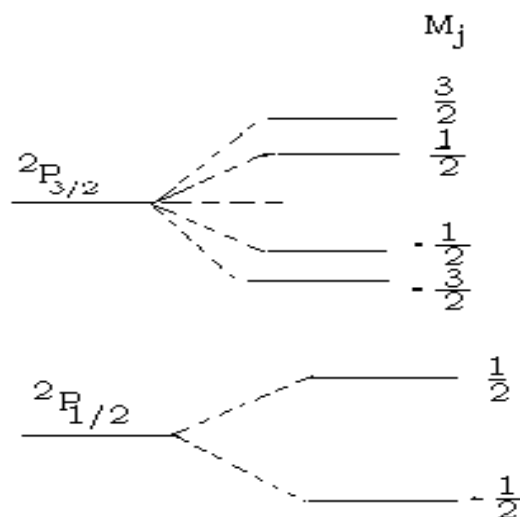
Pour $J = \frac{1}{2}, \quad M_J = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

$$g = 1 + \frac{1/2\left(\frac{1}{2}+1\right) - 1(1+1) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}{2 \times \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)}$$

$$= \frac{2}{3}$$

$$\Delta E = \begin{cases} \frac{1}{3}\mu_B \cdot B \\ -\frac{1}{3}\mu_B \cdot B \end{cases}$$

Ceci peut être illustré sur le diagramme ci-dessous.



Il y 'a donc autant de niveaux qu'il y'a de valeurs de M_J , c'est à dire $2J + 1$ valeurs.

②- Calcul des fréquences

Nous savons que la fréquence d'une radiation est donnée par la relation $\Delta E = h\nu$.
 Considérons deux niveaux d'énergie en l'absence du champ, E_1^0 et E_2^0 ,entre lesquels s'effectue la transition.

E_1^0 est caractérisé par $L_1, S_1,$ et J_1

E_2^0 est caractérisé par $L_2, S_2,$ et J_2

La raie émise lors de la transition entre les états 1 et 2 à pour fréquence :

$$\nu^0 = \frac{E_2^0 - E_1^0}{h}$$

Lorsque l'atome est soumis à un champ magnétique \vec{B} , chacun de ces niveaux se décompose comme suit :

- Le niveau 1 en $2J_1 + 1$ sous niveaux
- Le niveau 2 en $2J_2 + 1$ sous niveaux

Les nouvelles valeurs de ces niveaux sont données par les relations suivantes :

$$E_1 = E_1^0 + g_1 \mu_B B M_{J1}$$

$$E_2 = E_2^0 + g_2 \mu_B B M_{J2}$$

Les facteurs de Lande g_1 et g_2 sont différents du fait qu'ils dépendent chacun des valeurs de J_1 et J_2 .

La nouvelle fréquence de transition entre ces niveaux a pour expression :

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{E_2 - E_1}{h} = \left[E_2^0 + g_2 \mu_B B M_{j2} - E_1^0 - g_1 \mu_B B M_{j1} \right] \frac{1}{h} \\ &= \frac{E_2^0 - E_1^0}{h} + \frac{\mu_B B}{h} \left[g_2 M_{j2} - g_1 M_{j1} \right] \end{aligned}$$

$$\boxed{\nu = \nu_0 + \frac{\mu_B B}{h} \left(g_2 M_{j2} - g_1 M_{j1} \right)}$$

Toutes les transitions entre les niveaux hyperfins ne sont pas permises, il faut

tenir compte des règles de sélection.

Remarque :

- Si le spin n'est pas pris en compte

$$L_1 = J_1 \Rightarrow g_1 = g_2 = 1$$

$$\nu = \nu^0 + \frac{\mu_B B}{h} \Delta M_j$$

C'est ce qu'on appelle **l'Effet Zeeman Normal**.

- **L'Effet Zeeman Anormal** correspond au cas traité ci-dessus, c'est à dire la prise en compte du spin.