

PHYSIQUE ATOMIQUE ET DU SOLIDE

CHAPITRE III

ATOMES A PLUSIEURS ELECTRONS

Atomes à plusieurs électrons.

1) Principe d'indiscernabilité de particules identiques.

Dans des systèmes de microparticules identiques sont possibles des transitions conduisant à des états indiscernables expérimentalement.

En quantique il n'existe en principe aucune possibilité de suivre séparément des particules identiques et, de ce fait, de les discerner.

Le principe d'indiscernabilité de particules identiques joue un rôle majeur dans la théorie quantique des systèmes constitués de particules identiques.

Envisageons d'abord un système de deux particules seulement. En raison de leur identité, les états du système se différencient l'un de l'autre simplement par permutation des deux particules doivent être absolument équivalents au point de vue physique. C'est dire que par cette permutation la fonction d'onde du système ne peut changer que par un facteur de phase inessential. Soit $\psi(X_1, X_2)$ la fonction d'onde du système, X_1 et X_2 désignant conventionnellement les ensembles des trois coordonnées et de la projection du spin de chacune des particules.

Introduisons l'opérateur de permutation P dont l'action consiste à changer de place les particules. On aura alors:

$$P \psi(x_1, x_2) = \psi(x_2, x_1) = e^{i\alpha} \psi(x_1, x_2)$$

où α est une constante réelle. En appliquant une seconde fois l'opérateur permutation P on revient évidemment à l'état initial:

$$P^2 \psi(x_1, x_2) = P \psi(x_2, x_1) = e^{2i\alpha} \psi(x_1, x_2) = \psi(x_1, x_2)$$

On a donc:

$$e^{2i\alpha} = 1$$

c'est à dire:

$$e^{i\alpha} = \pm 1$$

De là suite que:

$$\psi(x_1, x_2) = \pm \psi(x_2, x_1)$$

On voit maintenant que le principe d'indiscernabilité des particules identiques entraîne une propriété de symétrie déterminée de la fonction d'onde.

Deux éventualités seulement sont à envisager: ou bien la fonction d'onde est symétrique (c'est à dire qu'elle ne change pas du tout dans la permutation des particules); ou bien elle est antisymétrique (elle change de signe dans la permutation).

Il est évident que les fonctions d'onde de tous les états

d'un seul et même système doivent posséder la même symétrie ; sinon, la fonction d'onde d'un état représentant la superposition d'états de différentes symétries ne serait ni symétrique, ni antisymétrique.

Ce résultat se généralise aux systèmes constitués d'un nombre quelconque de particules identiques. En effet, en raison de l'identité des particules, il est clair que si un couple quelconque de ces particules jouit de la propriété de pouvoir être décrit, par exemple, par des fonctions d'onde symétriques, il en sera de même de tout autre couple de telles particules. C'est pourquoi la fonction d'onde de particules identiques doit ou bien rester absolument inchangée dans la permutation de n importe quel couple de particules (et donc dans n importe quelle permutation des particules) ou bien encore elle doit changer de signe dans la permutation de chaque couple. La fonction d'onde est dite symétrique dans le premier cas, antisymétrique dans le second.

La propriété de description ou bien par des fonctions d'onde symétriques, ou bien par des fonctions d'onde antisymétriques dépend de la nature des particules. On dit des particules décrites par des fonctions antisymétriques qu'elles obéissent à la statistique de Fermi-Dirac et on les appelle fermions, les particules décrites par des fonctions symétriques obéissent à la statistique de Bose-Einstein et sont appelées bosons.

La mécanique relativiste montre que la statistique régissant des particules est univoquement liée à leur spin : les particules à spin demi-entier sont des fermions, celles à spin entier sont des bosons.

Considérons un système constitué de N particules identiques dont on peut négliger l'interaction. Soient $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ les fonctions d'onde des divers états stationnaires dans lesquels peut se trouver chaque particule séparément. L'état du système entier peut être déterminé en énumérant les numéros des états où se trouvent diverses particules.

Soient p_1, p_2, \dots, p_N les numéros des états où se trouvent diverses particules.

Pour un système de bosons, la fonction d'onde $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ s'exprime par une somme de produits de la forme :

$$\psi_{p_1}(x_1) \cdot \psi_{p_2}(x_2) \cdot \dots \cdot \psi_{p_N}(x_N)$$

avec toutes les permutations possibles des indices distincts p_i ; une telle somme fait, évidemment, de la propriété de symétrie exigée. Ainsi, pour un système de deux particules se trouvant dans des états différents ($p_1 \neq p_2$) la fonction d'onde est :

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{p_1}(x_1) \psi_{p_2}(x_2) + \psi_{p_1}(x_2) \psi_{p_2}(x_1) \right)$$

où le facteur $\frac{1}{\sqrt{2}}$ est un facteur de normalisation (toutes les fonctions ψ_i sont normalisées). Dans le cas général d'un système de N particules, la fonction d'onde normalisée est :

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \left(\frac{\prod_{i=1}^N N_i!}{N!} \right)^{1/2} \sum \psi_{p_1}(x_1) \cdot \psi_{p_2}(x_2) \cdot \dots \cdot \psi_{p_N}(x_N)$$

la somme portant sur toutes les permutations de p_1, p_2, \dots, p_N à indices distincts, et les N_i indiquant combien de

ces indices ont la même valeur i (on a $\sum_i N_i = N$)

Pour un système de fermions, la fonction d'onde $\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N)$ est une combinaison antisymétrique des produits de la forme :

$$\Psi_{p_1}(X_1) \cdot \Psi_{p_2}(X_2) \cdot \dots \cdot \Psi_{p_N}(X_N)$$

avec toutes les permutations possibles des indices distincts p_i . Ainsi, on a pour un système de deux particules, se trouvant dans des états différents ($p_1 \neq p_2$), la fonction d'onde :

$$\Psi(X_1, X_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{p_1}(X_1) \Psi_{p_2}(X_2) - \Psi_{p_1}(X_2) \Psi_{p_2}(X_1))$$

Dans le cas général d'un système de N particules, la fonction d'onde normalisée de ce système s'écrit sous la forme d'un déterminant, que l'on appelle déterminant de Slater :

$$\Psi(X_1, \dots, X_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \cdot \begin{vmatrix} \Psi_{p_1}(X_1) & \Psi_{p_1}(X_2) & \dots & \Psi_{p_1}(X_N) \\ \Psi_{p_2}(X_1) & \Psi_{p_2}(X_2) & \dots & \Psi_{p_2}(X_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{p_N}(X_1) & \Psi_{p_N}(X_2) & \dots & \Psi_{p_N}(X_N) \end{vmatrix}$$

Si deux quelconques des numéros p_1, p_2, \dots, p_N sont identiques, le déterminant a alors deux lignes identiques et il est identiquement nul. Il est non nul si tous les numéros p_1, p_2, \dots, p_N sont différents. De la sorte, dans un système de fermions identiques deux particules (ou plus) ne peuvent se trouver simultanément dans un seul et même état. C'est ce qu'on appelle le principe de Pauli.

Les électrons sont des fermions : leur spin est égal à $\frac{1}{2}$.

Les systèmes d'électrons ne se rencontrent dans la nature que dans les états décrits par des fonctions d'onde antisymétriques.

Dans un état quantique donné peut se trouver un électron au plus.

Si l'interaction entre les moments orbital et de spin est faible, la fonction d'onde complète peut être représentée sous forme de produit de la fonction dépendant uniquement des coordonnées des particules par la fonction des seuls spins

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_N) = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \cdot \chi(s_1, s_2, \dots, s_N)$$

où $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ est la fonction d'onde spatiale et où $\chi(s_1, s_2, \dots, s_N)$ la fonction de spin. La fonction d'onde complète construite de la sorte vérifiera l'équation de Schrödinger si la fonction d'onde spatiale $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ vérifie cette équation. Cela découle de ce que dans l'opérateur énergie utilisé dans l'équation de Schrödinger ne figurent pas les opérateurs agissant sur les variables de spins;

Le principe de Pauli exige que la fonction d'onde complète soit antisymétrique aussi bien relativement aux coordonnées de position que relativement aux variables de spin. Mais les deux fonctions $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ et $\chi(s_1, s_2, \dots, s_N)$ chacune de leur côté peuvent être symétriques comme antisymétriques. D'après le principe de Pauli seul leur produit doit être une fonction antisymétrique.

Il est évident que la fonction d'onde totale Ψ sera symétrique si Ψ et χ sont simultanément symétriques

ou antisymétriques, c'est à dire si on a :

$$\Psi_s^{(1)} = \varphi_s \cdot X_s$$

ou :

$$\Psi_s^{(2)} = \varphi_A \cdot X_A$$

En effet, la permutation des particules ramène aussi bien à la permutation des coordonnées dans la fonction φ qu'à la permutation des variables de spin dans X . Si en outre les deux fonctions ou bien conservent leur signe ou bien le modifient simultanément, alors Ψ_s ne varie pas, c'est à dire est symétrique dans la permutation des particules.

De façon analogue si l'une des fonctions, par exemple φ , est antisymétrique et l'autre X est symétrique ou inversement φ est symétrique et X antisymétrique, leur produit sera une fonction antisymétrique dans la permutation des particules. Il y a donc deux possibilités d'obtenir une fonction d'onde antisymétrique complète, à savoir :

$$\Psi_A^{(1)} = \varphi_A \cdot X_s$$

ou :

$$\Psi_A^{(2)} = \varphi_s \cdot X_A$$

La fonction de spin antisymétrique X_A peut être représentée sous la forme d'un déterminant composé de fonctions de spin d'électrons isolés. Il s'ensuit que quelle que soit la représentation de la fonction d'onde antisymétrique complète sous la forme de $\Psi_A^{(1)}$ ou $\Psi_A^{(2)}$, elle doit s'an-

multiplier si dans le système il y a deux électrons dans un même état quantique décrit par un système complet de nombres quantiques, c'est à dire par tous les quatre nombres quantiques n, l, j, m ou n, l, m_l, m_s . Ainsi, il ne peut y avoir dans l'atome plus d'un électron aux valeurs données de tous les quatre nombres quantiques.

2) Les différentes interactions dans un atome complexe.

Si nous voulons étudier de façon complète un atome donné, il conviendra pas de la mise en équation du problème, de faire intervenir différentes interactions :

- 1) - Interaction électrostatique des électrons avec le noyau supposé ponctuel.
- 2) - Interaction électrostatique des électrons entre eux.
- 3) - Interaction magnétique du spin des électrons avec le mouvement orbital.
- 4) - Interaction des moments magnétiques de spin des électrons entre eux.
- 5) - Interaction des moments magnétiques orbitaux et de spin des électrons avec le moment magnétique du noyau.
- 6) - Corrections traduisant l'entraînement du noyau, sa forme non ponctuelle et la répartition des charges nucléaires puisque celle-ci n'a pas la symétrie sphérique.

Les termes les plus importants du hamiltonien correspondent aux interactions électrostatiques ; et nous écrirons d'abord l'hamiltonien obtenu en négligeant

Les interactions magnétiques :

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Z e^2}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right)$$

où Δ_i est l'opérateur Laplacien de l'électron i ; r_i représente la distance du noyau à l'électron i ; et r_{ij} est la distance de l'électron i à l'électron j .

Nous ne savons pas effectuer de façon rigoureuse la résolution de l'équation de Schrödinger comportant cet hamiltonien électrostatique.

Nous cherchons donc à simplifier encore le problème.

En première approximation, nous supposons que les électrons sont indépendants entre eux et soumis à un potentiel central $W(r_i)$; c'est à dire que l'hamiltonien se réduit à un terme H_0 relativement simple :

$$H_0 = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + W(r_i) \right)$$

Nous pourrions évidemment prendre pour $W(r_i)$ uniquement le terme $-\frac{Z e^2}{r_i}$ de l'hamiltonien H , mais l'approximation ainsi faite serait très mauvaise, car nous ne tiendrions pas compte des interactions électrons - électrons. Pour améliorer cette première approximation, on essaie de représenter au mieux les deux termes :

$$-\frac{Z e^2}{r_i} \quad \text{et} \quad \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

par un potentiel central $W(r_i)$. Nous pourrions imaginer

que par suite du mouvement périodique des électrons, la valeur moyenne des forces d'interaction électrostatique électron - électron est une force centrale.

En deuxième approximation, il faudra corriger les résultats de l'approximation précédente et également ajouter les termes magnétiques négligés auparavant, c'est à dire que nous poserons:

$$H = H_0 + T_1 + T_2$$

Le terme T_1 représentant l'énergie cinétique lorsque l'on remplace les deux termes d'interaction électrostatique par $W(r_{ij})$, soit:

$$T_1 = \sum_i \left(-Z \frac{e^2}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} - W(r_{ij}) \right)$$

Le terme T_2 représentant l'interaction magnétique spin-orbite.

Remarque: Le potentiel $W(r_{ij})$ a été choisi de façon que T_1 soit le plus petit possible.

Remarque: Sans la forme explicite que nous avons donnée de T_1 , n'apparaissent que des corrections dues aux interactions électrostatiques électrons - électrons. Lorsque ces électrons sont considérés comme des particules possédant un spin, les solutions de $H_0 + T_1$ résultant de l'étude quantique font intervenir la description de l'état de spin des électrons par suite des effets d'échange. Les termes énergétiques correspondants s'appellent termes d'échange.

3) Système d'opérateurs

L'hamiltonien d'un système atomique, en négligeant les interactions magnétiques, est donné par :

$$H = \sum_i \left(\frac{\bar{p}_i^2}{2m} - Z \frac{e^2}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right)$$

c'est à dire en représentation $|\bar{r}\rangle$

$$H = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - Z \frac{e^2}{r_i} + \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right)$$

Les opérateurs commutant avec cet hamiltonien H sont :

- le moment angulaire orbital : $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$
- le carré du moment angulaire orbital : L^2
- la projection du moment angulaire orbital suivant l'axe Oz : L_z
- l'opérateur de permutation : P
- l'opérateur de parité : \mathcal{P}

Les opérateurs de permutation P (dont l'action consiste à changer de place les particules), et de parité \mathcal{P} (dont l'action change la parité des axes), sont de nouveaux opérateurs dont l'action jouera un rôle essentiel dans les règles de sélection futures.

Nous avons donc les relations de commutation :

$$[\vec{L}, H] = 0$$

$$[L^2, H] = 0$$

$$[L_z, H] = 0$$

$$[\mathcal{P}, H] = 0$$

$$[\mathcal{P}, H] = 0$$

Démontrons la première de ces relations de commutation, à savoir celle du moment angulaire orbital \vec{L} avec l'hamiltonien H du système atomique :

$$[\vec{L}, H] = 0$$

Nous avons pour le moment angulaire orbital :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$$

Nous avons les relations de commutation :

$$[\vec{L}_i, \vec{p}_i^2] = 0$$

et :

$$[\vec{L}_i, \frac{1}{r_i}] = 0$$

desquelles on en déduit la relation de commutation :

$$\left[\vec{L}, \sum_i \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - Z \frac{e^2}{r_i} \right) \right] = 0$$

Considérons le commutateur :

$$[\vec{L}_i + \vec{L}_j, \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}]$$

Nous avons :

$$[\vec{L}_i + \vec{L}_j, \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}] = -i\hbar \left[\vec{r}_i \times \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} + \vec{r}_j \times \vec{\nabla}_{\vec{r}_j}, \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right]$$

Posons :

$$\vec{u} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$$

et :

$$v = |\vec{v}| = |\vec{n}_i - \vec{n}_j|$$

Nous aurons alors :

$$\left[\vec{L}_i + \vec{L}_j, \frac{1}{|\vec{n}_i - \vec{n}_j|} \right] = -i\hbar \left[\vec{v} \times \vec{\nabla}_{\vec{v}}, \frac{1}{v} \right]$$

donc :

$$\left[\vec{L}_i + \vec{L}_j, \frac{1}{|\vec{n}_i - \vec{n}_j|} \right] = -i\hbar \left(\vec{v} \times \vec{\nabla}_{\vec{v}} \left(\frac{1}{v} \right) - \frac{1}{v} \cdot \vec{v} \times \vec{\nabla}_{\vec{v}} \right)$$

c'est à dire :

$$\left[\vec{L}_i + \vec{L}_j, \frac{1}{|\vec{n}_i - \vec{n}_j|} \right] = -i\hbar \left(\vec{v} \times \vec{v} \frac{d}{dv} \left(\frac{1}{v} \right) - \frac{1}{v} \cdot \vec{v} \times \vec{v} \frac{d}{dv} \right)$$

d'où :

$$\left[\vec{L}_i + \vec{L}_j, \frac{1}{|\vec{n}_i - \vec{n}_j|} \right] = 0$$

Nous aurons ainsi la relation de commutation :

$$\left[\vec{L}, \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right] = 0$$

Des deux relations de commutation :

$$\left[\vec{L}, \sum_i \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - Z \frac{e^2}{r_i} \right) \right] = 0$$

et :

$$\left[\vec{L}, \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right] = 0$$

mais en déduisant la relation de commutation :

$$[\vec{L}, H] = 0$$

4) Les niveaux d'énergie d'un système de N électrons indépendants dans un potentiel central. Configurations.

L'hamiltonien H_0 peut s'écrire sous la forme :

$$H_0 = \sum_i h_i$$

avec :

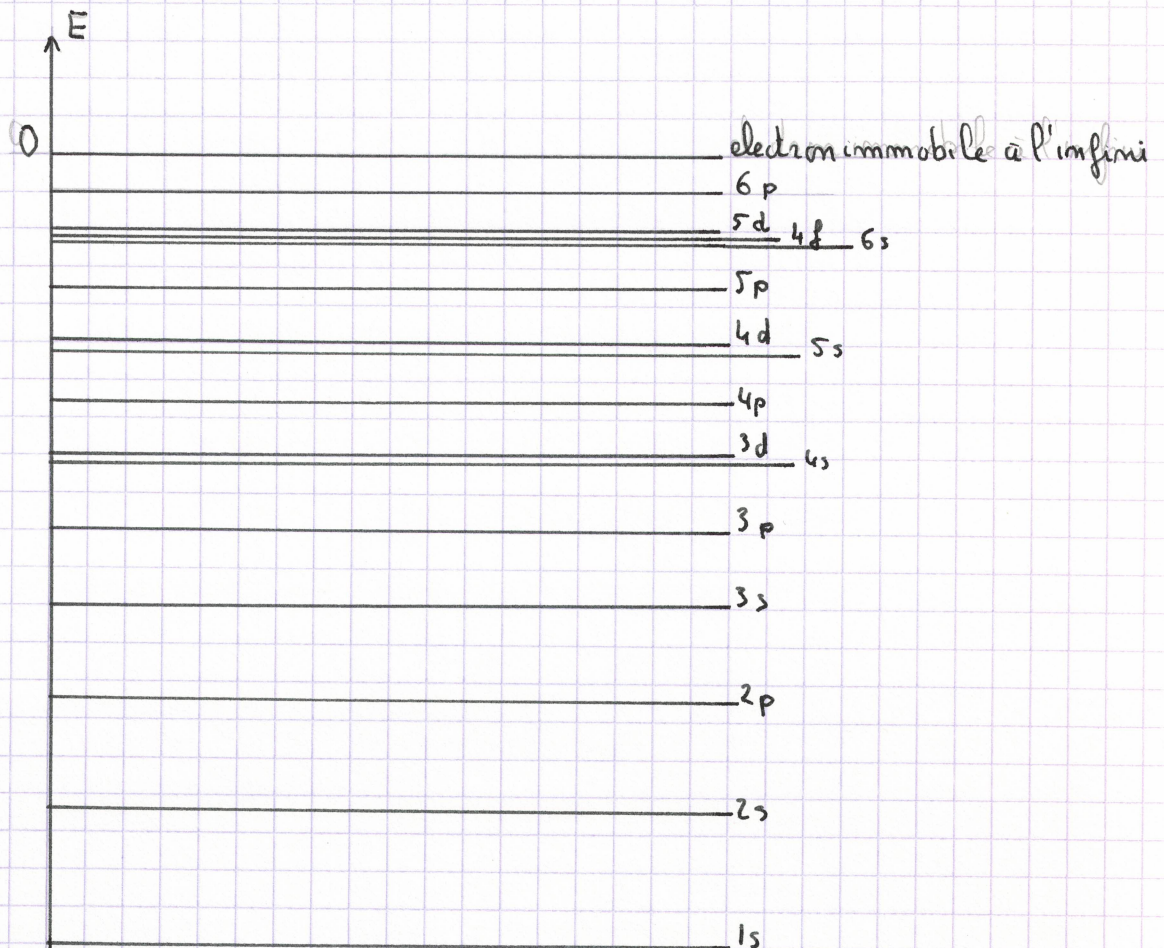
$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + W(r_i)$$

Les valeurs propres de H_0 peuvent se calculer à partir de celles de chacun des termes indépendants h_i . Chacun des termes h_i représente l'hamiltonien d'un électron sans spin soumis au potentiel central $W(r_i)$.

Nous obtenons des niveaux d'énergie qui sont fonction des deux nombres quantiques m et l de l'électron. La position respective de ces niveaux d'énergie dépend peu de la valeur exacte de l'énergie potentielle $W(r_i)$. Ces niveaux se succèdent par ordre d'énergie croissante, comme il est indiqué sur la figure qui suit, où chaque niveau est décrit par le nombre n et par une lettre qui représente le nombre l . Plusieurs états correspondant à des valeurs de n et de l différentes peuvent avoir des énergies très voisines et leur disposition respective dans l'échelle des énergies peut alors dépendre du potentiel $W(r_i)$.

Pour une valeur de n fixée, l'énergie est toujours fonction croissante du nombre quantique l . Pour les faibles valeurs du nombre quantique n , celui-ci joue effectivement son rôle de nombre quantique principal et c'est lui qui détermine essentiellement la valeur de l'énergie : Tous les niveaux $n=2$

sont situés au-dessous du niveau $n=1$, et en dessous de tous les niveaux $n=3$. Mais à partir de $n=4$ la situation n'est plus aussi simple : les écarts d'énergie correspondant aux variations de n et de l deviennent du même ordre de grandeur. C'est ainsi que le niveau $4s$ est très voisin du niveau $3d$ (et plutôt légèrement inférieur) ; de même les niveaux $5s$ et $6s$ sont respectivement très voisins (et souvent en dessous) des niveaux $4d$ et $5d$. Mais on observe le plus grand écart avec le niveau $4f$ qui est nettement supérieur aux deux niveaux $5s$ et $5p$ et très voisin du niveau $5d$.



Connaissant les niveaux d'énergie E_i valeurs propres du hamiltonien h_i , nous recherchons les valeurs propres du hamiltonien H . Tous les électrons étant équivalents, pour trouver les niveaux d'énergie correspondant au hamiltonien H , nous pou-

vous appliquer la théorie des particules identiques :

- Les niveaux d'énergie d'un système de N particules identiques s'obtiennent en faisant la somme des énergies E_i que peut avoir chaque particule placée individuellement dans le potentiel $W(r_i)$.

- La fonction d'onde du système de N électrons peut se mettre sous la forme d'un déterminant (déterminant de Slater) dont les éléments sont obtenus à l'aide des fonctions d'onde des électrons individuels. La forme de cette fonction d'onde interdit un état dans lequel plusieurs des électrons sont décrits par le même ensemble de nombres quantiques (Principe de Pauli)

L'approximation du potentiel central permet de montrer que les électrons correspondant à la même valeur de n sont situés à une distance moyenne comparable du centre de force. Par suite, pour ces électrons, le potentiel $W(r_i)$ est du même ordre de grandeur. Cette idée a déjà été exprimée lors de l'interprétation des spectres de rayons X, la constante d'écran σ ayant des valeurs notablement différentes suivant la valeur du nombre quantique n . Nous dirons que ces électrons correspondant à la même valeur de n sont situés sur la même couche électronique.

Si des électrons, qui sont situés sur la même couche, ont en outre le même nombre quantique l , nous dirons qu'ils appartiennent à la même sous-couche.

Nous obtiendras la description de l'état global de l'atome en indiquant à quelle sous-couche appartient chaque électron. Nous dirons que cette description globale définit une configuration de l'atome.

Parmi toutes les configurations de l'atome, l'une d'elles

possède une énergie minimum, on dit qu'elle forme le niveau fondamental correspondant à la structure la plus stable. Toutes les autres forment des états excités.

5) Principe de Pauli et dégénérescence d'une configuration

1°) Les quatre nombres quantiques et le principe de Pauli

L'électron dans l'atome sera caractérisé par les quatre nombres quantiques :

- n : nombre quantique principal ;
- l : nombre quantique définissant le moment cinétique orbital \vec{T}_p
- m_l : nombre quantique définissant les composantes de \vec{T}_p sur l'axe de quantification ;
- $m_s = \pm 1/2$: nombre quantique définissant les composantes du spin électronique.

Dans un atome, les fonctions d'onde des électrons individuels doivent être toutes différentes les unes des autres, et deux électrons ne peuvent donc pas avoir des valeurs identiques pour l'ensemble des quatre nombres quantiques n, l, m_l, m_s .

2°) Nombre maximal d'électrons appartenant à la même couche ou sous-couche

a) Cas d'une sous-couche

Il existe $2(2l+1)$ états quantiques distincts correspondant aux mêmes valeurs de n et l , et nous pourrions donc avoir $2(2l+1)$ électrons sur la sous-couche de nombre quantique l .

Une sous-couche comportant $2(2l+1)$ électrons est dite complète.

b) Cas d'une couche.

Le nombre maximum d'électrons de nombre quantique n est $2n^2$.

Une couche comportant le nombre maximum d'électrons, soit $2n^2$ électrons, sera appelée couche complète.

3°) Ordre de dégénérescence d'une configuration.

Une configuration donnée possède un certain ordre de dégénérescence G .

Dans le cas où il y a un seul électron dans chaque sous-couche, aucun électron n'est caractérisé par le même couple de nombres quantiques m et l . L'électron i pourra avoir, suivant les valeurs de m_l et m_s , Y_i états, Y_i représentant le nombre de places dans la sous-couche :

$$Y_i = 2(2l_i + 1)$$

et il y aura donc :

$$G = \prod_i Y_i$$

états différents correspondant à cette configuration.

Dans le cas où il y a plusieurs électrons dans la même sous-couche, X électrons possèdent les mêmes nombres quantiques m et l . Pour cette valeur de l un électron peut avoir $Y = 2(2l+1)$ états différents caractérisés par des valeurs différentes de m_l et m_s . Le nombre d'états différents correspondant aux X électrons est :

$$g = \frac{Y!}{X!(Y-X)!}$$

La dégénérescence totale de la configuration s'obtiendra en faisant le produit de g par la dégénérescence liée aux électrons des autres sous-couches :

$$G = \pi g$$

6) La classification périodique des éléments.

Les différents atomes que l'on peut rencontrer dans la nature sont caractérisés par un certain nombre d'électrons, égal au numéro atomique Z . L'état fondamental de l'édifice est décrit par une configuration de ces électrons, telle que l'énergie totale soit minimum. Pour décrire cet édifice, il conviendra d'utiliser les propriétés suivantes :

- L'énergie totale est égale à la somme des énergies qu'auraient les électrons chacun seul dans le potentiel $W(r)$;
- L'ordre croissant des énergies pour les électrons appartenant aux diverses sous-couches dépend peu de la valeur exacte de ce potentiel $W(r)$;
- L'indiscernabilité des électrons et le principe de Pauli ont pour conséquence l'existence d'un nombre maximum d'électrons appartenant à chaque sous-couche.

7) Composition de moments cinétiques

Dans l'étude de l'atome on est conduit à définir un certain nombre de moments cinétiques d'origines diverses. Nous utiliserons les conventions suivantes :

- Les nombres quantiques seront représentés par les lettres

suivantes :

l : nombre quantique associé au mouvement orbital d'un électron ;

s : nombre quantique de spin d'un électron qui vaut toujours $1/2$;

j : nombre quantique associé au moment cinétique total d'un électron ;

L : nombre quantique associé à la somme des moments cinétiques orbitaux des électrons d'un atome ;

S : nombre quantique associé à la somme des moments cinétiques de spin des électrons d'un atome ;

J : nombre quantique associé au moment cinétique total de l'atome.

Nous désignerons par $m_l, m_s, m_j, M_L, M_S, M_J$ les nombres quantiques magnétiques associés à la projection des moments cinétiques précédents sur l'axe de quantification.

- Le vecteur moment cinétique ou moment angulaire sera représenté par le vecteur $\vec{\sigma}$ avec en indice inférieur la lettre correspondant au nombre quantique.

Nous pouvons écrire la définition des vecteurs résultants :

$$\vec{\sigma}_j = \vec{\sigma}_l + \vec{\sigma}_s$$

$$\vec{\sigma}_L = \sum_i \vec{\sigma}_{l_i}$$

$$\vec{\sigma}_S = \sum_i \vec{\sigma}_{s_i}$$

$$\vec{\sigma}_J = \vec{\sigma}_L + \vec{\sigma}_S = \sum_i \vec{\sigma}_{j_i} = \sum_i \vec{\sigma}_{l_i} + \sum_i \vec{\sigma}_{s_i}$$

c'est à dire en unités \hbar :

$$\vec{j} = \vec{p} + \vec{s}$$

$$\vec{L} = \sum_i \vec{p}_i$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_i \vec{j}_i = \sum_i \vec{p}_i + \sum_i \vec{s}_i$$

La somme étant étendue à tous les électrons de l'atome numérotés par l'indice i .

En projetant les égalités vectorielles sans dimension sur un axe Oz quelconque, nous obtenons les relations entre les nombres quantiques magnétiques :

$$m_j = m_l + m_s$$

$$M_L = \sum_i m_{li}$$

$$M_S = \sum_i m_{si}$$

$$M_J = M_L + M_S = \sum_i m_{ji} = \sum_i m_{li} + \sum_i m_{si}$$

Le moment angulaire résultant d'un ensemble d'électrons formant une sous-couche complète est nul.

L'ensemble des électrons d'une sous-couche complète aura donc une symétrie sphérique.

8) Interaction spin-orbite.

Pour un système atomique ayant N électrons, l'hamiltonien d'interaction spin-orbite est donné par la relation :

$$T_2 = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \left(\frac{1}{r_i} \frac{\partial W(r_i)}{\partial r_i} \right) \vec{p}_i \cdot \vec{s}_i$$

où $W(r_i)$ est le potentiel dans lequel se déplace l'électron i . Comme T_2 ne va intervenir que comme terme correctif, on pourra négliger dans $W(r_i)$ la partie non centrale. $W(r_i)$ sera alors le potentiel intervenant dans H_0 .

9) Principes du calcul des niveaux d'énergie dans les atomes à plusieurs électrons.

1°) Les approximations possibles sur l'hamiltonien.

L'hamiltonien H :

$$H = H_0 + T_1 + T_2$$

décrit un atome isolé dans l'espace, le moment cinétique J doit donc être une constante du mouvement. De façon quantique cela se traduira par le fait que H commute avec l'opérateur vectoriel J :

$$[H, J] = 0$$

et tout état déterminé de l'atome est décrit par une valeur du nombre quantique de moment cinétique total J .

Comme il n'est pas possible de résoudre de façon rigoureuse le problème décrit par l'hamiltonien H , la discussion se fera par une série d'étapes successives d'approximations.

a) Première étape

On ne considère que l'hamiltonien H_0 . C'est l'approximation des électrons indépendants dans un potentiel central.

b) Deuxième étape

On associe au hamiltonien H_0 un des termes correctifs:

- soit $H_1 = H_0 + T_1$ si $T_1 \gg T_2$ \approx petit
- soit $H_2 = H_0 + T_2$ si $T_1 \ll T_2$ \approx grand

c) Troisième étape

On étudie les faibles corrections qu'il faut apporter à ces résultats pour traduire l'influence du terme qui a été négligé :

- soit l'influence du terme T_2 sur la description correspondant à H_1 ; ce parle alors du couplage L-S ;

- soit l'influence du terme T_1 sur la description correspondant à H_2 ; ce parle alors du couplage j-j .

2°) Le couplage L-S Z petit

On se place dans le cas où $T_1 \gg T_2$. On considère donc l'hamiltonien H_1 :

$$H_1 = H_0 + T_1$$

Nous avons les relations de commutation :

$$[H_1, J] = 0$$

$$[H_1, \vec{L}] = 0$$

$$[H_1, \vec{S}] = 0$$

Ces propriétés de commutation imposent que les différents états propres du système décrit par H_1 soient caractérisés par un couple de valeurs possibles des nombres quantiques L et S.

L'énergie électrostatique d'interaction entre les électrons dépend des positions relatives des orbitales électroniques, et donc aussi des orientations relatives des vecteurs \vec{p}_i entre eux. Or ce sont ces orientations qui déterminent le vecteur \vec{L} ; on

conçoit donc que l'énergie soit différente pour chaque valeur du nombre quantique L . Les effets d'échange imposent également que l'énergie pour une valeur donnée de L dépende de S .

Dans H_1 , n'intervient aucun terme traduisant les orientations relatives des couples de vecteurs \vec{P}_i, \vec{S}_i . Tous les états ayant des valeurs données de L et de S quelle que soit la valeur de J , auront même énergie; et ils resteront dégénérés.

A une valeur possible de L correspondent $(2L+1)$ orientations de ce moment par rapport à l'axe de quantification; de même à une valeur donnée de S correspondent $(2S+1)$ orientations possibles de ce moment. Donc un niveau d'énergie caractérisé par le couple L, S sera encore $(2L+1)(2S+1)$ fois dégénéré.

Nous obtenons les niveaux d'énergie distincts issus de la même configuration en recherchant les différents couples de nombres quantiques L, S compatibles avec cette configuration. Les résultantes des moments orbitaux et des moments de spin d'une sous-couche complète étant nulles, il suffira, pour obtenir les vecteurs \vec{L} et \vec{S} de considérer seulement les électrons des sous-couches incomplètes. Lorsque nous combinerons les vecteurs \vec{P}_i d'une part et les vecteurs \vec{S}_i d'autre part, pour obtenir \vec{L} et \vec{S} , toutes les solutions mathématiquement possibles ne seront pas forcément compatibles avec le principe de Pauli et le principe d'indiscernabilité des électrons.

Considérons maintenant l'hamiltonien H :

$$H = H_0 + T_1 + T_2$$

où T_2 est un terme perturbatif. L'hamiltonien total H ne commute plus avec \vec{L} et \vec{S} mais seulement avec \vec{J} :

$$[H, \vec{J}] = 0$$

$$[H, \vec{L}] \neq 0$$

$$[H, \vec{S}] \neq 0$$

Les états propres seront caractérisés par le seul nombre quantique J , et la dégénérescence en J va être levée.

L'énergie d'interaction spin-orbite T_2 dépend des orientations relatives des couples de vecteurs \vec{P}_i, \vec{S}_i et par conséquent de l'orientation relative des vecteurs résultants \vec{L} et \vec{S} . Cette orientation relative détermine le vecteur $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$; et on comprend ainsi que chaque valeur du nombre quantique J corresponde à une valeur différente de l'énergie. On appelle usuellement structures fines, ces écarts d'énergie entre niveaux de même S et de même L mais de J différents, résultant de l'influence du terme T_2 .

Chaque niveau d'énergie caractérisé par le nombre quantique J est encore $(2J + 1)$ fois dégénéré.

Nous obtiendrons tous les niveaux d'énergie distincts issus du même niveau (L, S) , en recherchant toutes les valeurs de J compatibles avec les nombres quantiques L et S . D'après les règles de composition des moments cinétiques, le nombre des valeurs de J possibles est égal au plus petit des deux nombres $(2S + 1)$ et $(2L + 1)$. Dans les cas les plus nombreux, S est plus petit que L ou égal à L ; et le nombre des niveaux d'énergie distincts issus du même niveau (L, S) est alors égal à $(2S + 1)$. Ce nom-

une $(2S+1)$ est appelé de manière générale : la multiplicité du niveau (L, S) ; on garde cette appellation même si L est inférieur à S .

Les niveaux J distincts ainsi obtenus sont assez voisins puisque le terme T_2 est petit par rapport aux autres termes de l'hamiltonien ; on dit qu'ils forment une multiplicité :

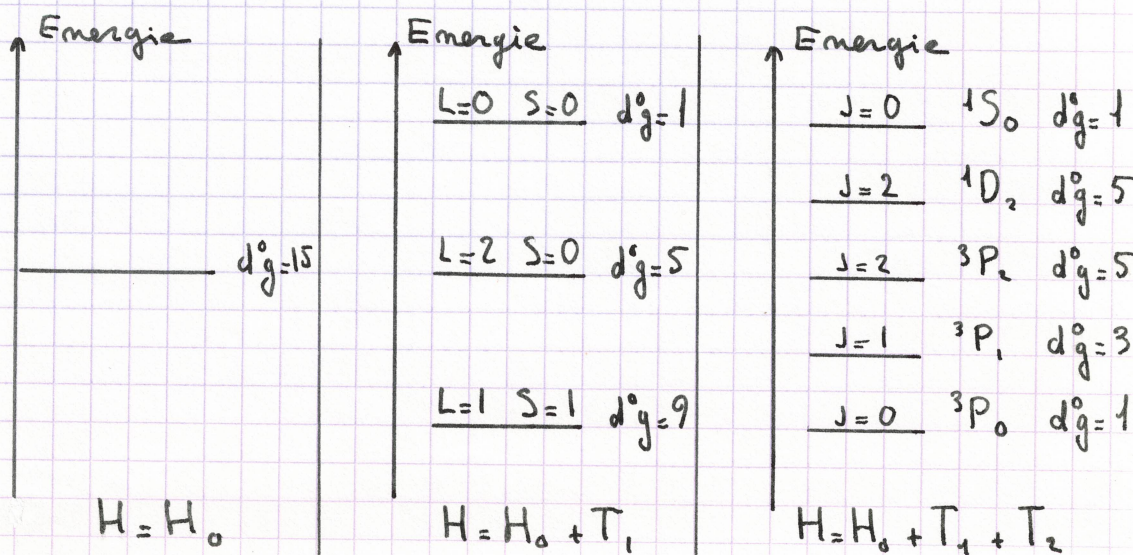
- un singulet si $2S+1=1$, c'est à dire $S=0$
- un doublet si $2S+1=2$, c'est à dire $S=1/2$
- un triplet si $2S+1=3$, c'est à dire $S=1$
- un quadruplet si $2S+1=4$, c'est à dire $S=3/2$

En couplage $L-S$ il est habituel de désigner un niveau d'énergie (ou terme spectral) par un ensemble de symboles précisant les valeurs de L, S , et J . On utilisera la notation suivante :

$$^{2S+1} [\text{Lettre symbolique de } L]_J$$

$L=0$	\rightarrow	S
$L=1$	\rightarrow	P
$L=2$	\rightarrow	D
$L=3$	\rightarrow	F
$L=4$	\rightarrow	G

Dans le cas d'une configuration $p-p$, nous pouvons représenter schématiquement l'influence des termes de l'hamiltonien H sur la structure fine des niveaux d'énergie. (Cas base au Silicium)



3°) Le couplage j-j *grand*

On se place dans le cas où $T_2 \gg T_1$. On considère donc l'hamiltonien H_2 :

$$H_2 = H_0 + T_2$$

Nous pouvons écrire cet hamiltonien sous la forme:

$$H_2 = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + W(r_i) + \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \left(\frac{1}{r_i} \frac{\partial W(r_i)}{\partial r_i} \right) \vec{p}_i \cdot \vec{s}_i \right\}$$

Il apparaît comme un hamiltonien de particules identiques indépendantes dans un potentiel central.

Chacune des électrons, supposé isolé dans ce potentiel central aura des niveaux d'énergie caractérisés par j_i , nombre quantique correspondant au moment cinétique total de l'électron, et par les valeurs de l_i et de s_i . Par suite de l'interaction spin-orbite, les états propres de l'électron seront caractérisés non seulement par m_i et l_i mais aussi par j_i . Remarquons que, pour une configuration donnée, j_i ne peut prendre que deux valeurs $l_i - \frac{1}{2}$ et $l_i + \frac{1}{2}$.

Considérons maintenant l'hamiltonien H :

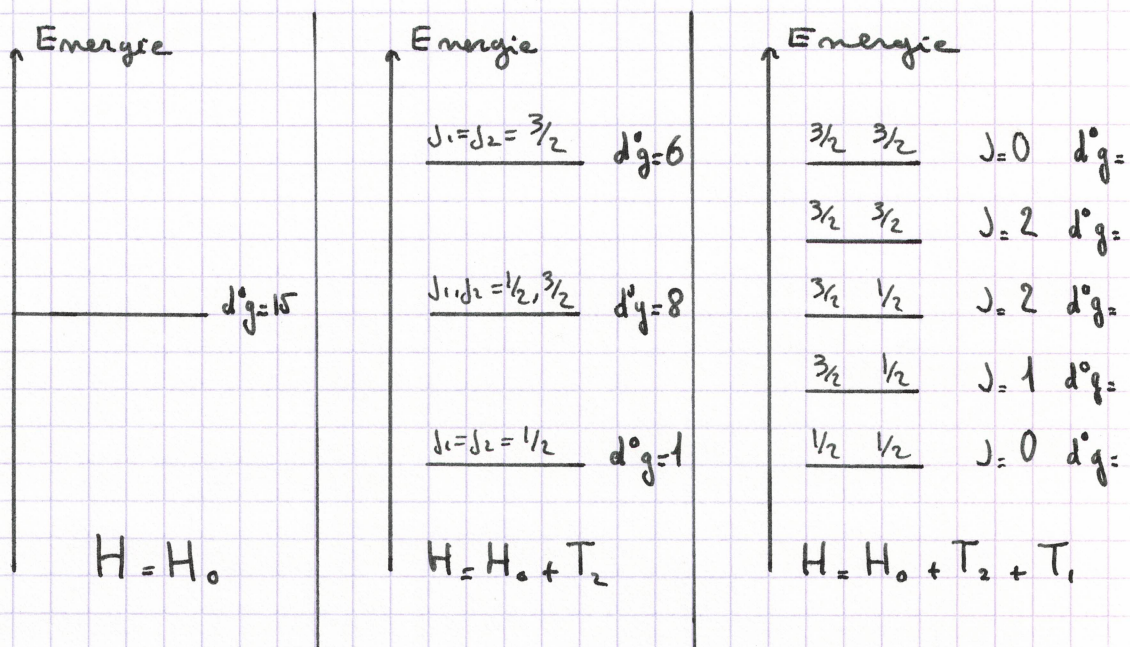
$$H = H_0 + T_2 + T_1$$

où T_1 est un terme perturbatif. Les niveaux d'énergie que nous avons obtenus comme valeurs propres de H_2 sont caractérisés par les différents j_i et peuvent par suite correspondre à différentes valeurs du moment cinétique J ; ces niveaux d'énergie sont donc dégénérés en J . Par contre, $H = H_2 + T_1$ a des valeurs propres caractérisées par J . La dégénérescence en J va

être levée et les niveaux vont maintenant être définis par les j_i et une valeur particulière de J .

La notation des termes spectraux doit préciser pour chaque électron les nombres quantiques m_i , l_i , j_i et le moment cinétique total J . On note usuellement entre parenthèses les valeurs de j_i suivies en indice de la valeur de J et précédées de l'ensemble des caractéristiques m_i et l_i des électrons contribuant au moment cinétique.

Dans le cas d'une configuration p-p, nous pouvons représenter schématiquement l'influence des termes de l'hamiltonien H sur la structure fine des niveaux d'énergie. (Plumb)



Remarque: Le cas le plus général, dans lequel les deux termes T_1 et T_2 ont du même ordre de grandeur, offre des difficultés beaucoup plus grande; c'est le couplage intermédiaire.

10) Détermination des moments cinétiques et recensement des différents niveaux d'énergie d'une configuration.

Pour déterminer les valeurs de L , S et J il suffit de combiner les moments des électrons n'appartenant pas à des sous couches complètes. Deux cas doivent être considérés suivant que les électrons appartiennent à des sous couches toutes différentes ou à la même sous couche.

1°) Électrons appartenant à des sous couches toutes différentes.

Aucun des électrons, appartenant à des sous couches incomplètes, ne possède deux nombres quantiques m et l qui soient simultanément égaux à ceux d'un autre électron, (on dit que ce sont des électrons non équivalents). Toutes les combinaisons mettant en jeu les vecteurs \vec{P}_i et \vec{S}_i sont possibles, aucune d'entre elles n'étant interdite par le principe de Pauli. Les nombres quantiques L , S et J seront déterminés en cherchant toutes les combinaisons possibles, d'abord des \vec{S}_i et \vec{P}_i , puis ensuite des \vec{S} et \vec{L} . A chaque valeur de J obtenue de manière différente (à partir de valeurs de L ou S différentes) correspond un niveau d'énergie distinct.

Considérons le cas particulier de deux électrons appartenant à deux sous couches différentes. Dans les tableaux qui suivent sont représentées les structures fines dans le cas d'un couplage $L-S$ pour deux électrons n_s et n_p et deux électrons n_p et n_p .

2°) Electrons appartenant à la même sous-couche (electrons équivalents)

En dehors des couches complètes, l'atome possède des électrons équivalents, c'est à dire appartenant à la même sous-couche et ayant les mêmes nombres quantiques n et l . Nous nous bornons à considérer le cas de deux électrons équivalents.

Une méthode élégante permet de résoudre immédiatement le problème : il suffit d'utiliser la symétrie des fonctions d'onde. Nous opérons ici de façon beaucoup plus élémentaire en faisant le décompte des différents états satisfaisant le principe de Pauli et en cherchant les termes spectraux que l'on peut former avec ces états.

Considérons le cas de deux électrons p équivalents. L'ordre de dégénérescence d'une configuration $p-p$ est $G=15$. Dressons un tableau permettant de cataloguer tous les états possibles. Pour cela, nous portons, suivant un axe horizontal, les nombres quantiques magnétiques m_p ($-1, 0, +1$) et m_s ($-1/2, +1/2$) de l'électron 1 et, suivant un axe vertical les mêmes données pour l'électron 2.

Nous définissons ainsi 36 cases mais nous remarquons :

i) que les cases placées sur la diagonale principale du tableau correspondent à des états ayant deux électrons avec mêmes nombres quantiques m_p et m_s . Le principe de Pauli impose leur élimination;

ii) que les électrons étant équivalents, il n'est pas possible de distinguer des états représentés par deux cases symétriques par rapport à la diagonale principale. Un décompte immédiat montre que seuls 15 états sont réalisables, ce qui est cohérent avec la valeur de G déjà calculée.

			1	1	0	0	-1	-1	m_{l_1}
			1/2	-1/2	1/2	-1/2	1/2	-1/2	m_{s_1}
1	1/2								
1	-1/2	2							
		0							
0	1/2	1	1						
		1	0						
0	-1/2	1	1	0					
		0	-1	0					
-1	1/2	0	0	-1	-1				
		1	0	1	0				
-1	-1/2	0	0	-1	-1	-2			
		0	-1	0	-1	0			
m_{l_2}	m_{s_2}								

(e)
(d)
(c)
(b)
(a)

$1S_0$
 $3P$
 $1D_2$

Dans chaque case

m_L
m_S

Dans chaque case nous portons les valeurs des nombres quantiques magnétiques m_L , m_S correspondant aux moments cinétiques globaux. D'après le principe de composition des moments angulaires, elles sont égales respectivement à :

$$m_L = m_{l_1} + m_{l_2}$$

$$m_S = m_{s_1} + m_{s_2}$$

Dans le cas qui nous intéresse, les valeurs indiquées pour m_L et m_S ne sont compatibles qu'avec un nombre restreint de niveaux.

i) Nous remarquons que dans notre tableau il n'existe en particulier aucune case avec $m_S = 1$ et $m_L = 2$. L'ensemble des niveaux $3D$ (multiplicité $S=1, L=2$) ne peut donc pas

exister puisqu'il manque certains états pour réaliser cette multiplicité.

ii) Nous trouvons les cases $m_s=0, m_l=2$ et $m_s=0, m_l=-2$. Il faut donc qu'il existe une multiplicité avec $L=2$; et comme on vient d'éliminer la multiplicité 3D , donc celle avec $S=1$, cela ne peut être que celle avec $S=0$, c'est à dire la multiplicité 1D qui se compose du seul niveau 1D_2 . L'ensemble des cases placées sur la ligne (a) permet de construire ce terme 1D_2 .

iii) Dans les cases restantes nous remarquons en particulier les états $m_l=1, m_s=1$ et $m_l=1, m_s=-1$. La multiplicité $S=1, L=1$ doit donc exister; les niveaux correspondants $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$ peuvent être construits avec l'ensemble des cases placées sur les lignes (b), (c) et (d).

iv) La dernière case restante, placée sur la ligne (e), correspond au terme 1S_0 .

Nous avons dans le cas d'une configuration p-p le tableau suivant.

$H = H_0$	$H = H_0 + T_1$			$H = H_0 + T_1 + T_2$		
Configuration	S	L	Ordre de dégénérescence (2S+1).(2L+1)	J	Terme spectral	Ordre de dégénérescence (2J+1)
$m_p - m_p$	0	0	1	0	1S_0	1
$p_1 = 1 \quad p_2 = 1$	0	2	5	2	1D_2	5
Ordre de dégénérescence $G = 15$	1	1	9	0	3P_0	1
1				3P_1	3	
2				3P_2	5	
1 niveau	3 niveaux distincts			5 niveaux distincts		

8) Détermination des moments cinétiques et recensement des différents niveaux d'énergie d'une configuration.

- On se place dans le cas du couplage L-S ($T_2 \ll T_1$)
- Les électrons sont repérés par les nombres quantiques n, l, m_l, m_s .
- Les électrons d'une couche ont le même nombre quantique n .
- Les électrons d'une sous-couche ont les mêmes nombres quantiques n et l .
- Si les électrons appartiennent à des sous-couches différentes les nombres quantiques J, L et S seront déterminés en cherchant toutes les combinaisons possibles, d'abord des \vec{P}_i et \vec{S}_i , puis ensuite des \vec{L} et \vec{S} . A chaque valeur de J obtenue de manière différente correspond un niveau d'énergie distinct.
- Si les électrons appartiennent à la même sous-couche, ils doivent satisfaire au principe de Pauli, c'est à dire que les couples formés par les deux nombres quantiques m_l et m_s doivent être tous différents. On cherchera ensuite les valeurs des nombres quantiques M_L et M_S , correspondant aux moments cinétiques orbitaux et de spin, compatibles avec les niveaux d'énergie. On déterminera ensuite les valeurs possibles des nombres quantiques L, S et J . A chaque valeur de J obtenue de manière différente correspond un niveau d'énergie distinct.
- Dans les tableaux qui suivent sont représentés les structures fines, dans le cas d'un couplage L-S, pour deux électrons m_s et m_p , deux électrons m_p et m_p , deux électrons m_p et m_p .

$H = H_0$	$H = H_0 + T_1$			$H = H_0 + T_1 + T_2$		
Configuration	S	L	Ordre de dégénérescence ($2S+1$)($2L+1$)	J	Terme spectral	Ordre de dégénérescence ($2J+1$)
$ms - mp$ $l_1 = 0 \quad l_2 = 1$ Ordre de dégénérescence $(4l_1+1)(4l_2+1) = 12$	0	1	3	1	1P_1	3
				0	3P_0	1
	1	1	9	1	3P_1	3
				2	3P_2	5
1 niveau	2 niveaux distincts			4 niveaux distincts		

$H = H_0$	$H = H_0 + T_1$			$H = H_0 + T_1 + T_2$		
Configuration	S	L	Ordre de dégénérescence ($2S+1$)($2L+1$)	J	Terme spectral	Ordre de dégénérescence ($2J+1$)
$mp - mp$ $l_1 = 1 \quad l_2 = 1$ Ordre de dégénérescence $(4l_1+1)(4l_2+1) = 36$	0	0	1	0	1S_0	1
	0	1	3	1	1P_1	3
	0	2	5	2	1D_2	5
	1	0	3	1	3S_1	3
	1	1	9	0	3P_0	1
				1	3P_1	3
				2	3P_2	5
	1	2	15	1	3D_1	3
				2	3D_2	5
				3	3D_3	7
1 niveau	6 niveaux distincts			10 niveaux distincts		

3°) La règle de Hund.

L'étude que nous venons de faire nous a conduit à un recensement des niveaux d'énergie correspondant à une même configuration, mais nous n'avons aucun renseignement, même qualitatif sur la position de ces niveaux. La règle de Hund va répondre partiellement à un tel besoin en donnant des renseignements sur la structure du niveau dont l'énergie est la plus basse dans une configuration.

La règle de Hund précise :

Le niveau d'énergie minimale d'une configuration donnée possède la plus grande valeur de S possible; et pour cette valeur de S la plus grande valeur de L possible.

Si, dans une sous couche, on a x électrons, alors on aura :

$$S_{2 \text{ maximum}} = x \cdot \frac{\hbar}{2} \quad \text{dans le cas où } x \leq 2P+1$$

$$S_{2 \text{ maximum}} = (2(2P+1) - x) \frac{\hbar}{2} \quad \text{dans le cas où } x > 2P+1$$

S étant connu on en déduit sa symétrie (la fonction de spin peut être symétrique ou antisymétrique).

La valeur de L , compatible avec la valeur de S , doit être la plus grande possible (la fonction d'onde totale doit être antisymétrique).

L'énergie de couplage spin-orbite est de la forme $a(l, m) \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}$.

Nous aurons alors :

$$J = |L - S| \quad \text{avec } a(l, m) > 0 \quad \text{dans le cas où } x < 2P+1$$

$$J = |L + S| \quad \text{avec } a(l, m) < 0 \quad \text{dans le cas où } x > 2P+1$$

11) Spectroscopie des systèmes atomique à deux électrons.

a) Méthode d'étude.

La seule correction à apporter à l'énergie E_0 de l'électron sans spin dans un potentiel central est liée à l'existence du spin de l'électron et de son couplage avec le moment orbital. Soit E_0 l'énergie associée à une configuration de l'atome à deux électrons dans l'approximation du potentiel central. Les moments cinétiques mis en jeu sont :

- Les moments cinétiques de spin \vec{s}_1 et \vec{s}_2 et orbitaux \vec{p}_1 et \vec{p}_2 des deux électrons ;

- Les résultantes :

· en couplage L-S : $\vec{L} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2$ et $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$

· en couplage j-j : $\vec{j}_1 = \vec{p}_1 + \vec{s}_1$ et $\vec{j}_2 = \vec{p}_2 + \vec{s}_2$

- le moment cinétique total : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$

Nous admettons que les énergies E des différents niveaux de la configuration électronique, caractérisés par un certain ensemble de moments cinétiques, seront obtenues par les relations :

- en couplage L-S : $E = E_0 + T_1 + T_2$

· $T_1 = a_1 \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 + a_2 \vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2$

· $T_2 = A \vec{L} \cdot \vec{S}$

- en couplage j-j : $E = E_0 + T_2 + T_1$

· $T_1 = a_3 \vec{p}_1 \cdot \vec{s}_1 + a_4 \vec{p}_2 \cdot \vec{s}_2$

· $T_2 = A' \vec{j}_1 \cdot \vec{j}_2$

Les coefficients a_1, a_2, a_3, a_4 ont des valeurs données à l'intérieur d'une configuration. Les coefficients A et A' sont fonctions respectivement, à l'intérieur d'une configuration de L et de S ou de j_1 et de j_2 .

Le terme $a_2 \bar{P}_1 \cdot \bar{P}_2$ traduit l'interaction électrostatique ; le terme $a_1 \bar{S}_1 \cdot \bar{S}_2$ traduit les effets d'échange ; le terme T_2 représente le couplage spin-orbite.

Les coefficients a_i ne sont pas en général exprimables sous forme analytique.

b) Le couplage L-S.

Les énergies E des différents niveaux sont données par la relation :

$$E = E_0 + \Delta E$$

avec :

$$\Delta E = a_1 \bar{S}_1 \cdot \bar{S}_2 + a_2 \bar{P}_1 \cdot \bar{P}_2 + A \bar{L} \cdot \bar{S}$$

c'est à dire en explicitant les produits scalaires :

$$\Delta E = \frac{a_1 \hbar^2}{2} (S(S+1) - s_1(s_1+1) - s_2(s_2+1)) + \frac{a_2 \hbar^2}{2} (L(L+1) - l_1(l_1+1) - l_2(l_2+1)) + \frac{A \hbar^2}{2} (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

Nous pourrions ainsi préciser les positions relatives des différents niveaux. Les coefficients a_1 , a_2 et A peuvent avoir, suivant les cas considérés, des valeurs positives ou négatives.

Considérons le cas simple d'un atome ayant deux électrons extérieurs : un électron s et un électron p.

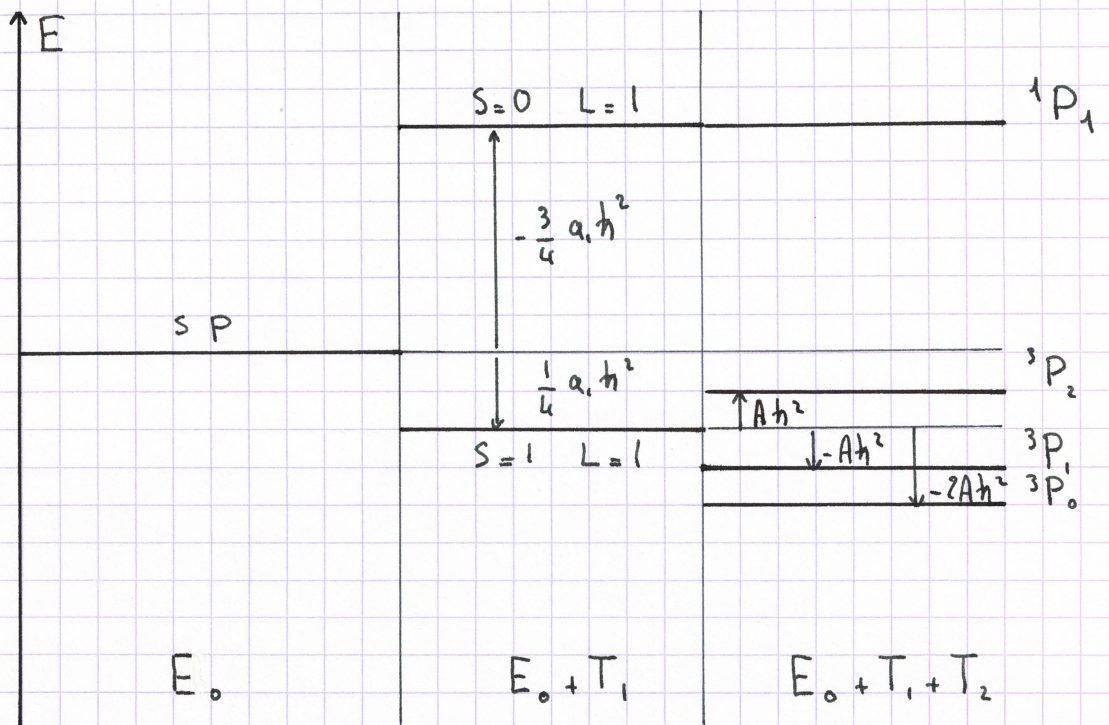
Représentons sous forme d'un tableau les différentes configurations à apparter à l'énergie E_0 .

Représentons ensuite sous forme d'un graphe la disposition des niveaux d'énergie.

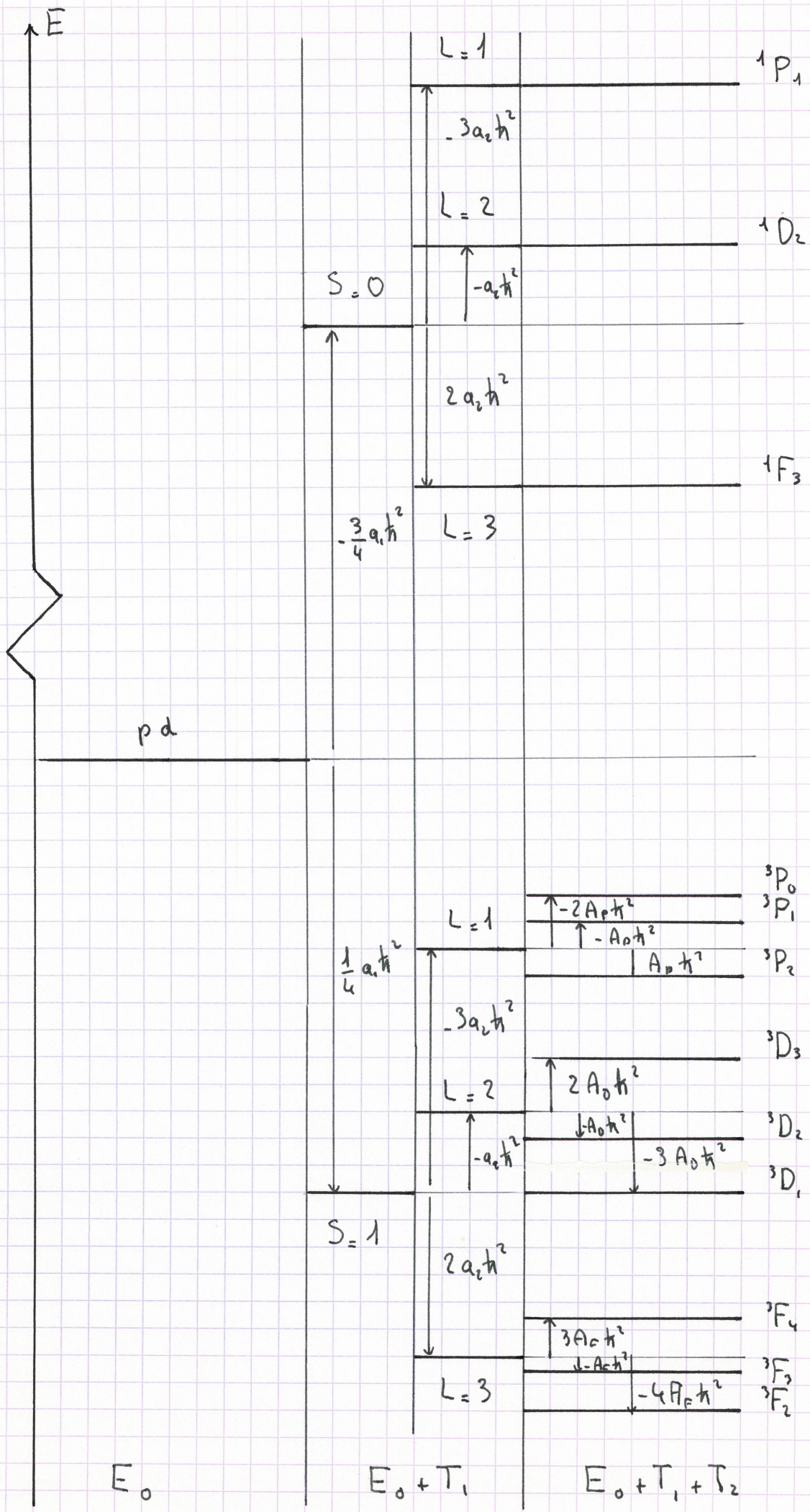
On considère ensuite le cas d'un électron p et d'un électron d.

Couplage L.S un electron s - un electron p

terme spectral	S	L	J	T_1		T_2
				$a_1 \bar{S} \cdot \bar{S}_z$	$a_2 \bar{L} \cdot \bar{L}_z$	$A \bar{L} \cdot \bar{S}$
1P_1	0	1	1	$-\frac{3}{4} a_1 \hbar^2$	0	0
3P_0	1	1	0			$-2A \hbar^2$
3P_1	1	1	1	$\frac{1}{4} a_1 \hbar^2$	0	$-A$
3P_2	1	1	2			$+A$
				$a_1 < 0$	$a_2 < 0$	$A > 0$



Couplage L.S				m électrons p. - m électrons d		
terme spectral	S	L	J	T_1		T_2
				$a_1 \bar{s}_1 \bar{s}_2$	$a_2 \bar{p}_1 \bar{p}_2$	$A \bar{L} \bar{S}$
1P_1	0	1	1		$-3a_2 h^2$	
1D_2	0	2	2	$-\frac{3}{4} a_1 h^2$	$-a_2 h^2$	0
1F_3	0	3	3		$2a_2 h^2$	
3P_0	1	1	0			$-2A_p h^2$
3P_1	1	1	1		$-3a_2 h^2$	$-A_p h^2$
3P_2	1	1	2			$A_p h^2$
3D_1	1	2	1			$-3A_0 h^2$
3D_2	1	2	2	$\frac{1}{4} a_1 h^2$	$-a_2 h^2$	$-A_0 h^2$
3D_3	1	2	3			$2A_0 h^2$
3F_2	1	3	2			$-4A_f h^2$
3F_3	1	3	3		$2a_2 h^2$	$-A_f h^2$
3F_4	1	3	4			$3A_f h^2$
				$a_1 < 0$	$a_2 < 0$	$A > 0$



Considérons trois niveaux ayant mêmes valeurs de S et L , mais de J différents. On parle de niveaux triplets. Appelons J_0, J_0+1, J_0+2 les valeurs respectives de J pour ces trois niveaux. La correction d'énergie T_1 est la même; la correction d'énergie T_2 vaut respectivement:

- pour le niveau J_0 : $\frac{A\hbar^2}{2} (J_0(J_0+1) - L(L+1) - S(S+1))$

- pour le niveau J_0+1 : $\frac{A\hbar^2}{2} ((J_0+1)(J_0+2) - L(L+1) - S(S+1))$

- pour le niveau J_0+2 : $\frac{A\hbar^2}{2} ((J_0+2)(J_0+3) - L(L+1) - S(S+1))$

L'écart d'énergie entre les niveaux J_0 et J_0+1 vaut $A\hbar^2(J_0+1)$

L'écart d'énergie entre les niveaux J_0+1 et J_0+2 vaut $A\hbar^2(J_0+2)$

Nous avons ainsi la règle d'intervalle de Landé: Les séparations entre couples de niveaux consécutifs dans un triplet sont proportionnelles au plus grand nombre J caractérisant le couple de niveaux.

Les raies que l'on pourra observer lors des transitions des états excités vers l'état fondamental seront déterminées à partir des règles de sélection suivantes, valables si le couplage $L-S$ s'applique strictement:

- Aucune transition n'est possible entre état singulet $S=0$ et état triplet:

$$\Delta S = 0$$

- Seules sont permises les transitions satisfaisant à:

$$\Delta L = \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1$$

La transition $J=0 \rightarrow J=0$ étant exclue.

c) Le couplage s-s

Les énergies E des différents niveaux sont données par la relation :

$$E = E_0 + \Delta E$$

avec :

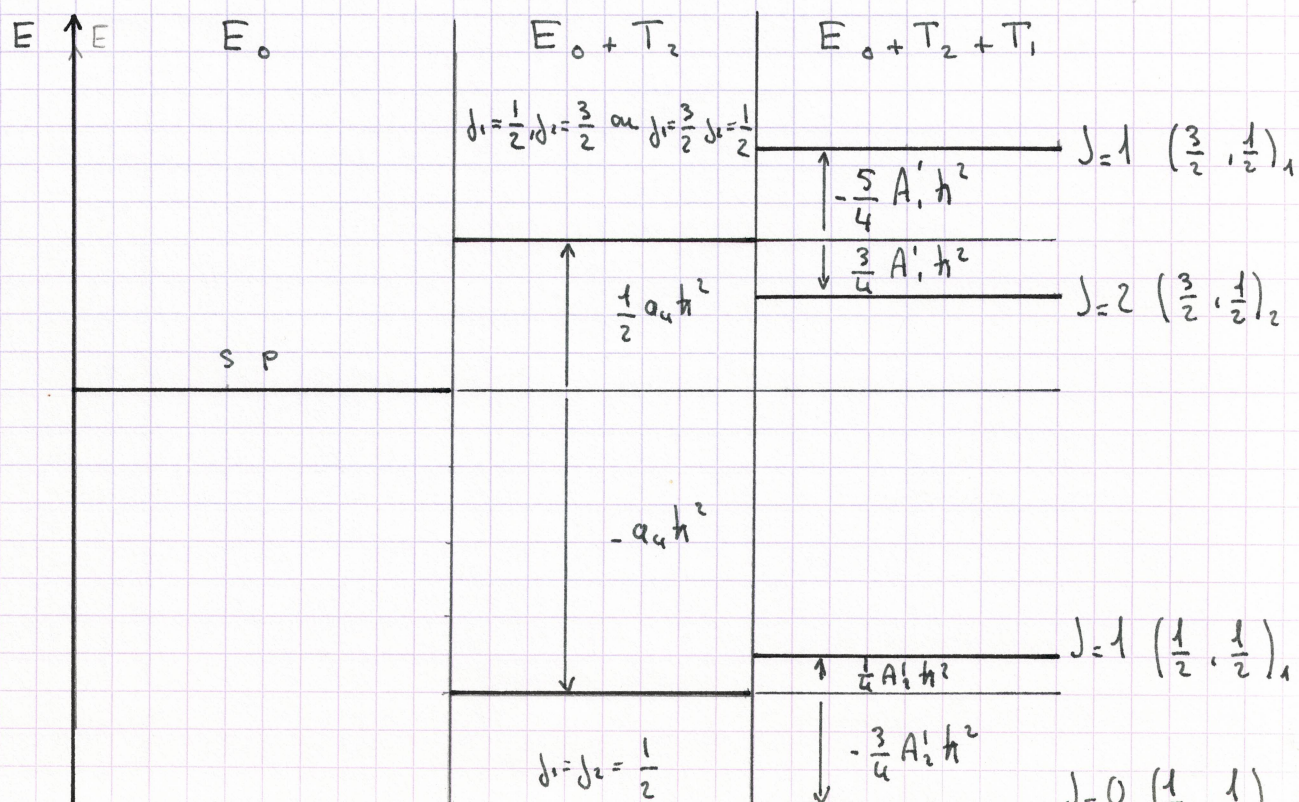
$$\Delta E = a_3 \vec{P}_1 \cdot \vec{S}_1 + a_4 \vec{P}_2 \cdot \vec{S}_2 + A' \vec{J}_1 \cdot \vec{J}_2$$

c'est à dire en explicitant les produits scalaires :

$$\Delta E = \frac{a_3 \hbar^2}{2} \left(j_1(j_1+1) - l_1(l_1+1) - s_1(s_1+1) \right) + \frac{a_4 \hbar^2}{2} \left(j_2(j_2+1) - l_2(l_2+1) - s_2(s_2+1) \right) + \frac{A' \hbar^2}{2} \left(J(J+1) - j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1) \right)$$

Nous pouvons ainsi préciser les positions relatives des différents niveaux. Les coefficients a_3 , a_4 et A' peuvent avoir, suivant les cas considérés, des valeurs positives ou négatives.

Considérons le cas d'un atome ayant deux électrons extérieurs : un électron s et un électron p. Représentons sans faire d'un graphe la disposition des niveaux d'énergie.



12) Méthode du champ "self consistant" de Hartree Fock.

a) Méthode générale.

Lorsque l'on néglige l'interaction spin-orbite, l'hamiltonien d'un système atomique à N électrons est donné par la relation:

$$H = \sum_i \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Z e^2}{r_i} \right) + \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

L'énergie du système atomique est donnée par la relation:

$$J = \int \Psi^* H \Psi$$

L'énergie de l'état fondamental du système atomique est obtenue en minimisant l'intégrale J . Nous avons donc:

$$E_0 = \min \int \Psi^* H \Psi$$

Nous utiliserons une méthode variationnelle pour calculer cette énergie E_0 .

Nous voulons minimiser la quantité:

$$J = \int \Psi^* H \Psi$$

où Ψ est la fonction d'onde du système qui satisfait à la condition de normalisation:

$$\int \Psi^* \Psi = 1$$

Soit $\delta \Psi$ une variation de la fonction Ψ . L'intégrale J est minimum lorsque l'on a:

$$\int \delta \Psi^* H \Psi + \int \Psi^* H \delta \Psi = 0$$

et:

$$\int \delta \psi^* \cdot \psi + \int \psi^* \cdot \delta \psi = 0$$

En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange nous écrivons ces deux relations sous la forme:

$$\int \delta \psi^* (H - E) \psi + \int \delta \psi (H - E) \psi^* = 0$$

Cette relation est satisfaite par des variations $\delta \psi$ et $\delta \psi^*$ sous la condition que ψ et ψ^* vérifient l'équation de Schrödinger

$$(H - E) \psi = 0$$

$$(H - E) \psi^* = 0$$

b) Atomes à N électrons

Écrivons l'hamiltonien du système atomique sous la forme:

$$H = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij}$$

avec:

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m} - Z \frac{e^2}{r_i}$$

$$V_{ij} = \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Nous voulons calculer l'énergie de l'état fondamental du système atomique. La fonction d'onde ψ est déterminée par l'équation:

$$\delta S = \delta \int \psi^* H \psi = 0$$

sous la condition:

$$\int \psi^* \psi = 1$$

Preons comme fonction d'onde d'essai la fonction d'onde:

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \cdot \varphi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \varphi_i(\vec{r}_i) \cdot \dots \cdot \varphi_N(\vec{r}_N)$$

où $\varphi_i(\vec{r}_i)$ est la fonction d'onde de l'électron i . Le choix de cette fonction d'onde Ψ sous la forme d'un simple produit des fonctions d'onde individuelle de chaque électron correspond au fait que l'on considère les électrons indépendants entre eux. L'énergie J du système atomique est donc donnée par la relation:

$$J = \sum_i \int \varphi_i^* H_i \varphi_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \int \varphi_i^* \varphi_j^* V_{ij} \varphi_i \varphi_j$$

Nous aurons ainsi par la quantité δJ la relation:

$$\delta J = \sum_i \int \delta \varphi_i^* \left\{ H_i + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^* V_{ij} \varphi_j \right\} \varphi_i = 0$$

avec la condition:

$$\int \delta \varphi_i^* \cdot \varphi_i = 0$$

qui s'écrit encore:

$$\varepsilon_i \int \delta \varphi_i^* \cdot \varphi_i = \int \delta \varphi_i^* \varepsilon_i \varphi_i = 0$$

où ε_i est un multiplicateur de Lagrange.

Nous obtenons l'équation:

$$\delta J = \sum_i \int \delta \varphi_i^* \left\{ H_i + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^* V_{ij} \varphi_j - \varepsilon_i \right\} \varphi_i = 0$$

Les variations $\delta \varphi_i^*$ étant indépendantes, cette équation est satisfaite sous la condition que les fonctions d'onde φ_i et φ_j vérifient l'équation de Schrödinger:

$$\left\{ H_i + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^* V_{ij} \varphi_j - \varepsilon_i \right\} \varphi_i = 0$$

Nous avons ainsi un système de N équations.

La résolution de ce système de N équations se fait par approximations successives.

L'approximation d'ordre zéro consiste à prendre pour les fonctions d'aide φ_i^0 les fonctions d'aide hydrogénoïde.

En utilisant ces fonctions d'aide au calcul la quantité:

$$U_i^0(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^* V_{ij} \varphi_j$$

qui représente l'énergie moyenne d'interaction de l'électron i avec tous les autres électrons. En remplaçant ces quantités dans les équations de Schrödinger, on obtient un système de N équations, permettant d'évaluer les fonctions d'aides φ_i^1 à l'approximation d'ordre un:

$$\{H_i + U_i^0 - \epsilon_i\} \varphi_i^1 = 0$$

Une fois ce système résolu, on calcule la nouvelle énergie moyenne d'interaction:

$$U_i^1(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^{1*} V_{ij} \varphi_j$$

et l'on obtient ainsi le système de N équations permettant d'évaluer les fonctions d'aide φ_i^2 à l'approximation d'ordre deux:

$$\{H_i + U_i^1 - \epsilon_i\} \varphi_i^2 = 0$$

Si ce processus converge, nous pourrions continuer le calcul jusqu'à ce que l'on trouve l'énergie d'interaction:

$$U_i(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^* V_{ij} \varphi_j$$

qui nous donnera le système de N équations permettant d'évaluer les fonctions d'aide φ_i :

$$\{H_i + V_i(\vec{r}_i) - \varepsilon_i\} \varphi_i(\vec{r}_i) = 0$$

Ces fonctions d'aide φ_i sont celles qui donnent l'énergie de l'état fondamental du système atomique, qui est telle que :

$$E_0 = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \int \varphi_i^* \varphi_j^* V_{ij} \varphi_i \varphi_j$$

Preons maintenant comme fonction d'aide d'essai la fonction d'aide donnée par :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det} \{ \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i, \dots, \varphi_j, \dots, \varphi_N \}$$

L'énergie J du système atomique est donnée par la relation :

$$\begin{aligned} N! \cdot J &= \sum_i \int \varphi_i^*(\vec{r}_i) H_i \varphi_i(\vec{r}_i) d^3\vec{r}_i \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \int \varphi_i^*(\vec{r}_i) \varphi_j^*(\vec{r}_j) V_{ij} \varphi_i(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_j) d^3\vec{r}_i d^3\vec{r}_j \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \int \varphi_i^*(\vec{r}_i) \varphi_j^*(\vec{r}_j) V_{ij} \varphi_i(\vec{r}_j) \varphi_j(\vec{r}_i) d^3\vec{r}_i d^3\vec{r}_j \end{aligned}$$

Nous aurons ainsi pour la quantité δJ la relation :

$$\begin{aligned} N! \cdot \delta J &= \sum_i \int \delta \varphi_i^*(\vec{r}_i) \left\{ H_i + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\vec{r}_j) V_{ij} \varphi_j(\vec{r}_j) d^3\vec{r}_j \right\} \varphi_i(\vec{r}_i) d^3\vec{r}_i \\ &+ \sum_i \int \delta \varphi_i^*(\vec{r}_i) \left\{ \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\vec{r}_j) V_{ij} \varphi_i(\vec{r}_j) d^3\vec{r}_j \right\} \varphi_j(\vec{r}_i) d^3\vec{r}_i = 0 \end{aligned}$$

avec la condition :

$$\int \delta \varphi_i^*(\vec{r}_i) \cdot \varphi_i(\vec{r}_i) d^3\vec{r}_i = 0$$

qui s'écrit encore:

$$\int \delta \varphi_i^*(\vec{R}_i) \cdot \varepsilon_i \cdot \varphi_i(\vec{R}_i) d^3 \vec{R}_i = 0$$

où ε_i est un multiplicateur de Lagrange.

Nous obtenons l'équation:

$$\sum_i \int \delta \varphi_i^*(\vec{R}_i) \left\{ H_i + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\vec{R}_j) V_{ij} \varphi_j(\vec{R}_j) d^3 \vec{R}_j - \varepsilon_i \right\} \varphi_i(\vec{R}_i) d^3 \vec{R}_i \\ + \sum_i \int \delta \varphi_i^*(\vec{R}_i) \left\{ \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\vec{R}_j) V_{ij} \varphi_j(\vec{R}_j) d^3 \vec{R}_j \right\} \varphi_j(\vec{R}_i) d^3 \vec{R}_i = 0$$

Les variations $\delta \varphi_i^*$ étant indépendantes, cette équation est satisfaite sous la condition que les fonctions d'onde φ_i et φ_j vérifient l'équation de Schrödinger:

$$\left\{ H_k + V_{j,k} - \varepsilon_i \right\} \varphi_i(\vec{R}_k) + V_{i,j} \cdot \varphi_j(\vec{R}_k) = 0$$

avec:

$$V_{j,k} = \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\vec{R}_j) \cdot V_{ij} \cdot \varphi_j(\vec{R}_j) d^3 \vec{R}_j$$

et:

$$V_{i,j} = \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\vec{R}_j) \cdot V_{ij} \cdot \varphi_i(\vec{R}_j) d^3 \vec{R}_j$$

Nous avons ainsi un système de N équations.

c) Atomes à deux électrons.

Considérons un atome d'hélium dans son état excité (un électron dans l'état $1s$ et l'autre dans l'état excité mP). Les états para correspondant à un spin total $S = 0$ ont pour fonction d'onde:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{mP}(\vec{r}_2) + \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \varphi_{mP}(\vec{r}_1) \right\}$$

et les états ortho correspondant à un spin total $S=1$ ont pour fonction d'aide:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{me}(\vec{r}_2) - \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \varphi_{me}(\vec{r}_1) \}$$

Ou pose:

$$\varphi_1 = \varphi_{1s} \text{ et } \varphi_2 = \varphi_{me}$$

Nous aurons alors des fonctions d'aide de la forme:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) + \varepsilon \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) \}$$

avec $\varepsilon = +1$ pour les états para, et $\varepsilon = -1$ pour les états ortho.

Nous aurons pour l'énergie J de l'atome:

$$\begin{aligned} J = & \int \varphi_1^*(\vec{r}_1) H_1 \varphi_1(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_1 + \int \varphi_2^*(\vec{r}_2) H_2 \varphi_2(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_2 \\ & + \int \varphi_1^*(\vec{r}_1) \varphi_2^*(\vec{r}_2) V_{1,2} \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \\ & + \int \varphi_1^*(\vec{r}_1) \varphi_2^*(\vec{r}_2) V_{1,2} \varphi_1(\vec{r}_2) \varphi_2(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \end{aligned}$$

avec:

$$H_i = - \left(\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{Ze^2}{r_i} \right)$$

$$V_{1,2} = \frac{e^2}{r_{1,2}}$$

En utilisant la méthode variationnelle nous aurons à résoudre le système de deux équations suivant:

$$[H_i + U_{22} - \varepsilon_1] \varphi_1(\vec{r}_i) + \varepsilon U_{1,2} \varphi_2(\vec{r}_i) = 0$$

$$[H_{i'} + U_{11} - \varepsilon_2] \varphi_2(\vec{r}_{i'}) + \varepsilon U_{1,2} \varphi_1(\vec{r}_{i'}) = 0$$

avec:

$$U_{1,2} = \int \varphi_1^*(\vec{r}_i) V_{1,2} \varphi_2(\vec{r}_i) d^3\vec{r}_i$$

$$U_{1,1} = \int \varphi_1^*(\vec{r}_i) V_{1,1} \varphi_1(\vec{r}_i) d^3\vec{r}_i$$