

# Chapitre III

## Systèmes polyélectroniques

### Atomes

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

##### 1.1. Hamiltonien atomique ; exemple de l'hélium

Si nous supposons, comme pour l'atome d'hydrogène, que le noyau de charge  $Z$  est immobile au centre de masse du système comprenant en outre (si l'atome est neutre)  $Z$  électrons  $i, j$ , etc., la position relative des particules d'un atome quelconque peut être repérée par les variables  $\vec{r}_i, \vec{r}_j$  etc. (Fig. 1).

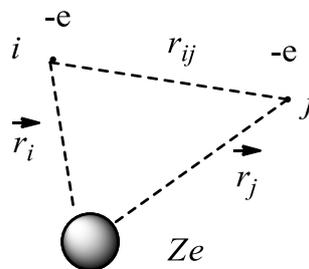


Fig. 1 Variables décrivant un atome

L'hamiltonien  $\hat{H}$  s'écrit comme la somme des énergies cinétiques des électrons dont les coordonnées sont abrégées en  $i$  et  $j$  pour  $\vec{r}_i$  et  $\vec{r}_j$  respectivement, des énergies d'interaction de chaque électron avec le noyau et avec chaque autre électron, soit en u.a.:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \left( -\frac{1}{2} \Delta(i) - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}}$$

Le dernier terme fait intervenir les distances entre électrons  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ . La condition  $i < j$  dans la dernière somme est nécessaire pour ne pas compter deux fois les interactions électroniques avec les termes en  $r_{ij}$  et  $r_{ji}$ .

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

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

et l'énergie potentielle électrostatique des trois particules

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

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

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

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

## 1.2. Approximation orbitale

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

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

où  $\hat{H}(1)$  et  $\hat{H}(2)$  ne dépendent respectivement que d'une seule variable et s'identifient à l'hamiltonien de l'ion hydrogénoïde  $\text{He}^+$ . Les solutions  $\Psi_{n,l,m}(1)$  et  $\Psi_{n,l,m}(2)$  en sont donc

connues (cf. chapitre II). Soient  $\Psi_1(1)$  et  $\Psi_2(2)$  deux de ces solutions, de valeurs propres respectives  $E_1$  et  $E_2$ . Montrons que le produit  $\Psi_1(1)\Psi_2(2)$  est une fonction propre de  $\hat{H}'$  de valeur propre  $E_1 + E_2$ . Compte tenu en effet que  $\hat{H}(1)$  et  $\hat{H}(2)$  n'agissent respectivement que sur des fonctions de 1 et de 2, on a :

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

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

### 1.3. Méthode des variations

#### 1.3.1. Principe de la méthode

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

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

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

Comme  $\Psi$  est normalisée, on peut écrire :

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

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

$$|\Psi\rangle = \sum_a c_a |a\rangle$$

d'où, en portant cette expression dans le dernier bracket et en tenant compte du fait que

$$\langle a | \hat{H} | b \rangle = \langle a | b \rangle E_b = 0 \text{ si } a \neq b :$$

$$\begin{aligned} \left( \sum_a c_a^* \langle a | \right) (\hat{H} - E_0) \left( \sum_b c_b | b \rangle \right) &= \sum_a c_a^* c_a (\langle a | \hat{H} | a \rangle - \langle a | E_0 | a \rangle) = \sum_a c_a^* c_a (\langle a | E_a - E_0 | a \rangle) \\ &= \sum_a c_a^* c_a (E_a - E_0) \end{aligned}$$

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

$$E - E_0 > 0$$

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

### **Méthode des variations**

Si une fonction approchée  $\Psi$  de l'état fondamental d'un système d'hamiltonien  $\hat{H}$  dépend d'un paramètre ajustable  $\lambda$ , l'énergie moyenne correspondante  $E(\lambda) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  est d'autant plus proche de la valeur exacte  $E_0$  qu'elle est plus faible. On cherchera donc  $\lambda$  qui minimise  $E(\lambda)$ , ce qui implique la condition *nécessaire, mais non suffisante* :

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

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

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

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

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

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

Le paramètre  $\zeta$  est déterminé par la condition variationnelle

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

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

$$\zeta = 1,6875$$

Cette valeur est inférieure à 2. En effet, dans l'ion hydrogéoïde  $\text{He}^+$ , l'électron se trouve en moyenne plus près du noyau que dans l'atome He, puisqu'il n'est pas soumis à la répulsion d'un deuxième électron. Dans la fonction biélectronique non optimisée ( $\zeta = 2$ ) avec l'hamiltonien complet contenant le terme en  $1/r$ , les deux électrons sont donc trop près l'un de

l'autre, ce qui surestime leur répulsion. La valeur de  $\zeta$  est un compromis qui diminue l'attraction noyau-électrons, pour compenser le fait que la répulsion électronique n'est pas explicitement considérée dans la fonction  $\Psi$ . Dans le système optimisé, chacun des électrons subit une attraction nucléaire diminuée, « écrantée » par le deuxième électron. Ce résultat est généralisable à tous les atomes dans l'approximation orbitale. La fonction d'onde de chaque électron est celle d'un atome hydrogénoïde dont la charge nucléaire a été diminuée par une certaine *constante d'écran*  $\sigma$ , en prenant la valeur

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

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

$$\hat{H}(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i + \frac{Z(1-\sigma_i)}{r_i}$$

Il existe des tables de valeurs empiriques permettant de calculer  $Z_i^*$  « vu » par un électron donné  $i$ , selon la couche et sous-couche dans laquelle il se trouve, en faisant la somme des contributions à  $\sigma_i$  des autres électrons formant écran (constantes de Slater).

## 2. Introduction du spin, indiscernabilité des électrons et principe de Pauli

### 2.1. Spin-orbitales

Une fonction multiélectronique doit encore tenir compte du spin des électrons (Chap. III § 3). Chaque fonction monoélectronique d'un électron  $i$  dans l'approximation orbitale est prise sous la forme d'un produit  $u$  de la fonction des coordonnées spatiales  $\phi$  de l'électron et d'une fonction de spin  $\sigma$ , constituant une spin-orbitale :

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

La fonction  $\sigma$  est  $\alpha$  ou  $\beta$  selon que l'électron est dans un état  $m_s = 1/2$  ou  $m_s = -1/2$

## 2.2. Indiscernabilité des électrons, déterminant de Slater

Une fonction d'onde multiélectronique doit encore satisfaire à la condition *d'indiscernabilité des particules*. Selon ce principe, on ne peut distinguer deux particules appartenant à un même système, comme deux électrons d'un atome ou d'une molécule. Il en résulte que si dans la fonction d'onde on permute les coordonnées  $i$  et  $j$  de deux particules, l'état physique du système doit être inchangé. En particulier, il doit donc correspondre en tout point à la même densité de probabilité. Ceci implique, en supposant une fonction  $\Psi$  réelle :

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

Le signe (+ ou -) à retenir dépend du type de particule. Pour les *bosons*, de spin nul ou entier (photons, noyau d'hélium 4, ...), c'est le signe +. Pour les *fermions*, de spin demi-entier (électron, proton, neutron, noyau d'hélium 3 ...), c'est le signe -. Dans le cas des électrons donc, la fonction d'onde doit changer de signe si on permute les coordonnées de deux d'entre eux. On dit que cette fonction est *antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées de deux électrons*<sup>1</sup>. On peut constater que cette indiscernabilité n'est pas réalisée par un simple produit de deux fonctions monoélectroniques. Ainsi les produits  $u_1(1).u_2(2)$  et  $u_1(2).u_2(1)$  ne sont liés en général par aucune relation si les fonctions  $u_1$  et  $u_2$  sont différentes et si les positions des électrons 1 et 2 sont différentes. Elle peut être réalisée de manière élégante sous la forme d'un *déterminant de Slater*, construit comme suit : on place dans chaque colonne (par exemple), les  $n$  fonctions monoélectroniques. Puis on leur affecte l'électron 1 dans la première, l'électron 2 dans la deuxième, etc.

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

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

On remarque que si on affecte deux électrons, par exemple 1 et 2, à la même spin-orbitale, par exemple  $u_1$ , la deuxième ligne est identique à la première et le déterminant est nul. Ainsi, il n'existe pas de système dans lequel deux électrons soient décrits par la même spin-orbitale.

<sup>1</sup> Il ne faut pas confondre la symétrie (antisymétrie) relative à l'échange des coordonnées de deux particules, avec celle relative à une opération de symétrie de nature géométrique telle qu'elle a été évoquée au Chapitre II et sera développée au Chapitre V.

Si, donc, deux électrons ont la même fonction d'onde spatiale, ils doivent avoir des fonctions de spin différentes. *Le principe d'antisymétrie est équivalent ici au principe d'exclusion de Pauli.*

### 3. Atomes polyélectroniques

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

#### 3.1. Energie des orbitales d'un atome polyélectronique

Des fonctions monoélectroniques approchées sont obtenues, comme montré en 1.3. en remplaçant dans des fonctions hydrogénoïdes la charge nucléaire  $Z$  par une charge  $\zeta < Z$  qui tient partiellement compte des autres électrons.

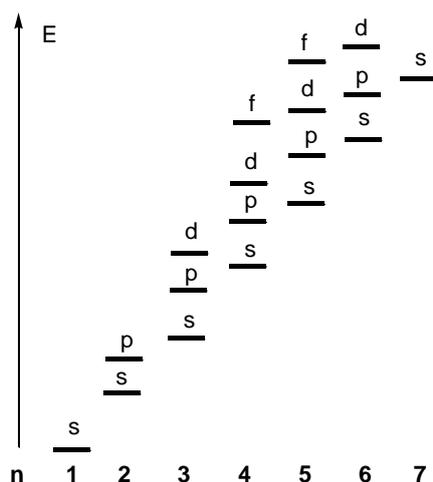


Fig. 2. Ordre énergétique habituel des orbitales atomiques

Cette « charge effective » dépend non seulement de  $n$ , mais aussi de  $l$  : en présence du même noyau, deux électrons  $np$ , par exemple, n'ont pas la même énergie qu'un électron  $ns$  et un

électron  $np$ , puisque leurs densités ne sont pas réparties de la même façon dans l'espace. On peut remarquer en particulier que, seuls, les électrons  $s$  ont une densité non nulle sur le noyau, alors que les fonctions  $p$  présentent un plan nodal en ce point, que les fonctions  $d$  en présentent deux etc. d'où une énergie croissante dans l'ordre  $ns, np, nd$  etc. On observe en général l'ordre énergétique indiqué sur la Fig. 2 que la *règle de Klechkovsky* (ou la règle de «  $n + l$  croissant ») permet de retrouver.

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

### 3.2.1. Paramètres influant sur l'énergie des atomes

Si un atome comporte  $Z$  électrons, ceux-ci tendent à occuper, à l'état fondamental, les orbitales atomiques dans l'ordre croissant d'énergie de la Figure 2, et l'énergie totale dépend d'abord de la configuration électronique. Par exemple, la configuration  $2s^2 2p^1 3s^1$  de l'atome de carbone est d'énergie supérieure à la configuration  $2s^2 2p^2$  qui est l'état fondamental. Cependant, si elle ne dépendait que de celle-ci, l'énergie serait le même quelle que soit la répartition des deux derniers électrons de cette configuration dans les trois orbitales  $2p$  et leurs spins. Or, en tenant compte du principe de Pauli, il existe quinze combinaisons différentes de ces deux paramètres (cf. tableau 1 du § 3.3.3 suivant). En réalité, l'interaction des électrons n'est décrite qu'approximativement par l'adjonction des constantes d'écran  $\sigma$ . L'énergie de deux électrons ne dépend donc pas seulement de leurs couches  $n_1$  et  $n_2$  respectives et des nombres  $l_1$  et  $l_2$  associés au module de leurs moments cinétiques par les relations  $|\vec{l}_1|^2 = l_1(l_1 + 1)$  et  $|\vec{l}_2|^2 = l_2(l_2 + 1)$ . Le calcul rigoureux de cette énergie est complexe et on demandera à la lectrice ou au lecteur d'admettre qu'elle dépend également :

- de la somme  $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$  de ces moments, à laquelle correspond un nombre quantique  $L$  tel que  $|\vec{L}|^2 = L(L + 1)$

- de la somme  $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$  des moments cinétiques de spin des électrons, à laquelle est associé un nombre quantique  $S$  tel que  $|\vec{S}|^2 = S(S + 1)$ . Le principe d'antisymétrisation impose à la fonction d'espace une expression qui dépend de celle de la fonction de spin, de sorte que l'énergie d'interaction entre les électrons dépend indirectement de l'état de spin (cf. *infra* § 4.2. de ce chapitre).

- enfin, de la façon dont  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  se combinent<sup>2</sup> pour donner une somme  $\vec{J}$  à laquelle est associée un nombre  $J$  (*nombre quantique interne*) tel que  $|\vec{J}|^2 = J(J+1)$ .

### 3.2.2. Composition des moments orbitaux de deux électrons

Nous avons vu, dans le modèle vectoriel des moments, que le nombre  $l$  est la valeur algébrique maximale de la projection  $m_l$  du vecteur  $\vec{l}$  :  $l = \max(m_l)$ . On a donc pour  $\vec{l}_1$  et  $\vec{l}_2$  :

$$l_1 = \max(m_{l1})$$

$$l_2 = \max(m_{l2})$$

La somme  $\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$  peut prendre un certain nombre de valeurs selon l'orientation relative de  $l_1$  et  $l_2$ . Pour chacune de ces valeurs de  $\vec{L}$ , le nombre quantique  $L$  est défini comme la valeur algébrique maximale de sa projection  $M_L$ . Par ailleurs, comme la projection d'une somme de vecteurs est la somme de leurs projections, on a toujours  $M_L = m_{l1} + m_{l2}$ .

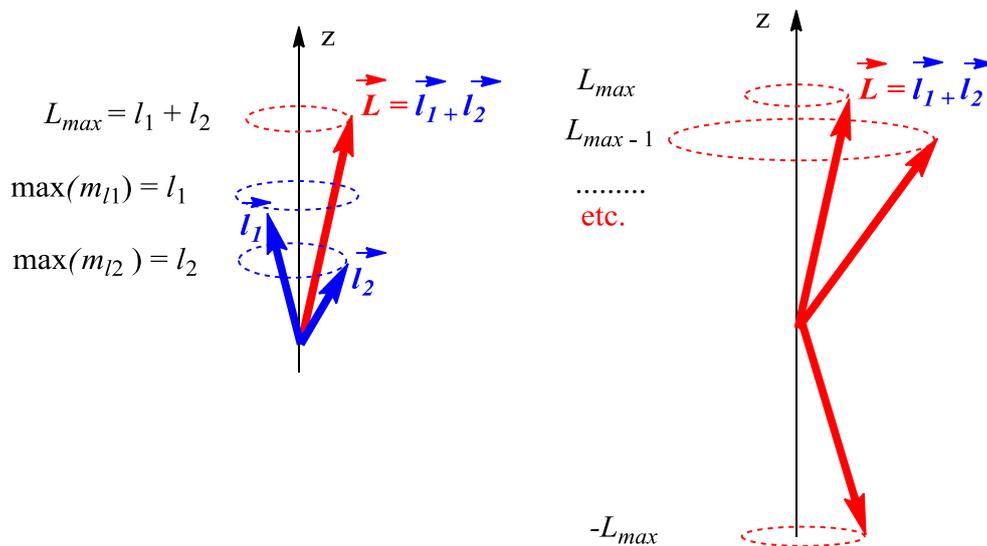


Fig. 3 Combinaison de  $\vec{l}_1$  et  $\vec{l}_2$  pour donner la somme  $\vec{L}$  de module maximal (à gauche) ; valeurs possibles de sa projection  $M_L$  sur un axe (à droite). On note que les projections sur d'autres axes sont indéterminées (cf. Chp. I § 5.3)

Supposons que  $\vec{l}_1$  soit orienté vers les  $z > 0$  avec sa plus grande projection  $m_{l1}$  possible, soit  $l_1$ .

- Le plus grand module possible de  $\vec{L}$  est obtenu (Fig. 3) quand  $\vec{l}_2$  est également orienté vers les  $z > 0$  avec sa plus grande projection possible  $m_{l2}$ , soit  $l_2$ . On aura alors  $M_L = l_1 + l_2$  qui est sa plus grande valeur possible dans cette orientation relative des deux vecteurs  $\vec{l}_1$  et  $\vec{l}_2$ , soit  $L = l_1 + l_2$ .

<sup>2</sup> Nous nous limitons ici au couplage L-S, valable pour les atomes « légers »

- Le plus petit module possible de  $\vec{L}$  est obtenu quand  $\vec{l}_2$  au contraire orienté vers les  $z < 0$  avec sa plus grande projection possible en valeur absolue, soit  $-l_2$ . Si on suppose (cas de la Fig. 4)  $l_1 > l_2$ , alors  $M_L = l_1 - l_2$ , qui est sa plus grande valeur possible dans cette orientation relative de  $\vec{l}_1$  et  $\vec{l}_2$ , soit  $L = l_1 - l_2$ .

Finalement, dans le cas général :

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

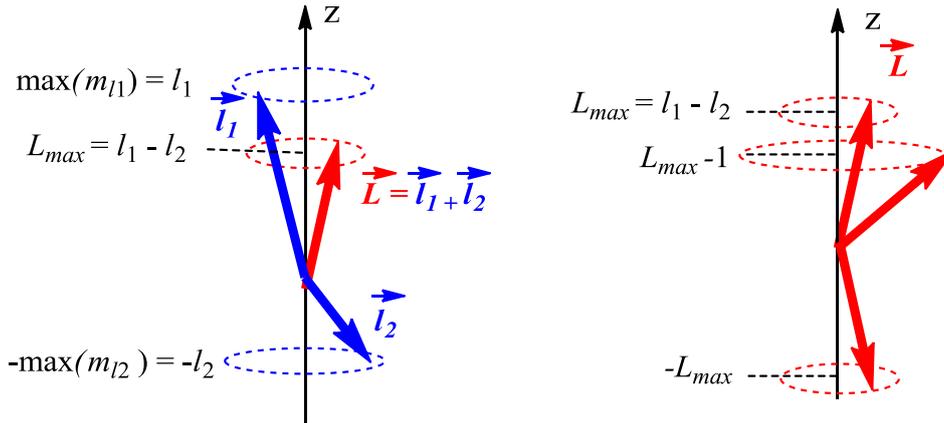


Fig. 4 Combinaison de  $\vec{l}_1$  et  $\vec{l}_2$  pour donner la somme  $\vec{L}$  de module minimal (à gauche) ; valeurs possibles de sa projection  $M_L$  (à droite).

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

### 3.2.3. Composition des spins ; multiplicité

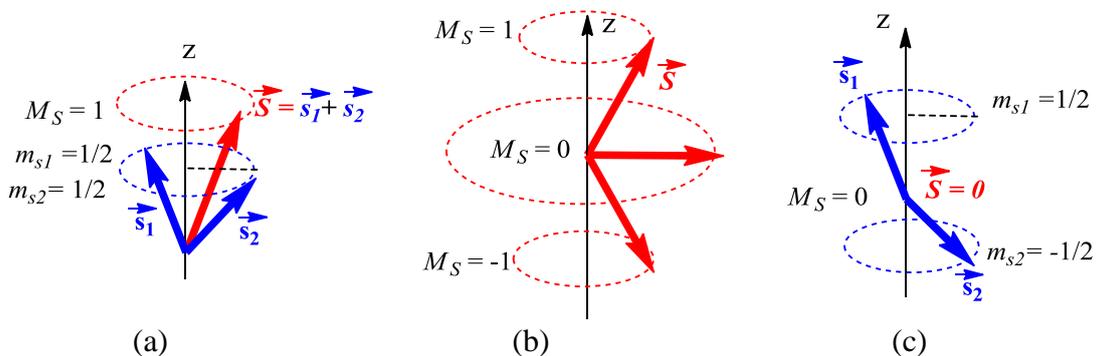


Fig. 5 Composition de deux spins ; (a) combinaison des spins dans l'état triplet  $S = 1$  et (b) valeurs possibles de sa projection  $M_S$  ; (c) combinaison des spins dans l'état singulet  $S = 0$ .

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

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

### 3.2.4. Composition de $\vec{L}$ et de $\vec{S}$ ; nombre quantique interne $J$ et couplage spin-orbite

Comme on l'a dit plus haut, l'énergie d'un atome est essentiellement déterminée par sa configuration électronique et les nombre  $L$  et  $S$ . Cependant de faibles différences d'énergie sont induites par la manière dont  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  se combinent. Leur somme  $\vec{J}$  est un moment cinétique de nombre quantique  $J$ , dit *nombre quantique interne*, de projection  $M_J$ , tel que, de manière analogue à la composition de  $\vec{l}_1$  et  $\vec{l}_2$ :

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

Cette dernière interaction, le *couplage spin-orbite*, est de nature magnétique, entre les moments magnétiques orbitaux dus à  $\vec{L}$  et ceux de spin dus à  $\vec{S}$ . Ce résultat s'interprète en considérant que dans un repère lié à l'électron (où celui-ci est immobile), le noyau est en rotation autour de lui et crée à l'endroit de l'électron un champ magnétique qui croît avec  $L$  et  $Z$ . Ce champ magnétique interagit avec le moment magnétique des spins d'où un terme énergétique de la forme  $\zeta(Z) \vec{L} \cdot \vec{S}$ . L'énergie associée dépend fortement de la charge du noyau ; on peut montrer qu'elle augmente comme  $Z^4$ . Le produit scalaire  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  pour  $L$  et  $S$  donnés dépend de leur orientation relative, donc de  $J$ . Ainsi deux états de mêmes  $L$  et  $S$ , mais de  $J$  différents n'ont pas la même énergie (cf. chapitre XI, § 2.2.)

### 3.2.5. Nomenclature des états atomiques

Un état atomique<sup>3</sup> est désigné par les symboles :

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

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

#### *Règle de Hund*

Sa configuration électronique étant donnée, l'état *le plus stable* d'un atome présente, dans l'ordre d'importance décroissante :

- la plus grande valeur de  $S$  possible (multiplicité  $2S + 1$  maximale)
- la plus grande valeur possible de  $L$
- la plus petite valeur possible de  $J$  si la sous-couche est moins qu'à demi remplie ; la plus grande valeur possible de  $J$  si elle est plus qu'à demi remplie.

### 3.2.6. Microétats associés à un état donné

Un microétat est défini par un ensemble des valeurs  $m_l$  et  $m_s$  de chaque électron d'un système. A chaque microétat correspond un couple  $M_L = \sum m_l$  et  $M_S = \sum m_s$ . Dans un état donné de l'atome, il y a autant de microétats que de couples de valeurs *possibles*  $M_L, M_S$  (respectant le principe d'exclusion).

Par exemple, pour un état  $^2P, L = 1$ , d'où trois valeurs de  $M_L (-1, 0, +1)$  ; pour chacune d'entre elles, il y a deux valeurs de  $M_S (+\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2})$ , d'où six couples  $M_L, M_S$  possibles et donc six microétats différents.

Il est donc facile, étant donné un état, de calculer le nombre correspondant de microétats et les valeurs de  $M_L$  et  $M_S$  qu'il peut engendrer. On est cependant plus souvent confronté au problème inverse, plus délicat : étant donnée une configuration électronique, quels sont les états possibles qui lui correspondent ?

<sup>3</sup> On peut distinguer l'état atomique qui correspond à une valeur donnée de  $M_J$ , et le « terme » ou « terme spectral » qui inclut l'ensemble des valeurs de  $M_J$  et est défini par seulement  $L$  et  $S$ .

### 3.3. Identification des états correspondant à une configuration donnée

#### 3.3.1. Sous-couche complète

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

#### 3.3.2. Systèmes à un électron ou à un électron « actif »

L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes présentent un seul électron et on a évidemment  $L = l$  et  $M_L = m_l$ . On a quant au spin  $S = 1/2$  d'où  $M_S = \pm 1/2$  et  $J = L \pm 1/2$ .

Les atomes présentant des sous-couches complètes, plus un électron, se comportent de façon analogue. En effet, d'après le paragraphe précédent, l'ensemble des sous-couches complètes ne contribuent ni au moment orbital  $L$  ni au spin, dont la valeur ne dépend que de l'électron célibataire, déterminant l'état fondamental de l'atome. En outre dans les états excités de plus basse énergie, seul, en général, cet électron célibataire change de niveau d'énergie. Ainsi, les alcalins se comportent comme des atomes à un électron (un électron « actif », cf. Chapitre XI, § 2.2).

Les atomes comportant une sous-couche externe complète moins un électron ( $p^5$ ,  $d^9$  etc.) ont des états identiques à ceux comportant un seul électron ( $p^1$ ,  $d^1$  etc.) selon la « règle du trou équivalent ».

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

Des électrons dans des sous-couches différentes sont dits « non-équivalents ». L'atome d'hélium  $1s^2$  à l'état fondamental est, d'après ce qui précède,  $^1S$ . A l'état excité  $1s^1 2p^1$ , les deux électrons appartiennent à des sous couches différentes. Ils peuvent combiner sans contrainte de spin toutes les valeurs possibles de  $m_l$  provenant de l'électron  $1s$  ( $l_1 = 0$ ) et de l'électron  $2p$  ( $l_2 = 1$ ). Les moments orbitaux se combinent selon la règle du 3.2 :  $L$  varie de  $l_2 - l_1 = 1$  à  $l_2 + l_1 = 1$ . C'est un état  $P$ . Pour chaque valeur de  $L$ , on a deux valeurs possibles de  $S$ ,  $s_1 + s_2 = 1$  et  $s_1 - s_2 = 0$ . On retrouve pour le spin un état singulet et un état triplet. Pour le singulet,  $J$  peut varier de  $1 - 0$  à  $1 + 0$ , soit  $J = 1$  : on a un état  $^1P_1$ . Pour le triplet,  $J$  peut varier

de  $3 - 1 = 2$  à  $3 + 1 = 4$ . On a des états  ${}^3P_1$ ,  ${}^3P_2$ ,  ${}^3P_3$  et  ${}^3P_4$ . D'après la règle de Hund, l'état le plus stable est  ${}^3P_1$ .

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

Des électrons appartenant à la même sous-couche sont dits « équivalents ». Le problème est compliqué, par rapport au cas précédent, par le fait qu'il existe des restrictions dans les combinaisons possibles de  $m_l$  et  $m_s$  : par exemple, si les deux électrons sont dans l'état  $m_l = 1$  (même case quantique), ils doivent avoir des spins opposés  $m_{s1} = -m_{s2}$  en raison du principe de Pauli. Dans ce cas il est préférable de recenser tous les microétats possibles, de calculer pour chacun les valeurs de  $M_L$  et  $M_S$ , et d'en déduire l'ensemble des états *pouvant* donner toutes ces valeurs *et elles seules* (sans chercher à attribuer chaque microétat à un état particulier, ce qui n'est pas toujours possible, cf. § 4.4). Nous donnons l'exemple de l'atome de carbone  $2s^2 2p^2$ . La sous-couche complète  $s^2$  ne contribue pas aux moments et le problème se ramène aux seuls électrons 2p.

N°	$m_l = -1$	$m_l = 0$	$m_l = +1$	$M_L$	$M_S$	Etat
1	↑↓			-2	0	${}^1D$
2		↑↓		0	0	
3			↑↓	+2	0	
4	↑	↓		-1	0	
5		↑	↓	+1	0	
6	↓	↑		-1	0	${}^3P$ $M_S = 0$
7	↑		↓	0	0	
8		↓	↑	+1	0	
9	↓		↑	0	0	${}^1S$
10	↑	↑		-1	+1	${}^3P$ $M_S = 1$
11	↑		↑	0	+1	
12		↑	↑	+1	+1	
13	↓	↓		-1	-1	${}^3P$ $M_S = -1$
14	↓		↓	0	-1	
15		↓	↓	+1	-1	

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

Dans le tableau 1, on a disposé les électrons dans les cases  $m_l = -1, 0, +1$  avec les deux spins  $m_s$  possibles, de façon compatible avec le principe de Pauli (c'est-à-dire deux électrons de spins opposés au maximum dans chaque case). On a calculé les valeurs correspondantes de  $M_L$  et  $M_S$ . On dénombre ainsi 15 microétats.

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

Parmi les microétats restants, la valeur maximale de  $M_L$  est 1, d'où un état  $P$ . Elle apparaît avec  $M_S = -1, 0$  et 1, *par exemple* dans les lignes 8, 12 et 15, ce qui signale la présence d'un triplet  ${}^3P$ . Il peut être, en effet complété par les lignes 7, 11 et 14 ( $M_S = 0, 1$  et -1 respectivement, et  $M_L = 0$ ) et 6, 10 et 13 ( $M_S = 0, 1$  et -1 respectivement et  $M_L = -1$ ).

Il reste le seul microétat 7 ( $m_s = 0$  et  $m_L = 0$ ), soit  ${}^1S$ . Finalement cette configuration  $np^2$  se décompose en :

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

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

L'état fondamental selon la règle de Hund est un triplet  $P$ . Comme la sous couche est moins qu'à moitié remplie, il faut en outre  $J$  (variant de  $1 - 1 = 0$  à  $1 + 1 = 2$ ) minimal, soit  ${}^3P_0$ .

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

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

Configuration	Etat	Exemples
$p^1 p^5$	$^2P$	B, F
$p^2 p^4$	$^1S \ ^3P \ ^1D$	C O N <sup>+</sup>
$p^3$	$^4S \ ^2P \ ^2D$	N O <sup>+</sup>
$p^6$	$^1S$	Ne Ar
$d^1 d^9$	$^2D$	Sc Cu <sup>2+</sup>
$d^2 d^8$	$^1S \ ^3P \ ^1D \ ^3F \ ^1G$	Ti Ni
$d^3 d^7$	$^2P \ ^4P \ 2^2D \ ^2F \ ^4F \ ^2G \ ^2H$	V Co
$d^4 d^6$	$2^1S \ 2^3P \ 2^1D \ ^3D \ ^5D \ ^1F$ $2^3F \ 2^1G \ ^3G \ ^3H \ ^1I$	Fe
$d^5$	$^2S \ ^6S \ ^2P \ ^4P \ 3^2D \ ^4D \ 2^2F$	Mn
$d^{10}$	$^1S$	Zn Cu <sup>+</sup>

Tableau 2. Etats correspondant à une configuration d'électrons appartenant à la même sous-couche (électrons équivalents).

Fort heureusement, des tables (Tableau 2) permettent d'éviter le fastidieux travail de la détermination des états associés à chaque configuration. On remarque dans ce tableau le résultat déjà signalé que les sous-couches complètes sont  $^1S$ . De plus les configurations comportant  $n$  électrons dans une sous-couche correspondent aux mêmes états que celles auxquelles il manque  $n$  électrons pour compléter cette sous-couche, selon la règle du « trou équivalent ».

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

Nous allons chercher les fonctions d'onde antisymétrisées, dans l'approximation orbitale, que l'on peut construire avec deux orbitales  $\phi_1$  et  $\phi_2$  et deux électrons de coordonnées notées 1 et 2. Un tel système n'est pas aussi restrictif qu'il pourrait le sembler. Il correspond au cas de l'atome d'hélium avec ses deux orbitales de plus basse énergie  $1s$  et  $2s$ , mais aussi à la molécule  $H_2$  (cf. chapitre IV) et décrit de façon approchée l'état fondamental et les états excités de plus basse énergie de toute molécule à couches électronique complètes (cf. Chapitre XI).

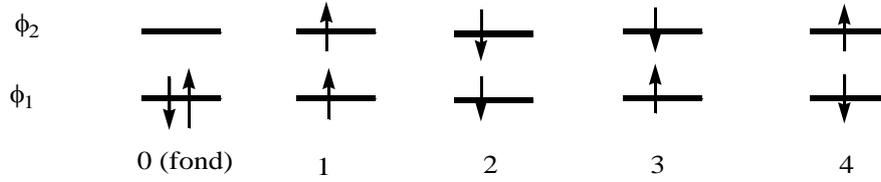


Fig. 6 Microétats d'un système de deux électrons et deux orbitales

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

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

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

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

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

et se développe selon

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

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

Pour les configurations 1 et 2, on peut également exprimer les fonctions correspondantes  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  sous la forme d'un produit d'une fonction d'espace, cette fois antisymétrique, et d'une fonction de spin symétrique.

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

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

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

En revanche, cette séparation ne peut d'effectuer dans les fonctions  $\Psi_3$  et  $\Psi_4$  correspondant aux microétats 3 et 4 :

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

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

En outre on peut montrer que ces fonctions ne sont pas des fonctions propres du spin : elles correspondent à une valeur moyenne  $S^2 = 1$ , intermédiaire entre les valeurs propres  $S(S+1) = 2$  (pour  $S = 1$ ) et  $S(S+1) = 0$  (pour  $S = 0$ ). Cependant, en l'absence de champ magnétique et couplage spin-orbite, tous les états de spin ont la même énergie et on peut remplacer ces deux fonctions par des combinaisons linéaires normalisées, ici la somme et la différence, ce qui permet de réaliser la séparation espace-spin.

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

et de même

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

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

### 4.3. Analyse des fonctions de spin

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

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

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

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

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

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

C'est un état *singulet*.

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

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

à laquelle est associée la même fonction de spin

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

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

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

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

$$\alpha(1)\alpha(2)$$

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

$$\beta(1)\beta(2)$$

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

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

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

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

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

$$E_T = \langle \Psi_T | \hat{H} | \Psi_T \rangle = \frac{1}{2} \langle \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1) | \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r} | \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1) \rangle$$

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

$$E_S = E_1 + E_2 + J_{12} + K_{12}$$

$$E_T = E_1 + E_2 + J_{12} - K_{12}$$

Avec

$$J_{12} = \langle \phi_1(1)\phi_2(2) | \frac{1}{r} | \phi_1(1)\phi_2(2) \rangle$$

$$K_{12} = \langle \phi_1(1)\phi_2(1) | \frac{1}{r} | \phi_1(2)\phi_2(2) \rangle$$

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

$$E_T < E_S$$

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

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

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

	1		2		3		4	
	1s	2s	1s	2s	1s	2s	1s	2s
	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{\downarrow}$	$\boxed{\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}$	$\boxed{\downarrow}$	$\boxed{\downarrow}$	$\boxed{\uparrow}$
$m_L$	0		0		0		0	
$m_S$	1		-1		0		0	

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

Ces quatre microétats conduisent à décomposer, selon la méthode du § 3.3.3, cette configuration en un état  $^1S$  et un état  $^3S$ . Nous avons vu que les déterminants  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  construits sur les microétats 1 et 2 sont effectivement des fonctions propres de  $S^2$  et  $S_z$ . Mais il n'en est pas de même de  $\Psi_3$  et  $\Psi_4$  qui doivent être combinées linéairement pour donner des fonctions propres de  $S^2$ . Si on vérifie ici que l'ensemble des *microétats* contient bien les mêmes valeurs  $M_L M_S$  que celui des états (résultat utilisé au § 3.3.4), nous voyons que les fonctions apparaissant dans les états peuvent correspondre à un seul microétat ( $\Psi_0, \Psi_1$  et  $\Psi_2$ ), mais qu'elles peuvent aussi en être des combinaisons linéaires ( $\Psi_3 \pm \Psi_4$ ).