

Laboratoire de Chimie Théorique
UMR 7616 - UPMC/CNRS
Tour 22-23 1^{er} étage, case courrier 137
4, place Jussieu, 75252 Paris cedex 05

Tél. : 33 1 44 27 25 04 / 33 1 44 27 38 79 – Fax : 33 1 44 27 41 17 – www.lct.jussieu.fr

Séminaire :

« Effets spin-orbite élucidés par des calculs relativistes à 4 composantes. »

Dr. T. SAUE

Laboratoire de Chimie Quantique et de Modélisation - UMR 7551
Université Louis Pasteur - Strasbourg

saue@quantix.u-strasbg.fr
<http://quantique.u-strasbg.fr/> et <http://dirac.chem.sdu.dk/>

Lundi 29 mars 2004 à 11 heures
Bibliothèque du LCT
Tour 22, 1er étage

Les anomalies observées dans la partie basse du tableau périodique s'expliquent en grande partie par les effets relativistes et par la contraction des lanthanides. L'importance des effets relativistes dans la chimie est actuellement bien établie, et le théoricien dispose de plusieurs hamiltoniens relativistes. L'approche la plus rigoureuse est basée directement sur l'équation de Dirac et conduit aux hamiltoniens à quatre composantes tel que l'hamiltonien Dirac-Coulomb. Ces calculs sont peut-être plus appréciés pour leur précision que pour leur coût, bien que le coût du calcul ait fortement diminué grâce aux développements méthodologiques réalisés ces dernières années. Dans ce séminaire, je vais présenter un aspect des calculs relativistes à 4 composantes souvent négligé dans la littérature : c'est un formalisme qui fournit un cadre naturel pour la discussion de la nature physique des interactions. Ceci parce que les interactions en chimie sont électromagnétiques et donc manifestement relativistes. Ce constat va nous amener à discuter la limite non-relativiste de l'électrodynamique.

Concernant les effets relativistes, on peut distinguer les effets scalaires, dus à la cinématique relativiste de l'électron, et l'interaction spin-orbite. Ce dernier effet est introduit de façon perturbative dans la plupart des approches relativistes, mais de façon variationnelle dans les calculs relativistes à 4 composantes. L'interaction spin-orbite explique la structure fine des spectres atomiques et moléculaires. Dans ce séminaire, je vais cependant discuter des effets de spin-orbite dans l'état fondamental des molécules à couches fermées. Finalement, je montrerai comment « éteindre » le couplage spin-orbite dans les calculs relativistes à 4 composantes, ce qui permet de séparer les effets scalaires et de spin-orbite lors du calcul des constantes spectroscopiques et des propriétés électriques et magnétiques des molécules.