

Interaction d'échange

Jean-Christophe Toussaint

18 mars 2025

Le but de ce chapitre est de montrer comment des atomes voisins peuvent interagir en mettant en oeuvre des interactions d'origine électrostatique et quantique.

1 Définitions :

On considère une molécule d'hydrogène formée de 2 protons a et b distants d'une distance R_{ab} et de 2 électrons 1 et 2.

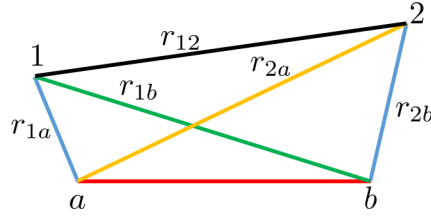


FIGURE 1 – Modèle de molécule H_2 : on suppose que la distance d_{ab} est fixe.

Le Hamiltonien du système à 2 électrons s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + \hat{V}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) \quad (1)$$

ou encore après permutation de 1 et 2 :

$$\hat{H} = \hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1) + \hat{V}(\bar{r}_2, \bar{r}_1) \quad (2)$$

où \hat{H}_a et \hat{H}_b sont les Hamiltoniens d'un atome isolé à 1 électron centré respectivement en a et en b :

$$\hat{H}_a(i) = \frac{\hat{P}_i^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ia}} \quad \text{et} \quad \hat{H}_b(i) = \frac{\hat{P}_i^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ib}} \quad (3)$$

où $i \in \{1, 2\}$.

Le potentiel fait intervenir les interactions coulombiennes non encore comptabilisées :

$$\hat{V}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{1b}} \right) \equiv V(\bar{r}_1, \bar{r}_2) \quad (4)$$

Il décrit l'interaction répulsive entre les 2 électrons et les interactions électron du premier atome avec le noyau de l'atome voisin.

La fonction d'onde de l'état fondamental d'énergie e_0 pour l'atome isolé vérifie :

$$\hat{H}_a \varphi_a = e_0 \varphi_a \quad \text{et} \quad \hat{H}_b \varphi_b = e_0 \varphi_b \quad (5)$$

On définit les intégrales de recouvrement par :

$$R = \int_{\infty} d^3r \varphi_a^*(\bar{r}) \varphi_b(\bar{r}) \quad (6)$$

et de Coulomb par :

$$U = \int_{\infty} d^3r_1 \int_{\infty} d^3r_2 |\varphi_a(\bar{r}_1)|^2 |\varphi_b(\bar{r}_2)|^2 V(\bar{r}_1, \bar{r}_2) \quad (7)$$

ou encore en permuttant 1 et 2 :

$$U = \int_{\infty} d^3r_1 \int_{\infty} d^3r_2 |\varphi_a(\bar{r}_2)|^2 |\varphi_b(\bar{r}_1)|^2 V(\bar{r}_2, \bar{r}_1) \quad (8)$$

où \bar{r}_1 et \bar{r}_2 dans les intégrales précédentes sont des variables muettes.

On définit les intégrales d'échange par :

$$A = \int_{\infty} d^3r_1 \int_{\infty} d^3r_2 \varphi_a^*(\bar{r}_1) \varphi_b^*(\bar{r}_2) V(\bar{r}_1, \bar{r}_2) \varphi_a(\bar{r}_2) \varphi_b(\bar{r}_1) \quad (9)$$

ou encore en permuttant 1 et 2 :

$$A = \int_{\infty} d^3r_1 \int_{\infty} d^3r_2 \varphi_a^*(\bar{r}_2) \varphi_b^*(\bar{r}_1) V(\bar{r}_2, \bar{r}_1) \varphi_a(\bar{r}_1) \varphi_b(\bar{r}_2) \quad (10)$$

On cherche les états propres approchés pour la molécule sous la forme d'une combinaisons linéaires d'états atomiques. **Les états ionisés avec 2 électrons sur la même orbitale pour lesquels l'énergie de Coulomb est importante et les états atomiques excités ne sont pas pris en compte !**

On se limite aux combinaisons linéaires de φ_a et φ_b avec un électron (n° 1 ou n° 2) sur chaque orbitale. La fonction d'onde totale $\psi(1, 2)$ (espace + spin) est antisymétrique dans l'échange des électrons pour satisfaire le principe de Pauli. On l'obtient en formant les déterminants de Slater :

$$\psi_1(1, 2) = \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\alpha(1) & \varphi_a(2)\alpha(1) \\ \varphi_b(1)\alpha(2) & \varphi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (11)$$

$$\psi_2(1, 2) = \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\beta(1) & \varphi_a(2)\beta(1) \\ \varphi_b(1)\beta(2) & \varphi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (12)$$

$$\psi'_3(1, 2) = \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\alpha(1) & \varphi_a(2)\beta(1) \\ \varphi_b(1)\alpha(2) & \varphi_b(2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (13)$$

$$\psi'_4(1, 2) = \begin{vmatrix} \varphi_a(1)\beta(1) & \varphi_a(2)\alpha(1) \\ \varphi_b(1)\beta(2) & \varphi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (14)$$

En développant, on a d'une part :

$$\begin{cases} \psi_1(1, 2) = (\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)) \alpha(1)\alpha(2) \\ \psi_2(1, 2) = (\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)) \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (15)$$

qui sont antisymétriques en espace et symétriques en spin et d'autre part :

$$\begin{cases} \psi'_3(1, 2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2)\alpha(1)\beta(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)\beta(1)\alpha(2) \\ \psi'_4(1, 2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2)\beta(1)\alpha(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)\alpha(1)\beta(2) \end{cases} \quad (16)$$

qui ne se factorisent pas.

Pour travailler avec les états propres du spin total, on forme les combinaisons :

$$\psi_3(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi'_3(1, 2) + \psi'_4(1, 2)) = (\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \quad (17)$$

qui est antisymétrique en espace et symétrique en spin et

$$\psi_4(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi'_3(1, 2) - \psi'_4(1, 2)) = (\varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2)) \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \quad (18)$$

qui est symétrique en espace et antisymétrique en spin.

Ces combinaisons peuvent être classées suivant les valeurs propres de \hat{S}^2 et \hat{S}_z :

$S = 1$		$S = 0$	
$\psi_1(1, 2)$	$m_S = +1$		
$\psi_3(1, 2)$	$m_S = 0$	$\psi_4(1, 2)$	$m_S = 0$
$\psi_2(1, 2)$	$m_S = -1$		
triplet antisym en espace	sym en spin	singulet sym en espace	antisym en spin

Comme le Hamiltonien (1) est indépendant du spin, on cherche la valeur approchée des valeurs propres de \hat{H} en ne considérant que la partie spatiale des fonctions d'essai à 2 particules. Soit l'état antisymétrique correspondant au triplet :

$$\psi_- = \varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_b(1)\varphi_a(2) \stackrel{\text{noté}}{=} \psi_I - \psi_{II}. \quad (19)$$

Soit l'état symétrique correspondant au singulet :

$$\psi_+ = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2) \stackrel{\text{noté}}{=} \psi_I + \psi_{II}. \quad (20)$$

2 Exercices :

En utilisant les fonctions tests (19) et (20), calculer les valeurs moyennes E_+ et E_- de \hat{H} donnant les valeurs approchées de l'énergie pour l'état fondamental et le premier état excité de la molécule d'hydrogène. Pour ce faire, calculer dans l'ordre suivant, en introduisant les intégrales définies dans la section précédente :

1. $\langle \psi_I | \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) | \psi_I \rangle$ et $\langle \psi_{II} | \hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1) | \psi_{II} \rangle$,
2. $\langle \psi_I | \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) | \psi_{II} \rangle$ et $\langle \psi_{II} | \hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1) | \psi_I \rangle$,
3. $\langle \psi_I | V(\bar{r}_1, \bar{r}_2) | \psi_I \rangle$ et $\langle \psi_{II} | V(\bar{r}_2, \bar{r}_1) | \psi_{II} \rangle$,
4. $\langle \psi_I | V(\bar{r}_1, \bar{r}_2) | \psi_{II} \rangle$ et $\langle \psi_{II} | V(\bar{r}_2, \bar{r}_1) | \psi_I \rangle$,
5. $\langle \psi_+ | \psi_+ \rangle$ et $\langle \psi_- | \psi_- \rangle$,
6. $\langle \psi_+ | \hat{H} | \psi_+ \rangle = 0$,
7. et finalement $E_+ \langle \psi_+ | \psi_+ \rangle = \langle \psi_+ | \hat{H} | \psi_+ \rangle$ et $E_- \langle \psi_- | \psi_- \rangle = \langle \psi_- | \hat{H} | \psi_- \rangle$.
8. Montrer que $\Delta E = E_- - E_+ = -2 \frac{A-U |R|^2}{1-|R|^4}$.

En estimant les valeurs de A et de U par la méthode de Monte-Carlo, on montre que $\frac{A-U |R|^2}{1-|R|^4} < 0$.

9. En déduire l'état fondamental. dessiner les niveaux en énergie.
10. Montrer que le Hamiltonien peut s'écrire sous la forme $\hat{H}_{Heisenberg} = -J_{12} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$. On développera $\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2$.
11. Quel est le signe de J_{12} pour la molécule d'hydrogène.

3 Conclusion :

Ce modèle montre que dans son état fondamental, la molécule d'hydrogène ne porte pas de moment magnétique.

Le couplage d'échange J_{12} entre \hat{S}_1 et \hat{S}_2 n'est qu'une interaction effective résultant de l'application du principe de Pauli et de l'interaction coulombienne entre électrons. Ce n'est donc pas une interaction magnétique classique mais un effet quantique.

Dans le fer cristallin (bcc), l'interaction dominante est ferromagnétique ($J_{12} > 0$) en raison du fort recouvrement des orbitales 3d. L'interaction est directe car les orbitales électroniques des deux atomes se chevauchent. Le couplage d'échange tend ici à aligner les spins électroniques, donnant au fer son aimantation spontanée.

Dans le cas d'oxydes de fer comme l'hématite Fe_2O_3 , l'interaction est antiferromagnétique ($J_{12} < 0$), les moments magnétiques des ions fer Fe^{3+} voisins s'orientent de manière antiparallèle, annulant le moment magnétique global à l'échelle macroscopique. Cette configuration est due au super-échange à travers les atomes d'oxygène.