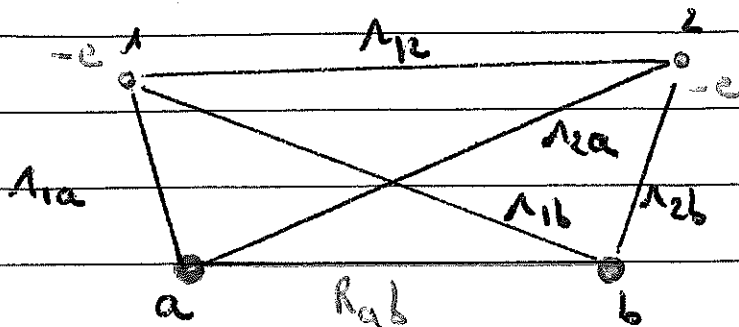


IV Interaction d'échange.

On considère une molécule d'hydrogène constituée de 2 protons a et b à la distance R_{ab} et 2 électrons notés 1 et 2.



Le Hamiltonien du système à 2 électrons s'écrit

$$\hat{H} = \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (47)$$

↙ entre a et 1 ↘ entre b et 2

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

où $\hat{H}_a(i) = \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ia}}$ ↖ échange de 1 et 2

et le Hamiltonien d'un atome isolé avec un e^- .

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} \right) \quad (48)$$

décrit l'interaction coulombienne e^-e^- et e^- -noyau entre les deux atomes.

la fonction d'onde de l'état fondamental d'énergie ϵ pour l'atome isolé vérifie :

$$\hat{H}_a \psi_a = \epsilon \psi_a \quad (49)$$

On définit les intégrales de recouvrement :

$$R = \int d\vec{r} \chi_a^*(\vec{r}) \chi_b(\vec{r}) \quad (50)$$

et de Coulomb

$$U = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 |\chi_a(\vec{r}_1)|^2 |\chi_b(\vec{r}_2)|^2 V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

$$= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 |\chi_a(\vec{r}_2)|^2 |\chi_b(\vec{r}_1)|^2 V(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (51)$$

et d'échange :

$$A = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \chi_a^*(\vec{r}_1) \chi_b^*(\vec{r}_2) V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_a(\vec{r}_2) \chi_b(\vec{r}_1)$$

$$= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \chi_a^*(\vec{r}_2) \chi_b^*(\vec{r}_1) V(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \chi_a(\vec{r}_1) \chi_b(\vec{r}_2) \quad (52)$$

opér. échange de 1 et 2

On cherche des états propres approchés pour la molécule sous forme de combinaisons linéaires d'états atomiques.

Les états ionisés avec 2 e⁻ sur la même orbitale pour lesquels l'énergie de Coulomb est importante et le état atomique excité ne sont pas pris en compte !

On se limite aux combinaisons linéaires de χ_a et χ_b avec un e⁻ sur chaque orbitale.

la fonction d'onde totale $\Psi(1,2)$ (space + spin)
 est antisymétrique des l'échange des e pour
 satisfaire le principe de Pauli.
 On l'obtient en formant le déterminant de Slater

$$\Psi_1(1,2) = \begin{vmatrix} \psi_a(1) \alpha(1) & \psi_b(1) \alpha(1) \\ \psi_a(2) \alpha(2) & \psi_b(2) \alpha(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_2(1,2) = \begin{vmatrix} \psi_a(1) \beta(1) & \psi_b(1) \beta(1) \\ \psi_a(2) \beta(2) & \psi_b(2) \beta(2) \end{vmatrix} \quad (53)$$

$$\Psi_3(1,2) = \begin{vmatrix} \psi_a(1) \alpha(1) & \psi_b(1) \beta(1) \\ \psi_a(2) \alpha(2) & \psi_b(2) \beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi_4(1,2) = \begin{vmatrix} \psi_a(1) \beta(1) & \psi_b(1) \alpha(1) \\ \psi_a(2) \beta(2) & \psi_b(2) \alpha(2) \end{vmatrix}$$

En développant, on a:

$$\Psi_1(1,2) = (\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)) \alpha(1) \alpha(2)$$

$$\Psi_2(1,2) = (\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)) \beta(1) \beta(2)$$

qui sont antisym en space et sym en spin.

et

$$\chi'_3(1,2) = \chi_a(1)\chi_b(2)\alpha(1)\beta(2) - \chi_b(1)\chi_a(2)\beta(1)\alpha(2)$$

$$\chi'_4(1,2) = \chi_a(1)\chi_b(2)\beta(1)\alpha(2) - \chi_b(1)\chi_a(2)\alpha(1)\beta(2)$$

qui ne se factorisent pas.

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

$$\chi_3(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi'_3 + \chi'_4) = \left(\chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2)\right) \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2))$$

antisym en espace et sym en spin. et

$$\chi_4(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi'_3 - \chi'_4) = \left(\chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_b(1)\chi_a(2)\right) \times \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \quad (54)$$

sym en espace et antisym en spin.

Ces combinaisons peuvent être classées suivant la valeur propre de \hat{S}^2 et \hat{S}_z .

$S=1$

$S=0$

$$\chi_1(1,2) \quad m_S = 1$$

$$\chi_3(1,2) \quad m_S = 0$$

$$\chi_2(1,2) \quad m_S = -1$$

$$\chi_4(1,2) \quad m_S = 0$$

triplet sym espace

et antisym spin

singlet antisym espace

Comme l'Hamiltonien (\hat{H}) est indépendant du spin, on cherche la valeur approchée de 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 :

$$\chi_- = \chi_a(1)\chi_b(2) - \chi_b(1)\chi_a(2) \stackrel{\text{noté}}{=} \chi_{\text{I}} - \chi_{\text{II}} \quad (55)$$

Soit l'état symétrique correspondant au singulet :

$$\chi_+ = \chi_a(1)\chi_b(2) + \chi_b(1)\chi_a(2) = \chi_{\text{I}} + \chi_{\text{II}} \quad (56)$$

Exercice : en utilisant les fonctions d'essai (55) et (56), calculer les valeurs moyennes E_{\pm} de \hat{H} donnant les valeurs approchées de l'énergie pour l'état fondamental et le premier état excité de la molécule d'hydrogène.

Indication : calculer les éléments matriciels de V , \hat{H}_a , \hat{H}_b sur la forme appropriée pour χ_{I} et χ_{II} .

Solution :

$$\langle \chi_{\text{I}} | \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) | \chi_{\text{I}} \rangle = \langle \chi_{\text{II}} | \hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1) | \chi_{\text{II}} \rangle = 2e$$

$$\langle \chi_{\text{I}} | \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) | \chi_{\text{II}} \rangle = \langle \chi_{\text{II}} | \hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1) | \chi_{\text{I}} \rangle = 2e |R|^2$$

ben le potentiel d'interaction coulombien, on a

$$\langle \psi_I | V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \psi_I \rangle = \langle \psi_{II} | V(\vec{r}_2, \vec{r}_1) | \psi_{II} \rangle = U$$

$$\langle \psi_I | V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \psi_{II} \rangle = \langle \psi_{II} | V(\vec{r}_2, \vec{r}_1) | \psi_I \rangle = A$$

d'autre part =

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle &= \langle \psi_I | \psi_I \rangle + \langle \psi_{II} | \psi_{II} \rangle \pm \langle \psi_I | \psi_{II} \rangle \pm \langle \psi_{II} | \psi_I \rangle \\ &= 2(1 \pm |R|^2) \end{aligned} \quad (57)$$

d'où la valeur moyenne de \hat{H}

$$\begin{aligned} \langle \psi_{\pm} | \hat{H} | \psi_{\pm} \rangle &= E_{\pm} \langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle = 2(1 \pm |R|^2) E_{\pm} \\ &= \langle \psi_I | \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) | \psi_I \rangle + \langle \psi_I | V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \psi_I \rangle \\ &+ \langle \psi_{II} | \hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1) | \psi_{II} \rangle + \langle \psi_{II} | V(\vec{r}_2, \vec{r}_1) | \psi_{II} \rangle \\ &\pm \langle \psi_I | \hat{H}_a(1) + \hat{H}_b(2) | \psi_{II} \rangle \pm \langle \psi_I | V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \psi_{II} \rangle \\ &\pm \langle \psi_{II} | \hat{H}_a(2) + \hat{H}_b(1) | \psi_I \rangle \pm \langle \psi_{II} | V(\vec{r}_2, \vec{r}_1) | \psi_I \rangle \\ &= 4\varepsilon + 2U \pm 4\varepsilon |R|^2 \pm 2A \end{aligned} \quad (58)$$

on en déduit :

$$E_{\pm} = \frac{2\epsilon (1 \pm |R|^2) + U \pm A}{1 \pm |R|^2} = 2\epsilon + \frac{U \pm A}{1 \pm |R|^2}$$

$$E_{\pm} = 2\epsilon + \frac{U - A|R|^2}{1 - |R|^4} \pm \frac{A - U|R|^2}{1 - |R|^4} \quad (59)$$

En estimant les valeurs de A et U par la méthode de Hartree-Cock, on montre que le dernier terme est négatif. L'état fondamental correspond donc à χ_+ et est donc l'état singulet ($S=0$). Il est séparé du triplet par une énergie :

$$\Delta E = E_- - E_+ = -2 \frac{A - U|R|^2}{1 - |R|^4} > 0 \quad (60)$$

Ces deux états, qui sont bien séparés des autres états excités, peuvent être décrits par un Hamiltonien effectif agissant sur le état de spin, l'Hamiltonien de Heisenberg

$$\hat{H}_{\text{Heisenberg}} = -J_{12} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \text{cte} \quad (61)$$

où J_{12} est l'interaction d'échange entre les spins des électrons 1 et 2.

bon identifier J_{12} , pour ça on a besoin de connaître les opérateurs de spin :

$$\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2 \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

d'où avec des spins $1/2$: $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \frac{\hat{S}^2}{2} - \frac{3}{4} \hbar^2$

Dans l'état triplet $\langle S=1, M_S=1 | \hat{S}^2 | S=1, M_S=1 \rangle = S(S+1) \hbar^2 = 2 \hbar^2$
 dans l'état singulet $\langle S=0, M_S=0 | \hat{S}^2 | S=0, M_S=0 \rangle = 0$

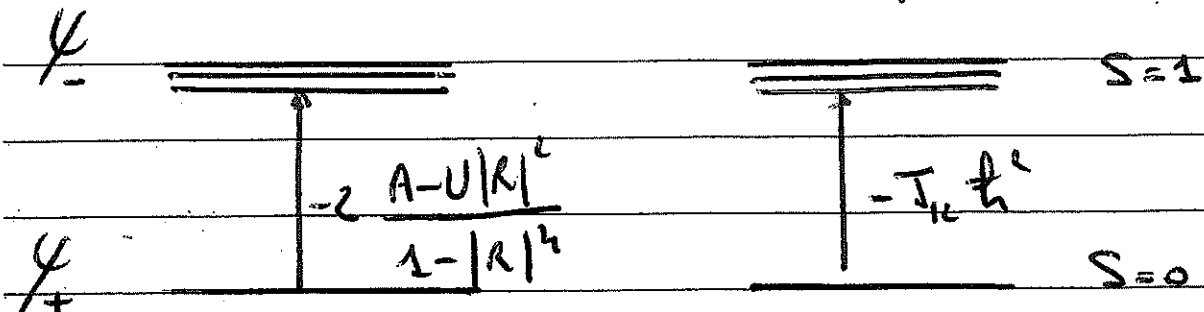
On a donc $E_- = -J_{12} \left(\hbar^2 - \frac{3}{4} \hbar^2 \right) + cte = -\frac{J_{12}}{4} \hbar^2 + cte$
 dans l'état triplet

et $E_+ = \frac{3}{4} J_{12} \hbar^2 + cte$ dans l'état singulet.

Donc

$$\Delta E = -J_{12} \hbar^2 = -2 \frac{A - U/R^4}{1 - |R|^4}$$

Finalement $J_{12} = \frac{2}{\hbar^2} \frac{A - U/R^4}{1 - |R|^4}$



L'interaction d'échange J_{12} entre \hat{S}_1 et \hat{S}_2 n'est qu'une interaction effective mêlant électrostatique et principe d'exclusion de Pauli.