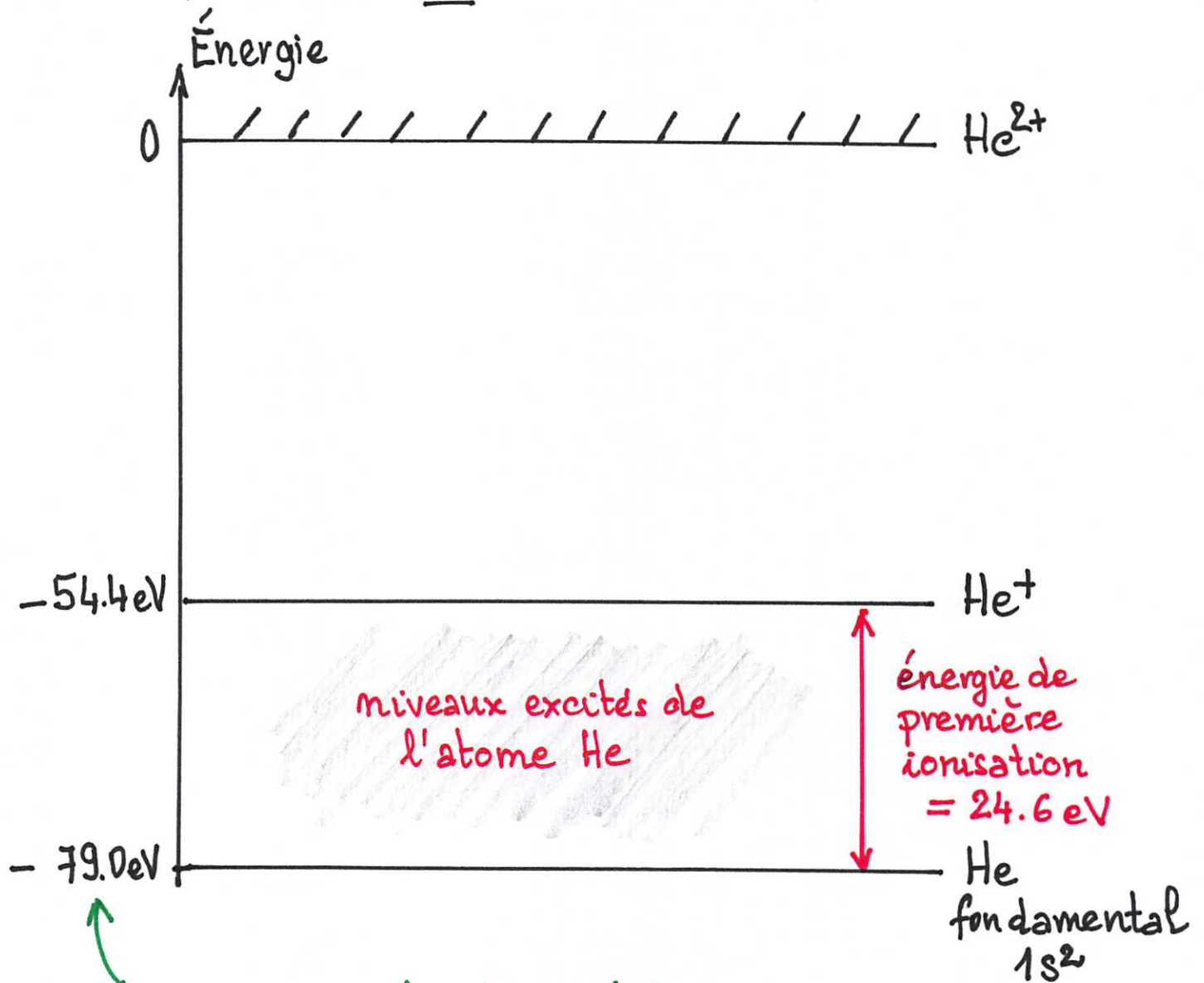


Structure électronique de l'atome d'hélium

Bibliographie: niveaux d'énergie de l'atome d'hélium
complément B_{XIV} - Cohen-Tannoudji, Diu et Laloë T2



nous avions estimé au précédent cours

-74.8 eV

en prenant en compte la répulsion entre les 2 électrons
considéré comme une perturbation au 1^{er} ordre.

Question: quelle est la valeur de l'énergie
du 1^{er} niveau excité ? (Heisenberg-1926).
($n=1$ et $n'=2$)

Nous pouvons considérer deux familles de fonction d'onde pour les deux électrons considérés comme deux particules indiscernables.

(a) partie des fonctions d'onde orbitales **symétrique**
(= degrés de liberté externes des 2 électrons)

et partie des fonctions d'onde de spin **antisymétrique**
(= degrés de libertés internes des 2 électrons)

$$|\psi_p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|100\rangle \otimes |2lm\rangle + |2lm\rangle \otimes |100\rangle \right] |\chi_s^{ms}\rangle$$

$l=0 \text{ ou } 1$
état singulet

→ para-hélium

(b) fonction d'onde orbitale **anti-symétrique**
et fonction d'onde de spin **symétrique** dans
l'échange des deux électrons

$$|\psi_o\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|100\rangle \otimes |2lm\rangle - |2lm\rangle \otimes |100\rangle \right] |\chi_T^{m_T}\rangle$$

état triplet

→ ortho-hélium

Comme pour l'état fondamental, nous allons traiter l'effet de la répulsion entre les deux électrons comme une perturbation

$$\hat{H}_1 = \frac{e^2}{|\hat{\vec{r}}_1 - \hat{\vec{r}}_2|}$$

Nous sommes a priori dans le cas dégénéré puisque cette perturbation agit sur tous les états $|l, m\rangle$ possibles avec $l=0$ ou $l=1$.

Cependant :

- \hat{H}_1 est indépendant de la valeur de m
- \hat{H}_1 n'a pas d'élément de matrice non nul qui couplerait des états l et $l' \neq l$.

Nous pouvons donc calculer l'effet de la perturbation comme :

$$\begin{aligned} [\Delta E_{n,l}^{(p,0)}]^{(1)} &= \langle \psi_{p,0} | \hat{H}_1 | \psi_{p,0} \rangle \\ &= \frac{e^2}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{2lm}(\vec{r}_2) \pm \psi_{2lm}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \end{aligned}$$

Comme l'action de \hat{H}_1 est la même quelque soit la valeur de m , nous pouvons calculer cette intégrale en prenant le cas particulier $m=0$.

Cette méthode est généralisable à toutes les valeurs de n pour l'électron sur le niveau excité.

Donc:

$$[\Delta E_{n,l}^{(p,0)}]^{(1)} = \frac{e^2}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{n,l0}(\vec{r}_2) \pm \psi_{n,l0}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

Nous pouvons décomposer cette intégrale en deux termes:

$$\boxed{[\Delta E_{n,l}^{(p,0)}]^{(1)} = J_{n,l} \pm K_{n,l}}$$

$$\bullet J_{n,l} = e^2 \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2 |\psi_{n,l0}(\vec{r}_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

ce terme est dans tous les cas (quelque soit n, l) positif. Il représente l'énergie d'interaction électrostatique entre les deux distributions volumiques de densité volumique de charge $|\psi_{100}(\vec{r}_1)|^2$ et $|\psi_{n,l0}(\vec{r}_2)|^2$.

$$\bullet K_{n,l} = e^2 \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\psi_{100}^*(\vec{r}_1) \psi_{n,l}^*(\vec{r}_2) \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{n,l}(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

ce terme représente le terme d'échange dû à l'antisymétrie de la fonction d'onde totale

$K_{n,l}$ $\begin{cases} \text{est } > 0 & \text{pour le parahélium } S=0 ; \\ \text{est } < 0 & \text{pour l'orthohélium } S=1. \end{cases}$

Interprétation

* Pour l'orthohélium correspondant au spin total $S=1$ (état triplet symétrique dans l'échange des deux spins):

si on fait $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$, on obtient $\psi_{\text{spatial}} = 0$ compte tenu de l'antisymétrie de la fonction d'onde spatiale.

L'effet d'indiscernabilité fait comme si les deux électrons se repoussent, ce qui l'effet de répulsion coulombienne entre les deux charges. $\rightarrow \underline{K < 0}$

* Pour le parahélium (état singulet):

c'est l'effet inverse. Les deux électrons ont une probabilité maximale d'être au même point $\vec{r}_1 = \vec{r}_2$ compte tenu de la symétrie de la fonction d'onde spatiale. Ce qui renforce l'effet de répulsion coulombienne entre les deux charges $\rightarrow \underline{K > 0}$.

Qu' y a-t-il d'étonnant dans ce résultat ?

He/6.

nous avons vu apparaître des corrélations entre les deux électrons qui dépendent de l'état de spin.

Et pourtant le Hamiltonien de départ est purement électrostatique et ne fait pas intervenir le spin

Nous allons cet effet dû à l' "échange" des deux spins sous une forme plus explicite.

Considérons le spin total $\hat{\vec{S}} = \hat{\vec{S}}_1 + \hat{\vec{S}}_2$

$$\frac{1}{\hbar^2} 2 \hat{\vec{S}}_1 \cdot \hat{\vec{S}}_2 = \frac{1}{\hbar^2} [(\hat{\vec{S}}_1 + \hat{\vec{S}}_2)^2 - \hat{\vec{S}}_1^2 - \hat{\vec{S}}_2^2]$$

$$= \frac{1}{\hbar^2} [\hat{S}^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2]$$

soit sur un état $|S, M\rangle$: $\hat{S}(S+1) - 2 \times \frac{3}{4}$ $\begin{cases} +\frac{1}{2} \text{ triplet} \\ -\frac{3}{2} \text{ singlet} \end{cases}$

La correction d'énergie peut être mise sous la forme :

$$\boxed{\Delta E_{n,l}^{(n,0)} = J_{n,l} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{4}{\hbar^2} \hat{\vec{S}}_1 \cdot \hat{\vec{S}}_2 \right) K_{n,l}}$$

C'est le résultat remarquable établi par Heisenberg en 1926. Tout se passe comme s'il existait un couplage magnétique entre les deux spins des électrons de l'atome d'hélium.

Et à nouveau, insistons sur le fait que l'interaction entre les deux électrons est purement électrostatique.

Ce même traitement phénoménologique peut être utilisé pour décrire les propriétés ferromagnétiques de matériaux comme le fer à partir d'une "interaction d'échange" entre les spins.

La situation favorable étant celle où tous les spins sont alignés dans le même sens, il apparaît alors une aimantation macroscopique.