

Chapitre 3 :

Calcul des énergies propres pour un atome à n_e électrons

Pascal Parneix¹

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay
Université Paris-Sud 11, Orsay

October 1, 2018

¹pascal.parneix@u-psud.fr

Plan du cours :

- 1 L'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes
- 2 Structure électronique d'un atome à n_e électrons
- 3 **Calcul des énergies propres pour un atome à n_e électrons**
- 4 Spin-orbite pour un atome à n_e électrons
- 5 Structure électronique d'une molécule à un seul électron
- 6 Structure électronique d'une molécule à plusieurs électrons
- 7 Interaction d'un système atomique avec un champ extérieur
- 8 États stationnaires rovibrationnels d'une molécule
- 9 Interaction d'une molécule avec un champ électromagnétique

- **Nous** allons chercher à prendre en compte le plus proprement possible l'effet de l'interaction entre les électrons dans le calcul des énergies propres associées aux termes LS obtenus précédemment.
- **Pour** cela nous devons calculer, pour un terme donné issu d'une configuration γ , l'élément de matrice :

$$\begin{aligned}
 E(\gamma, S, L) &= \langle \gamma, SM_S LM_L | H | \gamma, SM_S LM_L \rangle \\
 &= \langle \gamma, SM_S LM_L | H_0 | \gamma, SM_S LM_L \rangle \\
 &+ \langle \gamma, SM_S LM_L | H_e | \gamma, SM_S LM_L \rangle
 \end{aligned} \tag{1}$$

- **Nous** voyons qu'il faut maintenant expliciter les fonctions d'onde de ces termes afin de calculer ces éléments de matrice pour en déduire l'énergie d'un terme LS .

Système à 2 électrons

- Considérons le cas d'un atome à 2 électrons (He , Li^+ , Be^{2+} , B^{3+} , C^{4+} , N^{5+} , ... qui caractérise une **séquence iso-électronique**) dans la configuration électronique fondamentale $(1s)^2$. Un seul terme LS est associé à cette sous-couche complète, à savoir 1S (de dégénérescence égale à 1).
- Explicitons la fonction d'onde associée à cet état quantique. Comme les deux électrons auront la même valeur $m_l = 0$, seule la projection de spin sera différente (spin *up* ou *down*). Ainsi, la fonction d'onde peut s'écrire simplement sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_+(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_-(\vec{r}_1, \sigma_1) \\ \varphi_+(\vec{r}_2, \sigma_2) & \varphi_-(\vec{r}_2, \sigma_2) \end{vmatrix} \quad (2)$$

- Ce déterminant de Slater pouvant s'écrire sous la forme compacte $(0^+, 0^-)$.

- Se pose alors le problème de la forme des fonctions d'onde monoélectroniques. On peut faire l'hypothèse que le terme H_e peut être traité par la **théorie des perturbations au premier ordre**.
- Ainsi les fonctions d'onde monoélectroniques seront celles de l'atome hydrogénoïde ($Z=2$ pour He, $Z=3$ pour Li^+ , ...). On trouve alors :

$$\begin{aligned}
 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [R_{10}(r_1)R_{10}(r_2)\mathcal{Y}_{00}(\theta_1, \varphi_1)\mathcal{Y}_{00}(\theta_2, \varphi_2)] \\
 &\times [\chi_+(\sigma_1)\chi_-(\sigma_2) - \chi_-(\sigma_1)\chi_+(\sigma_2)] \\
 &= \frac{1}{4\pi\sqrt{2}} [R_{10}(r_1)R_{10}(r_2)] \\
 &\times [\chi_+(\sigma_1)\chi_-(\sigma_2) - \chi_-(\sigma_1)\chi_+(\sigma_2)] \quad (3)
 \end{aligned}$$

avec $R_{10}(r)$ la fonction radiale de l'ion hydrogénoïde.

- Dans ce cas particulier, le terme LS peut s'écrire comme un produit d'une fonction radiale symétrique et d'une fonction de spin antisymétrique.
- L'énergie $E(^1S)$ pour $1s^2$ se déduit alors :

$$E(^1S) = -2Z^2 R_\mu + \underbrace{\int_{r_1=0}^{\infty} \int_{r_2=0}^{\infty} r_1^2 R_{10}^2(r_1) r_2^2 R_{10}^2(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2}_{J>0} \quad (4)$$

- Si le terme de répulsion e^-e^- est négligé, on retrouve naturellement l'expression de l'énergie dans le cas du modèle des électrons indépendants.
- Regardons maintenant l'expression de cette double intégrale, notée J et appelée **intégrale de Coulomb**. On remarque qu'elle est automatiquement positive, l'intégrande étant un produit de grandeurs positives.

- Ainsi la prise en compte de cette interaction répulsive déstabilise le système, l'atome se retrouve moins lié.
- Dans le cas de l'atome d'hélium ($Z=2$), l'énergie mesurée du niveau fondamental $1S$ est égale à $\approx -78,6$ eV.

QUESTION : Comment peut-on mesurer cette grandeur expérimentale ?

- Dans le modèle des électrons indépendants, on trouve $E((1s)^2) = -108,8$ eV. Le calcul de l'intégrale de Coulomb donne $J(1s, 1s) = 34$ eV, ce qui donne une énergie égale à $-74,8$ eV.

- La théorie des perturbations au premier ordre ne peut pas donner des résultats satisfaisants dans le cas de l'hélium.
- Prise en compte des ordres supérieurs dans la théorie des perturbations. Au second ordre, nous obtenons :

$$E(^1S) = \underbrace{-2Z^2 R_\mu}_{E^{(0)}} + \underbrace{J}_{E^{(1)}} + \underbrace{\sum_{j \neq 0} \frac{|\langle \Psi_j | H_e | \Psi_0 \rangle|^2}{E_0 - E_j}}_{E^{(2)}}$$

- La contribution $E^{(2)}$ est négative
- Comme $\left[H, \vec{L}^2 \right] = \left[H, \vec{S}^2 \right] = 0$, on aura

$$| \Psi_j \rangle \equiv | \gamma, S = 0, M_S = 0, L = 0, M_L = 0 \rangle$$

- La contribution majoritaire proviendra du terme 1S associé à $(1s)(2s)$

- L'utilisation de l'approche perturbative au premier ordre sera d'autant meilleure que Z augmentera dans la séquence iso-électronique.

Les fonctions d'onde mono-électroniques seront de mieux en mieux approximées par les fonctions d'onde hydrogénoïdes

- En effet quand Z augmente, l'interaction électrons-noyau, proportionnelle à Z^2 , devient de plus en plus grande devant l'interaction entre les deux électrons, proportionnelle à Z .

$$E((1s)^2, ^1S) = -2Z^2 R_\mu + \underbrace{\langle \Psi | \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} | \Psi \rangle}_{\propto Z}$$

- Regardons maintenant le cas d'une **configuration électronique excitée** du type $(1s)(ns)$ (avec $n > 1$).
- Pour cette configuration, deux termes LS existent, à savoir 1S et 3S .
- Calculons l'énergie pour **l'état triplet ($S=1$)**. Comme l'énergie ne dépend pas de la projection du spin total, nous pouvons calculer l'énergie propre associée à l'état $|SM_SLM_L\rangle = |1100\rangle$.
- La fonction d'onde, associée à cet état $(0^+, 0^+)$, peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \psi^{\text{triplet}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{4\pi\sqrt{2}} [R_{10}(r_1)R_{n0}(r_2) - R_{n0}(r_1)R_{10}(r_2)] \\ &\times \chi_+(\sigma_1)\chi_+(\sigma_2) \end{aligned} \quad (5)$$

- La fonction de spin pour l'état triplet est une fonction symétrique par rapport à l'échange des électrons alors que la fonction spatiale est antisymétrique par rapport à ce même opérateur.

- L'énergie $E(^3S)$ se déduit :

$$\begin{aligned}
 E(^3S) = & -Z^2 R_\mu \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \\
 & + \underbrace{\int_{r_1} \int_{r_2} R_{10}^2(r_1) R_{n0}^2(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2}_J \\
 & - \underbrace{\int_{r_1} \int_{r_2} R_{10}(r_1) R_{n0}(r_1) R_{10}(r_2) R_{n0}(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2}_K
 \end{aligned}$$

où J et K sont appelées les **intégrales de Coulomb** et **d'échange**, respectivement.

- Ces deux intégrales dépendent de la configuration électronique via les fonctions radiales $R_{10}(r)$ et $R_{n0}(r)$. On les notera donc $J(1s, ns)$ et $K(1s, ns)$.

- L'interprétation de l'intégrale de Coulomb est directe en notant que $r_1^2 R_{10}^2(r_1)dr_1$ et $r_2^2 R_{n0}^2(r_2)dr_2$ correspondent aux probabilités de trouver l'électron 1 entre r_1 et $r_1 + dr_1$ et l'électron 2 entre r_2 et $r_2 + dr_2$, respectivement.
- Ainsi ce terme de Coulomb peut être vu comme une interaction électrostatique entre deux électrons caractérisés par leurs densité de probabilité. Une **vision classique** permet donc d'interpréter ce terme.
- Par contre, le **terme d'échange $K(1s, ns)$ est purement quantique** et provient de l'indiscernabilité des électrons et du caractère antisymétrique de la fonction d'onde par rapport à l'opérateur d'échange.
- Le calcul explicite de l'intégrale d'échange permet de montrer qu'elle est également toujours positive.

- Déterminons maintenant l'énergie du terme 1S , notée $E(^1S)$. L'état propre $|LM_L SM_S\rangle = |0000\rangle$ s'écrit :

$$\begin{aligned}\psi^{\text{singulet}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{8\pi} [R_{10}(r_1)R_{n0}(r_2) + R_{n0}(r_1)R_{10}(r_2)] \\ &\times [\chi_+(\sigma_1)\chi_-(\sigma_2) - \chi_-(\sigma_1)\chi_+(\sigma_2)]\end{aligned}\quad (6)$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned}E(^1S) &= \langle 0000 | H_0 + H_e | 0000 \rangle \\ &= -Z^2 R_\mu \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + J(1s, ns) + K(1s, ns)\end{aligned}\quad (7)$$

- Les termes 1S et 3S n'ont pas la même énergie, le triplet étant plus stable que l'état singulet (en accord avec la règle de Hund).
- Ce résultat peut apparaître surprenant car on trouve que l'énergie dépend de l'état de spin alors que l'hamiltonien n'en dépend pas.

- Cette dépendance de l'énergie par rapport à l'état de spin est une conséquence directe du principe d'antisymétrie et donc de la symétrisation de la fonction des coordonnées d'espace.
- En effet, pour un état triplet, la fonction des coordonnées d'espace est antisymétrique. Ainsi, quand les deux particules tendent à se localiser au même point de l'espace ($\vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$), la fonction d'onde bi-électronique tend vers zéro, ce qui indique que la probabilité de trouver les deux électrons au même point de l'espace est nulle dans le cas d'un triplet.
- Par contre, pour la fonction d'onde singulet, la partie spatiale est symétrique et la probabilité de trouver les deux électrons au même point de l'espace est non nulle, ce qui renforce dans ce cas l'énergie de répulsion électron-électron.

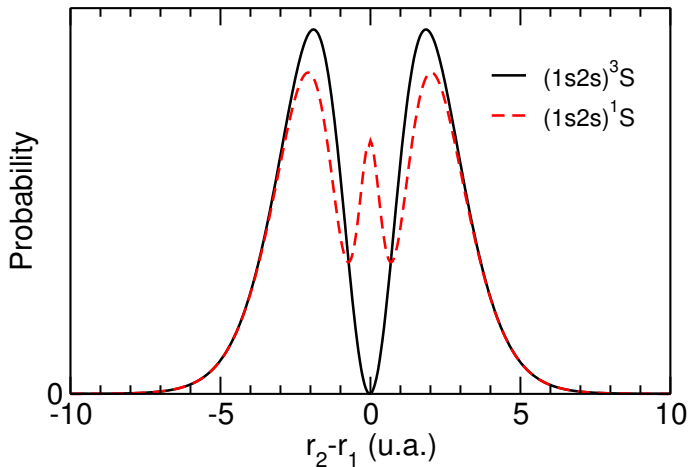
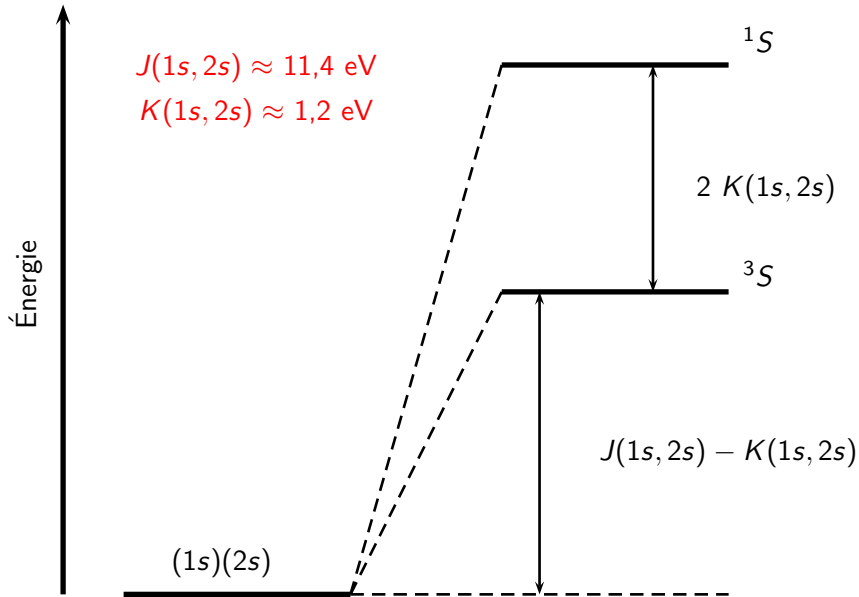
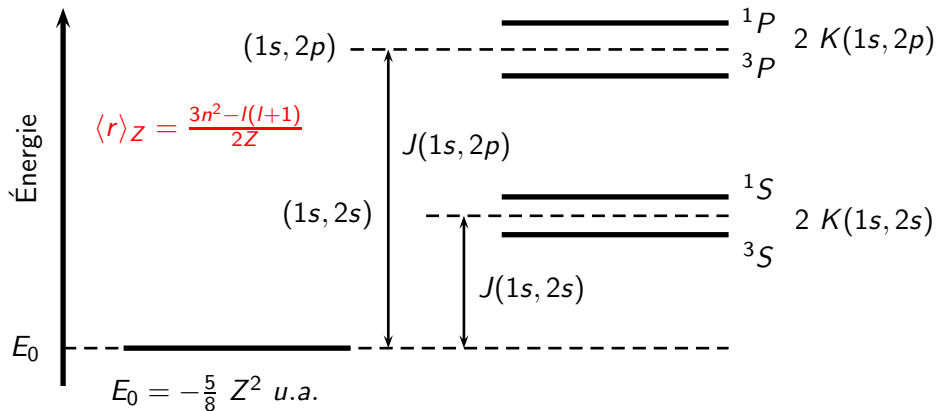


Figure: Probabilité de trouver les deux électrons à une distance $r_2 - r_1$ dans le cas de l'hélium (configuration excitée $1s2s$).



Configuration électronique excitée (1s)(2p)

- Deux termes LS : 1P et 3P
- Les intégrales de Coulomb sont telles que $J(1s, 2p) > J(1s, 2s)$



Modèle du champ central

- Une méthode alternative consiste à introduire un potentiel effectif radial $V_{\text{eff}}(r)$, ressenti par chaque électron.
- Ce potentiel tend à représenter au mieux à la fois les interactions électrons-noyau mais également les interactions de cet électron avec le cortège électronique et de travailler avec un **hamiltonien séparable**.
- Dans cette approche de **champ moyen**, nous faisons l'hypothèse de la conservation de la symétrie sphérique.

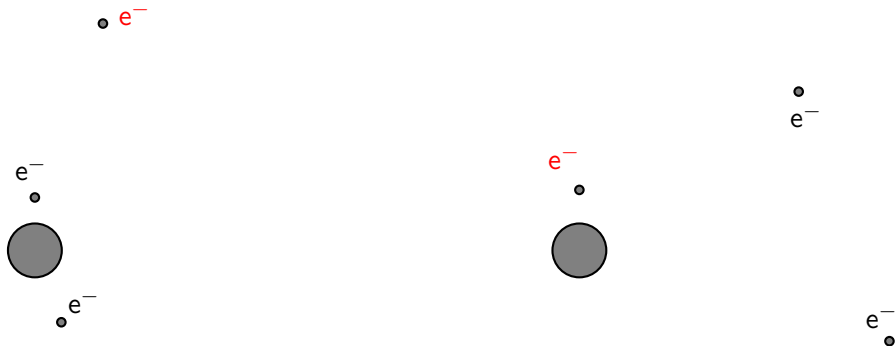


Figure: Illustration des deux cas limites pour un système atomique à 3 électrons.

- **Analysons le comportement asymptotique de ce potentiel effectif :**
 - **Quand $r \rightarrow \infty$,** l'électron est très éloigné du noyau mais également du reste du cortège électronique. Ainsi l'électron "voit" une charge $Z - (n_e - 1)$ dont la distribution spatiale est approximativement sphérique. Le potentiel électrostatique ressenti par cet électron s'écrit :

$$U_{\text{eff}}(r) = \frac{[Z - (n_e - 1)] e}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (8)$$

- **Quand $r \rightarrow 0$,** l'électron ne ressent que le potentiel créé par le noyau atomique et ce potentiel s'écrit alors :

$$U_{\text{eff}}(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (9)$$

- Cette notion de champ moyen peut se comprendre facilement en utilisant le **théorème de Gauss**.
- Considérons l'atome d'hélium neutre ($Z=2$ et $n_e=2$) dans la configuration électronique fondamentale $(1s)^2$.
- Calculons le potentiel électrostatique $V(r)$ ressenti par un électron en fonction de sa distance au noyau atomique. Pour une valeur fixée de r , $U_{\text{eff}}(r)$ est sensible à la charge $Z_{\text{eff}}(r) \times e$ contenue dans la sphère de rayon r . On trouve :

$$U_{\text{eff}}(r) = \frac{e Z_{\text{eff}}(r)}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (10)$$

avec,

$$Z_{\text{eff}}(r) = 2 - \int_0^r r'^2 R_{1s}^2(r') dr' \quad (11)$$

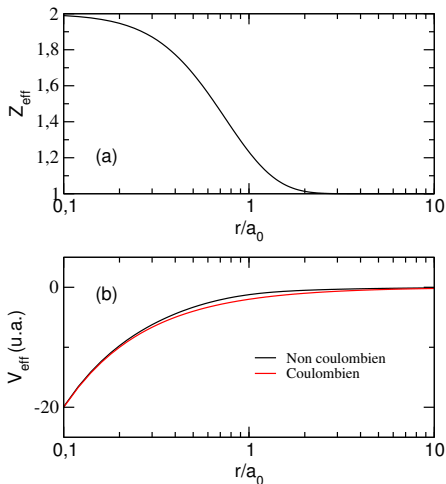


Figure: (a) Charge effective "vue" par un électron au voisinage de He^+ (1s); (b) Énergie potentielle électrostatique entre le coeur ionique He^+ (1s) et un électron.

- Dans le modèle du champ moyen, l'hamiltonien s'écrira sous la forme suivante :

$$H = H_0 + H_c \quad (12)$$

avec,

$$H_0 = \sum_{i=1}^{n_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V_{\text{eff}}(r_i) \right) \quad (13)$$

et,

$$H_c = \sum_{i=1}^{n_e} \left(-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - V_{\text{eff}}(r_i) \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (14)$$

- L'idée principale de ce type de modèle est d'incorporer au mieux l'interaction électrostatique dans l'hamiltonien séparable H_0 . Le terme H_c sera alors traité comme une perturbation de l'hamiltonien d'ordre zéro H_0 .
- Notons que le potentiel effectif radial, choisi pour minimiser H_c , n'est plus un potentiel coulombien. Comme ce potentiel est radial, les états propres mono-électroniques de H_0 s'écrivent simplement comme :

$$\begin{aligned}
 \varphi_{n,l,m,s,m_s}(\vec{r}, \sigma) &= \phi_{nlm}(\vec{r}) \chi_{m_s}(\sigma) \\
 &= R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma)
 \end{aligned} \tag{15}$$

- Ces états propres sont solutions de l'équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \phi_{nlm}(\vec{r}) = \epsilon_{nl} \phi_{nlm}(\vec{r}) \quad (16)$$

- Comme le potentiel n'est pas coulombien, les fonctions radiales ne sont pas celles des ions hydrogénéoïdes et par voie de conséquence les énergies propres mono-électroniques ϵ_{nl} dépendront des nombres quantiques n et l , contrairement au cas des atomes hydrogénéoïdes. L'énergie totale d'ordre zéro s'écrira :

$$E_0 = \sum_{i=1}^{n_e} \epsilon_{n_i l_i} \quad (17)$$

- Théorie des perturbations d'ordre 1 pour la conf. $(1s)^2$:

$$E^{(1)}((1s)^2, {}^1S) = 2\epsilon_{10} + \langle \Psi | H_c | \Psi \rangle$$

- Nous allons exposer une méthode alternative basée sur le principe variationnel dont nous allons rappeler les bases.
- Considérons un système quantique, défini par son opérateur hamiltonien H , dont les états propres sont notés $|\Psi_i\rangle$ avec les énergies propres E_i . On note $|\Psi_0\rangle$ l'état fondamental d'énergie E_0 .

Le but du "jeu" est de déterminer cette énergie

- Nous allons définir une fonction d'onde d'essai $|\Psi\rangle$ qui dépend d'un certain nombre de paramètres λ_j ($j=1$ à m).

- Cette fonction d'onde n'est pas solution de l'équation de Schrödinger.
- On peut définir l'énergie moyenne $\langle E \rangle$, dépendant paramétriquement des paramètres λ_j , comme :

$$\langle E \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (18)$$

- L'état normalisé $|\Psi\rangle$ peut se décomposer sur la base des états stationnaires $|\Psi_i\rangle$ du système comme :

$$|\Psi\rangle = \sum_i a_i |\Psi_i\rangle \quad (19)$$

avec $\sum_i |a_i|^2 = 1$.

- On en déduit l'expression de l'énergie moyenne :

$$\langle E \rangle = \sum_i |a_i|^2 E_i = E_0 + \sum_i |a_i|^2 (E_i - E_0) \quad (20)$$

- Dans cette dernière expression, $E_i - E_0 \geq 0, \forall i$.
- Ainsi l'énergie moyenne, associée à la fonction d'essai $|\Psi\rangle$, sera toujours supérieure ou égale à l'énergie fondamentale E_0 du système, l'égalité étant obtenue quand $|\Psi\rangle$ coïncide avec l'état stationnaire fondamental réel $|\Psi_0\rangle$.
- Nous devons donc chercher à nous approcher au mieux de l'énergie réelle E_0 de l'état fondamental, ce qui revient à minimiser $\langle E \rangle$ par rapport aux paramètres λ_j . Cette **condition de minimisation** s'écrit :

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \lambda_j} = 0 \quad (21)$$

pour $j = 1$ à m .

- Appliquons ce principe variationnel au cas de l'atome d'hélium dans sa configuration fondamentale $(1s)^2$.
- Prenons comme fonction d'onde mono-électronique une fonction hydrogénoïde avec une charge Z^* qui correspondra à notre paramètre variationnel. La fonction d'onde $1s$ hydrogénoïde, de charge Z^* , s'écrit :

$$\varphi_{1s}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z^*}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z^* r/a_0} \quad (22)$$

- On note $|\Psi\rangle$ l'état bi-électronique du système dont la fonction d'onde spin-orbitale s'écrit :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \\ &\times [\chi_-(\sigma_1)\chi_+(\sigma_2) - \chi_-(\sigma_2)\chi_+(\sigma_1)] \end{aligned} \quad (23)$$

- L'énergie moyenne, dépendant paramétriquement de Z^* , s'écrit :

$$\langle E \rangle(Z^*) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (24)$$

avec,

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \\ &= \sum_{i=1}^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) \\ &\quad + (Z^* - 2) \sum_{i=1}^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \\ &\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \end{aligned} \quad (25)$$

- L'énergie moyenne s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle(Z^*) &= -2Z^{*2}R_\mu + 2(Z^* - 2) \int_{r=0}^{\infty} r^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} R_{10}^2(r) dr \\
 &\quad + \underbrace{\int_{r_1=0}^{\infty} \int_{r_2=0}^{\infty} r_1^2 R_{10}^2(r_1) r_2^2 R_{10}^2(r_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2}_{J(Z^*)} \\
 &= -2Z^{*2}R_\mu + 2(Z^* - 2)\frac{Z^*}{a_0} + J(Z^*) \quad (26)
 \end{aligned}$$

avec l'intégrale de Coulomb $J(Z^*)$ qui dépend du paramètre variationnel Z^* . En u.a., on a $J(Z^*) = 5 Z^*/8$. L'énergie moyenne, en unité atomique, s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 \langle E \rangle(Z^*) &= -Z^{*2} + 2(Z^* - 2)Z^* + 5Z^*/8 \\
 &= Z^{*2} - 4Z^* + 5Z^*/8 \quad (27)
 \end{aligned}$$

- L'énergie moyenne passe par un minimum pour $Z^* = \frac{27}{16} = 1,6875$ (< 2 , reflétant l'écrantage du noyau atomique par le second électron). On trouve alors $\langle E \rangle = -2,848 \text{ ua} = -77,5 \text{ eV}$, à comparer avec la valeur expérimentale égale à $-78,6 \text{ eV}$.

L'erreur relative est maintenant égale à $\approx 1,4 \%$

- Ce même calcul peut être réalisé pour les ions iso-électroniques à l'hélium de numéro atomique Z (Li^+ , Be^{2+} , ...) dans $1s^2$. On obtient :

$$Z^* = Z - \frac{5}{16} \text{ et } \langle E \rangle = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256} \quad (28)$$

- Cette méthode variationnelle donnera de meilleurs résultats quand Z augmentera dans une même séquence iso-électronique.
- La méthode variationnelle pourra être étendue pour obtenir des résultats encore plus proches de la valeur expérimentale en utilisant **plusieurs paramètres variationnels**. Par exemple, il est possible de choisir des fonctions mono-électroniques exprimées comme une combinaison linéaire de différentes orbitales hydrogénoïdes.