

Systemes poly-électroniques Atomes et Molécules

Atomes à plusieurs électrons en Mécanique Quantique

Système à 1 électron

A tout électron on associe **une fonction d'espace** (orbitale atomique) et **une fonction de spin** (α, β)

$$n = 1, \dots, \infty$$

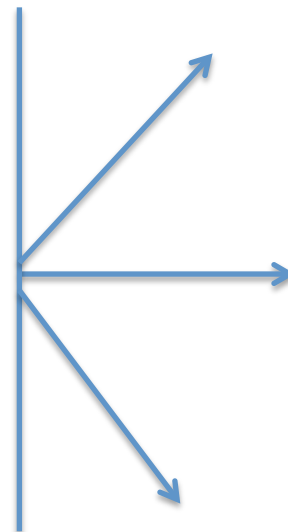
$$l = 0, 1, \dots, n - 1$$

$$-l \leq m_l \leq l$$

$$\hat{l}^2 \Phi = \hbar^2 l(l+1) \Phi$$

$$\hat{l}_z \Phi = \hbar m_l \Phi$$

m_l



$$s = \frac{1}{2}$$

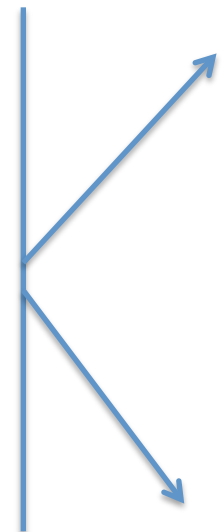
$$\hat{s}_z \Phi = \hbar m_s \Phi$$

$$\Rightarrow \text{si } \Phi = \alpha \text{ (spin up } \uparrow), m_s = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow \Phi = \beta \text{ (spin down } \downarrow), m_s = -\frac{1}{2}$$

$$\hat{s}^2 \Phi = \hbar^2 s(s+1) \Phi \Rightarrow |s| = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}$$

m_s



$$[H, l_z] = [H, \hat{s}_z] = [H, \hat{l}^2] = [H, \hat{s}^2] = 0$$

$$[\hat{s}^2, \hat{l}^2] = [\hat{s}^2, \hat{s}_z] = [\hat{s}^2, \hat{l}_z] = [\hat{l}_z, \hat{s}_z] = [\hat{s}_z, \hat{l}^2] = [\hat{l}_z, \hat{l}^2]$$

H, l_z, l^2, s_z et s^2 forment un ECOC

2 nombres quantiques $l, m_l \Rightarrow$ (2 opérateurs) d'espace
2 nombres quantiques $s, m_s \Rightarrow$ (2 opérateurs) de spin
pour chaque électron

Rmq: Atome d'Hélium(He, atome à 2é)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \Delta_1 + -\frac{\hbar^2}{2\mu_2} \Delta_2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1N}} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2N}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right] \Psi(r_1, \theta_1, \Phi_1, r_2, \theta_2, \Phi_2) = E \Psi(r_1, \theta_1, \Phi_1, r_2, \theta_2, \Phi_2)$$

En coordonnées polaires, le Laplacien Δ , s'écrit:

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{1}{r_i^2} \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} + \cot \theta_i \frac{\partial}{\partial \theta_i} + \frac{1}{\sin^2 \theta_i} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i^2} \right]$$

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{\hat{l}_i^2}{\hbar^2 r_i^2}$$

Rappels (hydrogène) $[\Delta_i, \hat{l}_z^i] = [\Delta_i, \hat{l}_z^j] = [\Delta_i, \hat{l}_i^2] = [\Delta_i, \hat{l}_j^2] = [\hat{l}_i^2, \hat{V}(r_{iN})] = [\hat{l}_z^i, \hat{V}(r_{iN})] = 0$

Mais $\hat{V}(r_{12}) \propto [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{-1/2}$

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\hat{l}_x = -i\hbar \left[y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right], \quad \hat{l}_y = -i\hbar \left[z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right], \quad \hat{l}_z = -i\hbar \left[x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right]$$

$$\begin{aligned} [\hat{l}_{1,z}, \hat{V}(r_{12})]f(1,2) &= \hat{l}_{1,z} [\hat{V}(r_{12})f(1,2)] - \hat{V}(r_{12})\hat{l}_{1,z}f(1,2) = \\ &= -i\hbar f(1,2) \left[\left(-\frac{1}{2}\right) \left(\frac{2x_1(y_1 - y_2)}{[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{3/2}} + \frac{1}{2} \left(\frac{2y_1(x_1 - x_2)}{[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{3/2}} \right) \right) \right] + \hat{V}(r_{12})\hat{l}_{1,z}f(1,2) - \hat{V}(r_{12})\hat{l}_{1,z}f(1,2) \neq 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\hat{l}_{2,z}, \hat{V}(r_{12})]f(1,2) &= \hat{l}_{2,z} [\hat{V}(r_{12})f(1,2)] - \hat{V}(r_{12})\hat{l}_{2,z}f(1,2) = \\ &= -i\hbar f(1,2) \left[\left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{2x_2(y_1 - y_2)}{[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{3/2}} - \frac{1}{2} \left(\frac{2y_2(x_1 - x_2)}{[(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{3/2}} \right) \right) \right] + \hat{V}(r_{12})\hat{l}_{2,z}f(1,2) - \hat{V}(r_{12})\hat{l}_{2,z}f(1,2) \neq 0 \end{aligned}$$

MAIS

$$\left[\hat{l}_{1,z} + \hat{l}_{2,z}, \hat{V}(r_{12}) \right] = \left[L_z, \hat{V}(r_{12}) \right] = 0$$

De même
on peut montrer

$$\left[\hat{L}^2, \hat{V}(r_{12}) \right] = 0 \text{ avec } L^2 = (\vec{l}_1 + \vec{l}_2)^2 \Rightarrow \hat{L}^2 = \hat{l}_1^2 + \hat{l}_2^2 + 2\hat{l}_1 \cdot \hat{l}_2$$

NB:

Pour un système à 2 électrons: $\Rightarrow 2^2 = 4$ nombres quantiques d'espace $\Rightarrow 4$ opérateurs

Pour un système à 2 électrons: $\Rightarrow 2^2 = 4$ nombres quantiques de spin $\Rightarrow 4$ opérateurs

Mais pour un système à plusieurs électrons, les composantes individuelles $Ex : \hat{l}_z^i$ ne sont plus de bons nombres quantiques .

Seuls

L_z, L^2, l_1^2, l_2^2 sont de bons nombres quantiques qui commutent entre eux et avec H

$$\left[H, \hat{L}^2 \right] = \left[H, \hat{L}_z \right] = \left[H, \hat{l}_1^2 \right] = \left[H, \hat{l}_2^2 \right] = 0$$

$$\left[\hat{L}^2, \hat{L}_z \right] = \left[\hat{L}_z, \hat{l}_1^2 \right] = \left[\hat{L}_z, \hat{l}_2^2 \right] = \left[\hat{L}^2, \hat{l}_1^2 \right] = \left[\hat{L}^2, \hat{l}_2^2 \right] = 0$$

$\Rightarrow \left[H, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{l}_1^2, \hat{l}_2^2 \right]$ forment un ECOOC

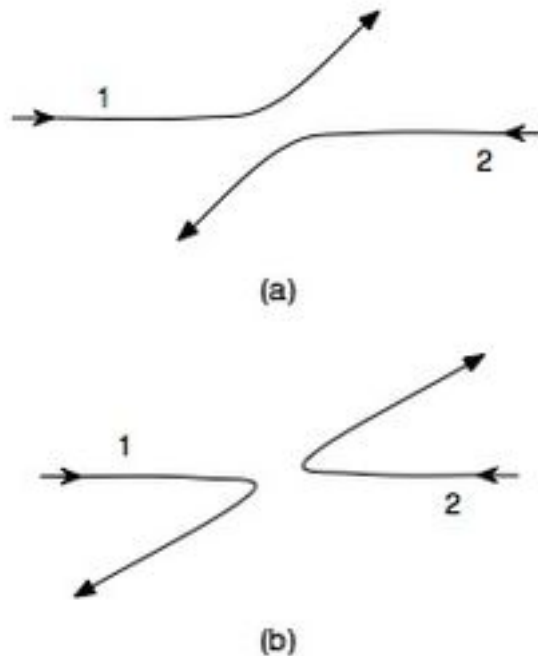
Atomes à plusieurs électrons en Mécanique Quantique

A tout électron on associe **une fonction d'espace** (orbitale atomique) et **une fonction de spin** (α, β)

OUI mais en accord avec le principe de Pauli

Principe de Pauli

En MQ, les électrons sont indiscernables \Rightarrow la fonction d'onde totale du système de N particules en interaction ne doit pas permettre de distinguer les particules



$$\text{Soit } \Phi_{\text{totale}} = \Phi(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_N) \text{ avec } q_i = q(x_i, y_i, z_i, s, m_{s_i})$$

Atomes à plusieurs électrons en Mécanique Quantique

Soit l'opérateur de permutation \hat{P} , tel que $\hat{P}_{ij}(q_1, q_2, \dots, q_i, q_j, \dots, q_N) = (q_1, q_2, \dots, q_j, q_i, \dots, q_N)$

Valeurs propres de l'opérateur P ??

$$\hat{P}_{ij} \hat{P}_{ij} \Phi(q_1, q_2, \dots, q_i, q_j, \dots, q_N) = \Phi(q_1, q_2, \dots, q_i, q_j, \dots, q_N)$$



$$\hat{P}_{ij}^2 = 1 \text{ (opérateur identité)}$$

Soit w et c , fonction propre et valeur propre de P .

$$\hat{P} w = c w$$

$$\hat{P}^2 w = \hat{P} c w = c \hat{P} w = c^2 w \Rightarrow w = c^2 w \Rightarrow c = \pm 1$$

Atomes à plusieurs électrons en Mécanique Quantique

Soit $\omega_+(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N)$, ft propre de \hat{P} avec valeur propre $c = +1$

$$\hat{P}_{ij} \omega_+(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = +1 \omega_+(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = \omega_+(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N)$$

$\omega_+(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N)$ est dite symétrique / échange de 2 particules

Soit $\omega_-(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N)$, ft propre de \hat{P} avec valeur propre $c = -1$

$$\hat{P}_{ij} \omega_-(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = -1 \omega_-(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = -\omega_-(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N)$$

$\omega_-(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N)$ est dite antisymétrique / échange de 2 particules

Postulat de Pauli:

- pour les fermions, la ft d'onde totale est antisymétrique/échange de 2 électrons
- pour les bosons (spin entier: photon, noyaux), la ft d'onde totale est symétrique/échange de 2 particules

Atomes à plusieurs électrons en Mécanique Quantique

Conséquence intéressante pour les fermions

$$\omega_{-}(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = -\omega_{-}(q_1, q_2, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N)$$

Si 2 électrons ont les 4 mêmes nombres quantiques (n, l, m_l, m_s)

$$\omega_{-}(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_i, \dots, q_N) = -\omega_{-}(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_i, \dots, q_N) \Rightarrow 2\omega_{-}(q_1, q_2, \dots, q_i, \dots, q_i, \dots, q_N) = 0!!$$

\Rightarrow 2 électrons ne peuvent avoir simultanément les 4 mêmes nombres quantiques

\Rightarrow Le Principe de Pauli oblige les électrons de même spin ($m_{s_1}=m_{s_2}$) à se trouver dans des régions de l'espace différentes : Ce n'est pas une « force » mais une conséquence du Principe d'antisymétrie \Rightarrow

On parle de « Trou de Pauli »

Opérateurs de spin: Propriétés

Matrice de Pauli

$$s_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$s_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

$$s_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} s_+ &= s_x + i s_y \\ s_- &= s_x - i s_y \end{aligned}$$



$$s_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$s_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Autrement dit: l'action de s_+ sur un état α donne

l'action de s_+ sur un état β donne

l'action de s_- sur un état α donne

l'action de s_- sur un état β donne

$$s_+ \alpha = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

$$s_+ \beta = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \alpha$$

$$s_- \alpha = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \beta$$

$$s_- \beta = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

Ce qui revient à (admettre) les Propriétés des opérateurs s_{\pm}

$$\hat{s}_+ \Phi(m_s) = \hbar \sqrt{(s(s+1) - m_s(m_s+1))} \Phi(m_s+1)$$

$$\hat{s}_- \Phi(m_s) = \hbar \sqrt{(s(s+1) - m_s(m_s-1))} \Phi(m_s-1)$$

$$\hat{s}_z \Phi = \hbar m_s \Phi$$

et

$$\hat{s}^2 \Phi = \hbar^2 s(s+1) \Phi$$

Opérateurs S^2 et S_z (expressions)

Les fonctions individuelles de spins s_{z1} et s_{z2} , L_{z1} et L_{z2} ne sont plus fonctions propres du système

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2 \quad \vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$$

Opérateurs de spin: L^2, L_z, S^2, S_z

$$\hat{S}_z \Phi = \hbar M_S \Phi$$

$$\hat{S}^2 \Phi = \hbar^2 S(S+1) \Phi$$

$$\vec{S}^2 = (s_1 + s_2)^2 = \vec{s}_1^2 + \vec{s}_2^2 + 2\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$$

$$\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = s_{1x}s_{2x} + s_{1y}s_{2y} + s_{1z}s_{2z}$$

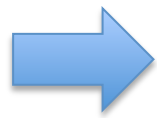
$$\hat{s}_{1\pm} = \hat{s}_{1x} \pm i\hat{s}_{1y}, \quad \hat{s}_{2\pm} = \hat{s}_{2x} \pm i\hat{s}_{2y}$$

$$\Rightarrow \hat{s}_{1x}\hat{s}_{2x} = \frac{1}{4}(\hat{s}_{1+} + \hat{s}_{1-})(\hat{s}_{2+} + \hat{s}_{2-}); \quad \hat{s}_{1y}\hat{s}_{2y} = -\frac{1}{4}(\hat{s}_{1+} - \hat{s}_{1-})(\hat{s}_{2+} - \hat{s}_{2-})$$

$$\Rightarrow \hat{S}^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + \frac{1}{2}[(\hat{s}_{1+} + \hat{s}_{1-})(\hat{s}_{2+} + \hat{s}_{2-}) - (\hat{s}_{1+} - \hat{s}_{1-})(\hat{s}_{2+} - \hat{s}_{2-}) + 4\hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z}]$$

$$S^2 = s_1^2 + s_2^2 + s_{1+}s_{2-} + s_{1-}s_{2+} + 2s_{1z}s_{2z}$$

L'Hamiltonien électronique (défini + haut) ne dépend pas du spin



$$\left[H, \hat{S}^2 \right] = \left[H, \hat{S}_z \right] = \left[H, \hat{s}_1^2 \right] = \left[H, \hat{s}_2^2 \right] = 0$$

et

$$\left[\hat{S}^2, \hat{S}_z \right] = \left[\hat{S}_z, \hat{s}_1^2 \right] = \left[\hat{S}_z, \hat{s}_2^2 \right] = \left[\hat{S}^2, \hat{s}_1^2 \right] = \left[\hat{S}^2, \hat{s}_2^2 \right] = 0$$



$$\left[H, \hat{L}^2 \right] = \left[H, \hat{L}_z \right] = \left[\hat{L}^2, \hat{L}_z \right] = \left[H, \hat{S}^2 \right] = \left[H, \hat{S}_z \right] = \dots = 0$$

$$\Rightarrow \left[H, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{s}_1^2, \hat{s}_2^2, \hat{S}^2, \hat{S}_z, \hat{s}_1^2, \hat{s}_2^2 \right] \text{ forment un ECOOC}$$

(Attention, H est ici indépendant du spin)

Important: pour les fermions (électrons), la fonction d'onde totale doit être antisymétrique / échange de 2 électrons

Ex: He(1s²)=> 2 électrons dans une orbitale « atomique » de type 1s

Fonction d'espace $f(1,2)=1s(1)1s(2)$ (ft symétrique/échange)
 $\Rightarrow \Psi_T(1,2)=f(1,2).\Phi_{spin}(1,2)$ doit être antisymétrique/échange

$$\Phi(1,2) = [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Fonction d'onde de spin est antisym. /échange des 2 électrons

$$\Psi(1,2) = [1s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Facteur de normalisation de la fonction d'onde totale de spin

$$P_{12}\Psi(1,2) = [1s(2)1s(1)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)] = \Psi(2,1) = -\Psi(1,2)$$

Fonction d'onde « totale » est bien antisym./échange des 2 électrons

Ft d'onde de l'état fondamental de He(1s²): $\Psi(1,2) = [1s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$

$$\hat{s}_{1,z} \Psi(1,2) = [1s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\frac{\hbar}{2} \alpha(1)\beta(2) - \left(-\frac{\hbar}{2}\right) \beta(1)\alpha(2) \right] = \frac{\hbar}{2} [1s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \neq \hbar m_{s1} \Psi(1,2)$$

$$\hat{s}_{2,z} \Psi(1,2) = [1s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\frac{\hbar}{2} \alpha(1)\beta(2) - \left(\frac{\hbar}{2}\right) \beta(1)\alpha(2) \right] = -\frac{\hbar}{2} [1s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \neq \hbar m_{s2} \Psi(1,2)$$

$\Psi(1,2)$ n'est pas fonction propre de $\hat{s}_{1z} / \hat{s}_{2z}$

Mais $\hat{S}_z \Psi(1,2) = (\hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2}) \Psi(1,2) = \hbar M_S = 0 \Psi(1,2) \Rightarrow M_S = 0$

Démo:

$$\hat{S}_z [\alpha(1)\beta(2)] = [\hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2}] [\alpha(1)\beta(2)] = \hbar \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) [\alpha(1)\beta(2)] = 0$$

$$\Rightarrow [\alpha(1)\beta(2)] \text{ ft propre de } S_z \text{ avec } M_S = 0$$

$$\hat{S}_z [\beta(1)\alpha(2)] = [\hat{s}_{z1} + \hat{s}_{z2}] [\beta(1)\alpha(2)] = \hbar \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) [\beta(1)\alpha(2)] = 0$$

$$\Rightarrow [\beta(1)\alpha(2)] \text{ ft propre de } \hat{S}_z \text{ avec } M_S = 0$$



$$\Rightarrow [\alpha(1)\beta(2)] \pm [\beta(1)\alpha(2)] \text{ ft propres de } S_z \text{ avec } M_S = 0$$

De même, montrons que:

$\Psi(1,2)$ est fonction propre de \hat{S}^2 , \hat{S}_z , s_1^2 , s_2^2

Démo: $\hat{S}^2 \Psi(1,2) = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)^2 \Psi(1,2)$

$$\hat{S}^2 [\alpha(1)\beta(2)] = (\hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + \hat{s}_{1+}\hat{s}_{2-} + \hat{s}_{1-}\hat{s}_{2+} + 2\hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z})[\alpha(1)\beta(2)]$$

$$\hat{S}^2 [\alpha(1)\beta(2)] = \hbar^2 [s_1(s_1 + 1) + s_2(s_2 + 1)][\alpha(1)\beta(2)]$$

$$+ \hat{s}_{1+}\hat{s}_{2-} [\alpha(1)\beta(2)] = 0$$

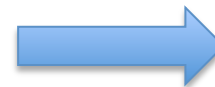
$$+ \hat{s}_{1-}\hat{s}_{2+} [\alpha(1)\beta(2)]$$

$$+ 2\hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z} [\alpha(1)\beta(2)]$$

$$\hat{S}^2 [\alpha(1)\beta(2)] = \frac{3}{2}\hbar^2 [\alpha(1)\beta(2)] + \hbar^2 s_{1-} \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}} [\alpha(1)\alpha(2)] - \frac{1}{2}\hbar^2 [\alpha(1)\beta(2)]$$

$$\hat{S}^2 [(\alpha(1)\beta(2))] = \hbar^2 [(\alpha(1)\beta(2))] + \hbar^2 \sqrt{\frac{3}{4} + \frac{1}{4}} [(\beta(1)\alpha(2))]$$

$$\hat{S}^2 [\alpha(1)\beta(2)] = \hbar^2 \{ [\alpha(1)\beta(2)] + [\beta(1)\alpha(2)] \}$$



$[\alpha(1)\beta(2)]$ n'est pas ft propre de S^2

De même

$$\hat{S}^2 [\beta(1)\alpha(2)] = \hbar^2 \{[\alpha(1)\beta(2)] + [\beta(1)\alpha(2)]\}$$

➔ $\beta(1)\alpha(2)$ et $\alpha(1)\beta(2)$ non fonctions propres de \hat{S}^2

Dans la base $\beta(1)\alpha(2)$ et $\alpha(1)\beta(2)$ S^2 prend la forme suivante:

$$S^2 = \hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

➔ Diagonalisation de S^2

$$\det |S^2 - \lambda I| = 0$$



$$\lambda(\lambda - 2) = 0$$

Les valeurs propres de S^2 sont :

$$\begin{aligned} \lambda = 0 &\Rightarrow S(S+1) = 0 \Rightarrow S = 0 \\ \lambda = 2 &\Rightarrow S(S+1) = 2 \Rightarrow S = 1 \end{aligned}$$

Les valeurs propres de S^2 sont:

$$\begin{aligned} \Phi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (S = 1) \\ \Phi_b &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (S = 0) \end{aligned}$$



Triplet



On retrouve le Singulet !!

Représentation usuelle de la fonction d'onde d'un ensemble de 2 fermions

Déterminant de Slater



$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s(1) & \overline{1s(1)} \\ 1s(2) & \overline{1s(2)} \end{vmatrix} = 1s(1)\alpha(1)1s(2)\beta(2) - 1s(2)\alpha(2)1s(1)\beta(1)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2!}} 1s(1)1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Généralisons pour un système à N é à (N/2) couches fermées



$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \overline{\Phi_1(1)} & \dots & \overline{\Phi_N(1)} \\ \Phi_1(2) & \overline{\Phi_1(2)} & \dots & \overline{\Phi_N(2)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(N) & \overline{\Phi_1(N)} & \dots & \overline{\Phi_N(N)} \end{vmatrix}$$

Hamiltonien de He (1s²): indépendant du spin

$$H_{He} = -\frac{\hbar^2 \Delta_1}{2m_1} - \frac{\hbar^2 \Delta_2}{2m_2} - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{Ze^2}{r_{N,1}} \right) - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{Ze^2}{r_{N,2}} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{e^2}{r_{12}} \quad \text{en SI}$$

Energie cinétique é

Energie d'attraction é-Noyau

Répulsion é-é

$$H_{He} = -\frac{\hbar^2 \Delta_1}{2m_1} - \frac{\hbar^2 \Delta_2}{2m_2} - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_{N,1}} \right) - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_{N,2}} \right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \text{ en SI}$$

Posons $x=a_o X$, $y=a_o Y$, $z=a_o Z$ (X, Y, Z sans Dim.)



$$\Delta_1 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{a_o^2 \partial X^2} + \frac{\partial^2}{a_o^2 \partial Y^2} + \frac{\partial^2}{a_o^2 \partial Z^2} = \frac{\Delta'_1}{a_o^2}$$

$$\text{avec } a_o = \left[\frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{m_e |e|^2} \right] = \left[\frac{\hbar^2}{m_e |e|^2} \right] \text{ et } e'^2 = \frac{|e|^2}{4\pi\epsilon_0} \Rightarrow \frac{|e'|^2}{a_o} = \frac{\hbar^2}{a_o^2 m_e}$$



$$H_{He} = \frac{\hbar^2}{m_e} \left[-\frac{\Delta'_1}{2a_o^2} - \frac{\Delta'_2}{2a_o^2} - \left(\frac{m_e}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{Ze^2}{R_{N,1} a_o} \right) - \left(\frac{m_e}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{Ze^2}{R_{N,2} a_o} \right) + \frac{m_e}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \frac{e^2}{R_{12} a_o} \right]$$

Donc

$$H_{He} = \frac{\hbar^2}{a_o^2 m_e} \left[-\frac{\Delta'_1}{2} - \frac{\Delta'_2}{2} - \left(\frac{Z}{R_{N,1}} \right) - \left(\frac{Z}{R_{N,2}} \right) + \frac{1}{R_{12}} \right]$$

MAIS $\left[\frac{e'^2}{a_o} \right] = \text{Energie} \Rightarrow 1 \text{ unité atomique} \Rightarrow 27.211 \text{ eV}$

$$H_{He} = \left(-\frac{\Delta'_1}{2} - \frac{\Delta'_2}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} - \frac{Z}{R_{N,2}} + \frac{1}{R_{12}} \right) \frac{e'^2}{a_o} \text{ en unités atomiques}$$

"Tout se passe comme si " ($\hbar=m=e=1$ et $r=R*a_o$)

Considérons que les e^- ne se « sentent » pas : on néglige le dernier terme

$$\frac{1}{r_{12}} \text{ (répulsion } e^-e^-)$$



On se ramène à traiter le cas de deux particules indépendantes dans le champ d'un noyau de charge $Z=2$



La fonction d'onde **approchée** de 2 électrons indépendants s'écrit alors comme le produit de 2 fts $1s$ de l'hydrogène:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \approx 1s_H(1)1s_H(2) = \left(\frac{(Z)^{3/2}}{(a_0)^{3/2} \sqrt{\pi}} e^{-Zr_1/a_0} \right) \cdot \left(\frac{(Z)^{3/2}}{(a_0)^{3/2} \sqrt{\pi}} e^{-Zr_2/a_0} \right)$$

Calcul de l'énergie totale d'un système de 2 particules indépendantes

$$\langle E_{He} \rangle \approx \langle 1s(1)1s(2) | -\frac{\Delta'_1}{2} - \frac{\Delta'_2}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} - \frac{Z}{R_{N,2}} | 1s(1)1s(2) \rangle \frac{e'^2}{a_o}$$

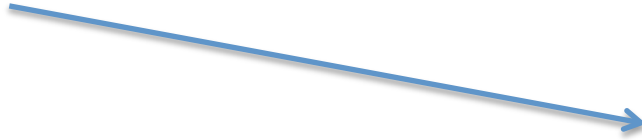


$$\begin{aligned} E_{He} &= \langle 1s(1) | -\frac{\Delta'_1}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} | 1s(1) \rangle \langle 1s(2) | 1s(2) \rangle \frac{e'^2}{a_o} \Rightarrow \text{Energie } E_{1s}^Z (\text{hydrogénoïde}) \\ &+ \langle 1s(2) | -\frac{\Delta'_2}{2} - \frac{Z}{R_{N,2}} | 1s(2) \rangle \langle 1s(1) | 1s(1) \rangle \frac{e'^2}{a_o} \Rightarrow \text{Energie } E_{1s}^Z (\text{hydrogénoïde}) \\ &= 2E_{1s} = 2(-13.6) \frac{Z^2}{1^2} = -108.8 \text{ eV} \end{aligned}$$

Cette (valeur absolue) énergie est trop élevée (« stable »)/expérience :

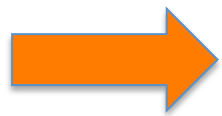
$$-IP(1)-IP(2)=-24.5-54.4\approx-79 \text{ eV}$$

=>le terme de répulsion é-é **est crucial** pour décrire l'état fondamental de He(1s²) !!



$$E_{He} \langle 1s(1)1s(2) | -\frac{\Delta'_1}{2} - \frac{\Delta'_2}{2} - \left(\frac{Z}{R_{N,1}}\right) - \left(\frac{Z}{R_{N,2}}\right) | 1s(1)1s(2) \rangle \frac{e'^2}{a_o} + \boxed{\langle 1s(1)1s(2) | \frac{1}{R_{12}} | 1s(1)1s(2) \rangle \frac{e'^2}{a_o}}$$

On montre que : $\langle 1s(1)1s(2) | \frac{1}{R_{12}} | 1s(1)1s(2) \rangle \frac{e'^2}{a_o} = \frac{5}{8} Z$ (en a.u.) avec $\frac{e'^2}{a_o} = 27.2 \text{ eV}$



$$E_{He} = -108.8 + \frac{5}{8} Z(27.2) = -74.8 \text{ eV}$$

Mieux, mais tjs désaccord avec l'expérience: **comment améliorer la description du système ?**



Choix d'une **meilleure fonction d'onde de départ**

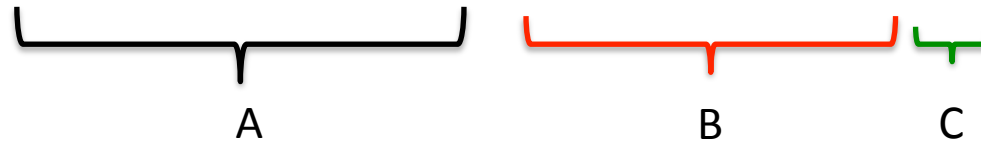
SUGGESTION: « approximation » de 2 é indépendants soumis à une charge Z^*

La fonction d'onde de 2 é indépendants peut s'écrire comme le produit de 2 fts 1s où Z est remplacé par Z^* (charge effective ressentie par chaque électron) => **Modèle de Slater**

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 1s(1)1s(2) \text{ avec } 1s(1) = 1s(2) = \frac{(Z^*)^{3/2}}{(a_o)^{3/2} \sqrt{\pi}} e^{-Z^* r_1/a_o} \frac{(Z^*)^{3/2}}{(a_o)^{3/2} \sqrt{\pi}} e^{-Z^* r_2/a_o}$$

On introduit la charge Z^* dans l'expression de l'Hamiltonien (exact)

$$E_{He} \approx \left(\frac{Z^*}{a_o}\right)^6 \frac{1}{\pi^2} \left\langle e^{-Z^* R_1} e^{-Z^* R_2} \left| -\frac{\Delta'_1}{2} - \frac{\Delta'_2}{2} - \frac{Z^*}{R_{N,1}} - \frac{Z^*}{R_{N,2}} - \underbrace{\left(\frac{Z-Z^*}{R_{N,1}}\right)}_B - \underbrace{\left(\frac{Z-Z^*}{R_{N,2}}\right)}_C + \frac{1}{R_{12}} \right| e^{-Z^* R_1} e^{-Z^* R_2} \right\rangle \frac{e^{12}}{a_o}$$



Terme A: Hamiltonien d'un système de 2 é indépendants soumis à une charge nucléaire effective $Z^* \Rightarrow E_A = -2 * 13.6 * Z^{*2}$

$$\left(\frac{Z^*}{a_o}\right)^6 \frac{1}{\pi^2} \left\langle e^{-Z^* R_1} e^{-Z^* R_2} \left| -\frac{\Delta'_1}{2} - \frac{\Delta'_2}{2} - \frac{Z^*}{R_{N,1}} - \frac{Z^*}{R_{N,2}} \right| e^{-Z^* R_1} e^{-Z^* R_2} \right\rangle \frac{e^{12}}{a_o} \Rightarrow E_A = -2 \left(\frac{Z^{*2}}{2} \frac{e^{12}}{a_o}\right)$$

$$\text{Terme B: } -\left(\frac{Z^*}{a_o}\right)^6 \frac{1}{\pi^2} \left\langle e^{-Z^*R_1} e^{-Z^*R_2} \left| \left(\frac{Z-Z^*}{R_{N,1}}\right) + \left(\frac{Z-Z^*}{R_{N,2}}\right) \right| e^{-Z^*R_1} e^{-Z^*R_2} \right\rangle \frac{e'^2}{a_o}$$



$$= -\frac{Z^{*3}}{a_o^3 \pi} \frac{Z^{*3}}{a_o^3 \pi} \left\langle e^{-Z^*R_1} e^{-Z^*R_2} \left| \left(\frac{Z-Z^*}{R_{N,1}}\right) \right| e^{-Z^*R_1} e^{-Z^*R_2} \right\rangle \frac{e'^2}{a_o} + \text{terme 2}$$



$$= -(Z-Z^*) \frac{Z^{*3}}{a_o^3 \pi} \left\langle e^{-Z^*R_2} \left| e^{-Z^*R_2} \right\rangle \frac{Z^{*3}}{a_o^3 \pi} \left\langle e^{-Z^*R_1} \left| \frac{1}{R_{N,1}} \right| e^{-Z^*R_1} \right\rangle + \text{terme 2}$$



L'opérateur n'agit que sur la composante
Noyau-électron n°1

$$\text{Premier terme: } \frac{Z^*{}^3}{a_o^3 \pi} \left\langle e^{-Z^* R_2} \left| e^{-Z^* R_2} \right. \right\rangle \Rightarrow = 1 !$$

Proof:

$$\frac{Z^*{}^3}{a_o^3 \pi} \left\langle e^{-Z^* R_2} \left| e^{-Z^* R_2} \right. \right\rangle = \frac{Z^*{}^3}{a_o^3 \pi} \int_0^\infty e^{-2Z^* R_2} r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \sin \theta_2 d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\phi_2$$

(Attention)

$$r_2^2 dr_2 = a_o^3 R_2^2 dR_2$$

$$= 4\pi \frac{Z^*{}^3}{a_o^3 \pi} a_o^3 \int_0^\infty e^{-2Z^* R_2} R_2^2 dR_2 = 4\pi \frac{Z^*{}^3}{a_o^3 \pi} a_o^3 \frac{2}{2^3 Z^*{}^3} = 1$$

$$\text{Avec } \int_0^\infty e^{-qx} x^n dx = \frac{n!}{q^{n+1}} (n > -1, q > 0)$$

Second terme: $\frac{Z^{*3}}{a_o^3 \pi} \left\langle e^{-Z^* R_1} \left| \frac{1}{R_{N,1}} \right| e^{-Z^* R_1} \right\rangle$

$$\frac{Z^{*3}}{a_o^3 \pi} \int_0^\infty e^{-2Z^* R_1} \frac{1}{R_1} r_1^2 dr_1 \int_0^\pi \sin \theta_1 d\theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1$$

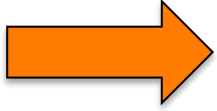
$$= 4\pi \frac{Z^{*3}}{a_o^3 \pi} a_o^3 \int_0^\infty e^{-2Z^* R_1} \frac{1}{R_1} R_1^2 dR_1 = 4\pi \frac{Z^{*3}}{\pi} \int_0^\infty e^{-2Z^* R_1} R_1 dR_1$$

(Attention)

$$r_1^2 dr_1 = a_o^3 R_1^2 dR_1$$

$$= 4\pi \frac{Z^{*3}}{\pi} \frac{1}{2^2 Z^{*2}} = Z^*$$

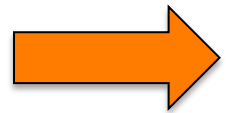
Avec $\int_0^\infty e^{-qx} x^n dx = \frac{n!}{q^{n+1}} (n > -1, q > 0)$



$$E_B = -2Z^*(Z - Z^*) \frac{e'^2}{a_0}$$

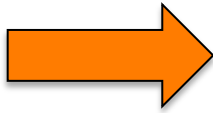
On pose que

$$E_C = +\frac{5}{8} Z^* \frac{e'^2}{a_0}$$



$$E_{\text{totale}}(Z^*) = E_A + E_B + E_C = \left[-Z^{*2} + 2Z^*(Z^* - Z) + \frac{5}{8} Z^* \right] \frac{e'^2}{a_0}$$

Si $Z=Z^*$



$$E_{\text{totale}}(Z^* = Z) = \left[-Z^2 + \frac{5}{8} Z \right] \frac{e'^2}{a_0} = -74.8 \text{ eV}$$

On retrouve la même énergie que précédemment

Cherchons alors la meilleure valeur de Z^* qui rende E_{totale} minimale

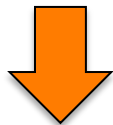


$$\frac{dE_{\text{totale}}(Z^*)}{dZ^*} = 0 = \left[-2Z^* + 4Z^* - 2Z + \frac{5}{8} \right] \frac{e^{12}}{a_0} \Rightarrow 2Z^* - 2Z + \frac{5}{8} = 0 \Rightarrow Z^* = Z - \frac{5}{16}$$

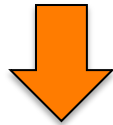
$$\frac{5}{16} = 0.31 \text{ (constante d'écran de Slater !!)} \Rightarrow Z^* = 2 - \frac{5}{16} = 1.69$$



$$E_{\text{totale}}(Z^*) = \left[-\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 + 2\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 - 2Z\left(Z - \frac{5}{16}\right) + \frac{5}{8}\left(Z - \frac{5}{16}\right) \right] \frac{e^{12}}{a_0}$$



$$E_{\text{totale}}(Z^*) = \left[\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 - 2Z\left(Z - \frac{5}{16}\right) + \frac{5}{8}\left(Z - \frac{5}{16}\right) \right] \frac{e^{12}}{a_0}$$



$$E_{\text{totale}}(Z^*) = \left[\left(Z - \frac{5}{16}\right) - 2Z + \frac{5}{8} \right] \left(Z - \frac{5}{16}\right) \frac{e^{12}}{a_0} = -77.5 \text{ eV !!}$$

Remarque

-77.5 eV, c'est bienmais l'expérience => -79 eV !!

Comment améliorer la théorie ??

=> Introduction dans la fonction d'onde d'un terme dépendant explicitement de la distance entre les 2 électrons

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = Ne^{-Z^*r_1/a_0} \cdot e^{-Z^*r_2/a_0} (1 + \lambda r_{12})$$

Hylleraas (1928)

La recherche de Z^*/λ rendant l'énergie minimale conduit à:

$$E_{elec} = -78.7 eV$$

avec $Z^*=1.849$ $\lambda=0.364/a_0$

Pourquoi est-ce mieux dès lors ??

La partie $1+\lambda r_{12}$ de la fonction d'onde devient plus grande pour de grandes valeurs de r_{12}

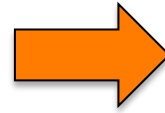
C'est la corrélation électronique

La répulsion entre les 2 é. fait qu'il est énergétiquement plus favorable pour les électrons de s'éviter (c'est donc bien de rendre la ft d'onde adaptée pour cela)

BILAN

Hydrogène $E_n^H = -\frac{13.6}{n^2} \Rightarrow PI_n = -E_n^H = \frac{13.6}{n^2}$

Hydrogènoïdes $PI_n = -E_n^{(Z-1)+} = 13.6 \frac{Z^2}{n^2}$ Atomes à N é



$$E_n^{At} = -13.6 \sum_{i=1}^N \frac{Z^2}{n_i^2} \quad ??$$

Très mauvaise approximation pour un atome Poly-électronique !!

Approximation



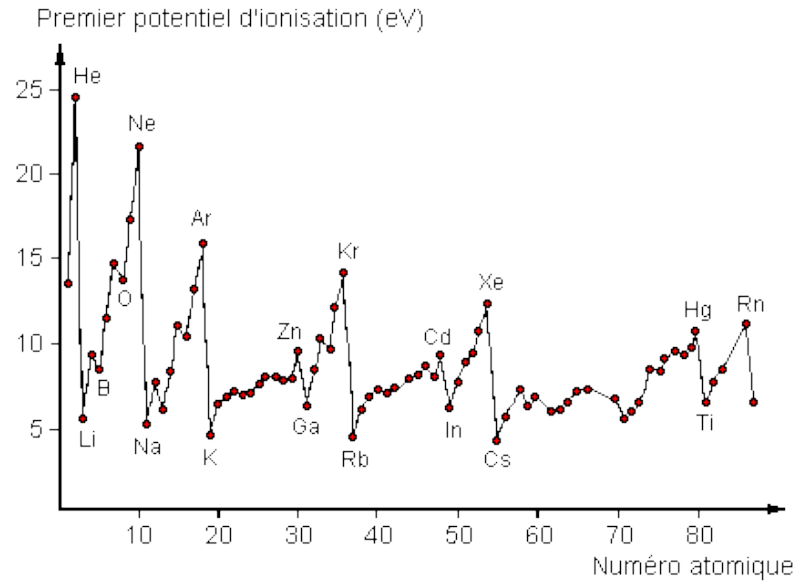
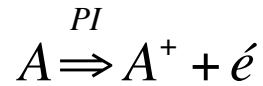
Modèle de Slater

$$E_N^{At} \approx -13.6 \sum_{i=1}^N \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2}$$

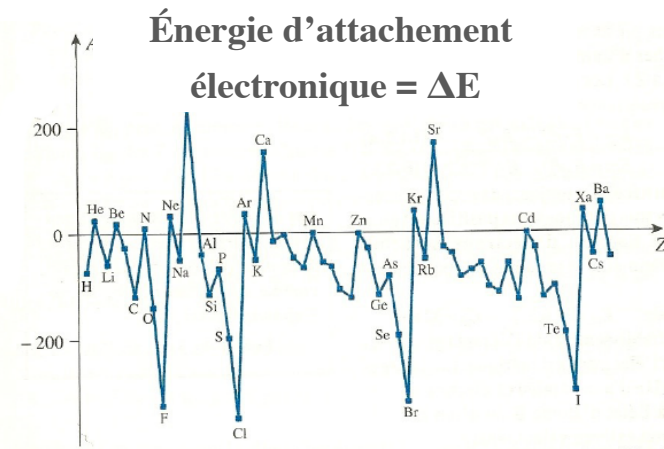
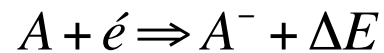
Z_i^* charge effective ressentie par l'électron $i \Rightarrow$
Dépend de la « nature » de i !!

Applications:

1-Calcul du potentiel d'ionisation dans les atomes à plusieurs électrons

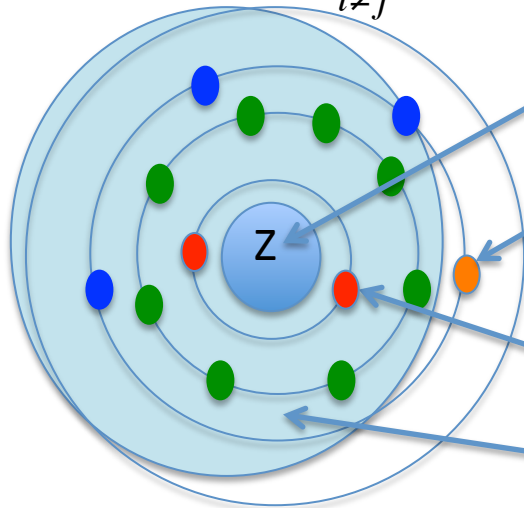


2-Calcul de l'attachement électronique dans les atomes à plusieurs électrons



$$Z_j^* = Z_{\text{noyau}} - \sum_{i \neq j} \sigma_i$$

Ecrantage: Charge du noyau effective (Z^*) ressentie par un électron j « échantée » par les autres électrons du cortège



Charge réelle (Z) du noyau

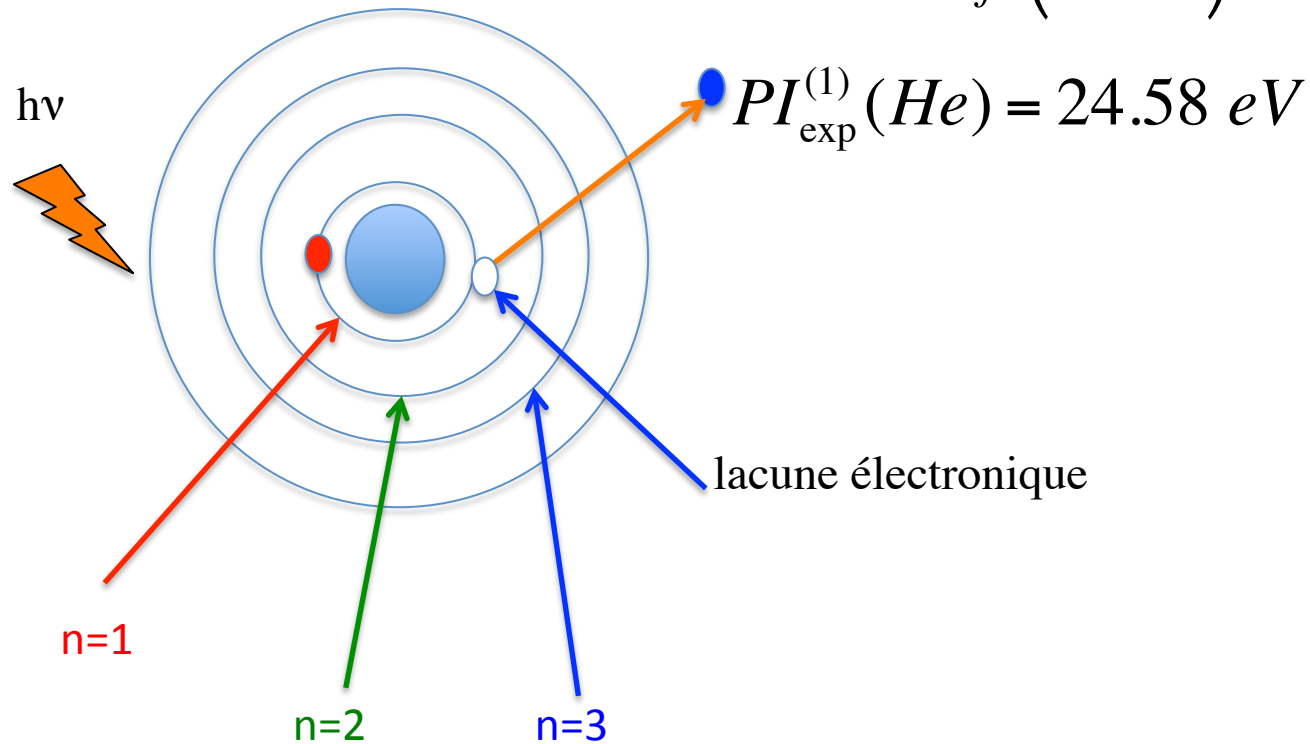
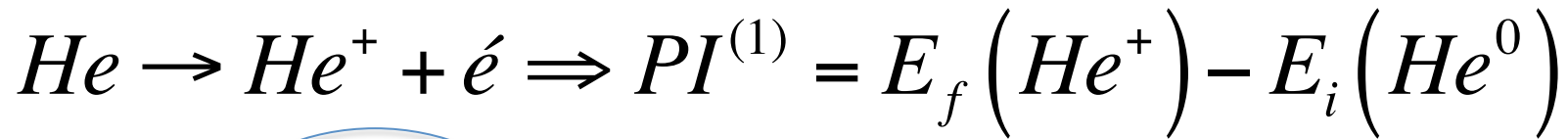
Électron externe (j)

Électron de cœur (i)

Nuage électronique « échantée » la charge nucléaire vue par l'électron externe (j)

électron j /électron i	1s	2s 2p	3s 3p	3d	4s 4p	4d
1s	0.31					
2s 2p	0.85	0.35				
3s 3p	1	0.85	0.35			
3d	1	1	1	0.35		
4s 4p	1	1	0.85	0.85	0.35	
4d	1	1	1	1	1	0.35

σ : Constante d'écran de Slater

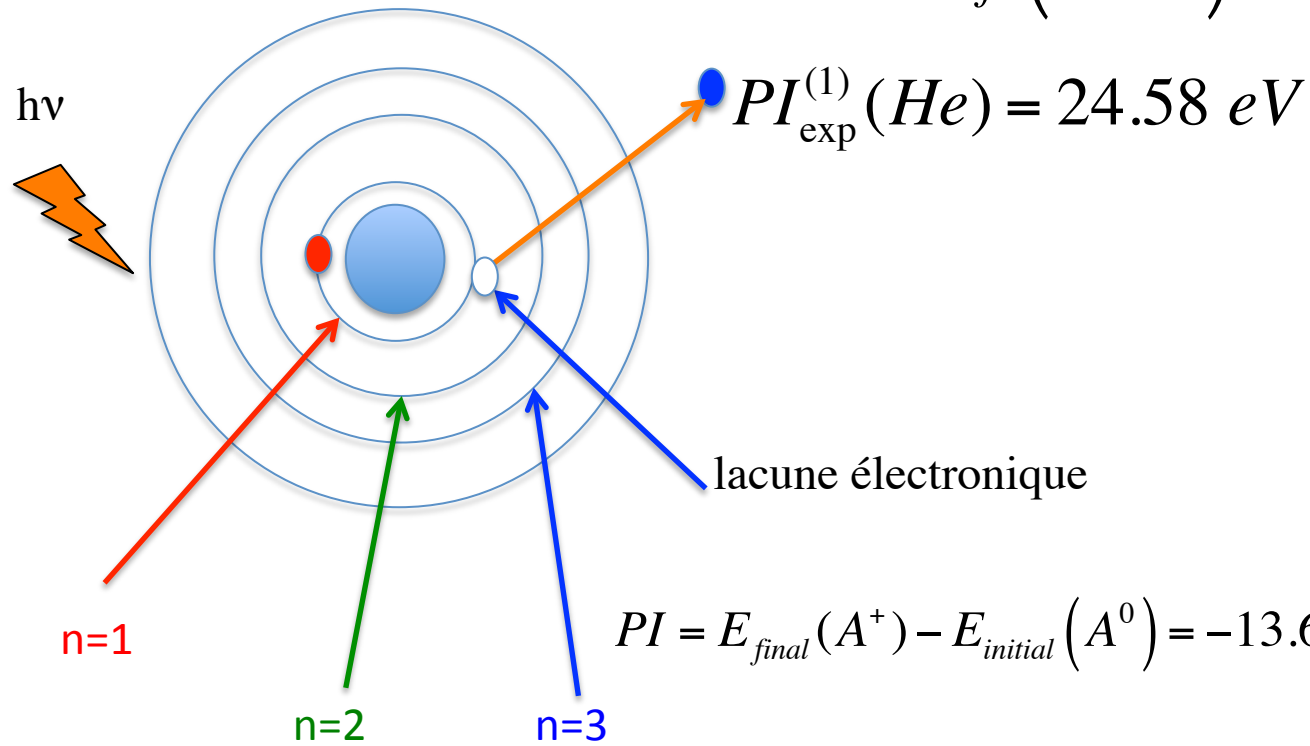


Si l'on utilise la formule de Bohr:

$$PI_{n=1} = -E_{n=1}^{\text{Hydrog}}(He) = +13.6 \frac{Z^2}{1^2} = 13.6 * \frac{2^2}{1} = 54.4 \text{ eV}$$

Très mauvais !!

$$He \rightarrow He^+ + e \Rightarrow PI^{(1)} = E_f(He^+) - E_i(He^0)$$



$$PI = E_{final}(A^+) - E_{initial}(A^0) = -13.6 \left[\sum_{l=1}^{N-1} \left(\frac{Z_l^{*2}}{n_l^2} \right)_{final} - \sum_{k=1}^N \left(\frac{Z_k^{*2}}{n_k^2} \right)_{initial} \right]$$

Dans He neutre

$$Z = 2$$

$$Z_{1s}^* = Z - 0.31 = 1.69$$

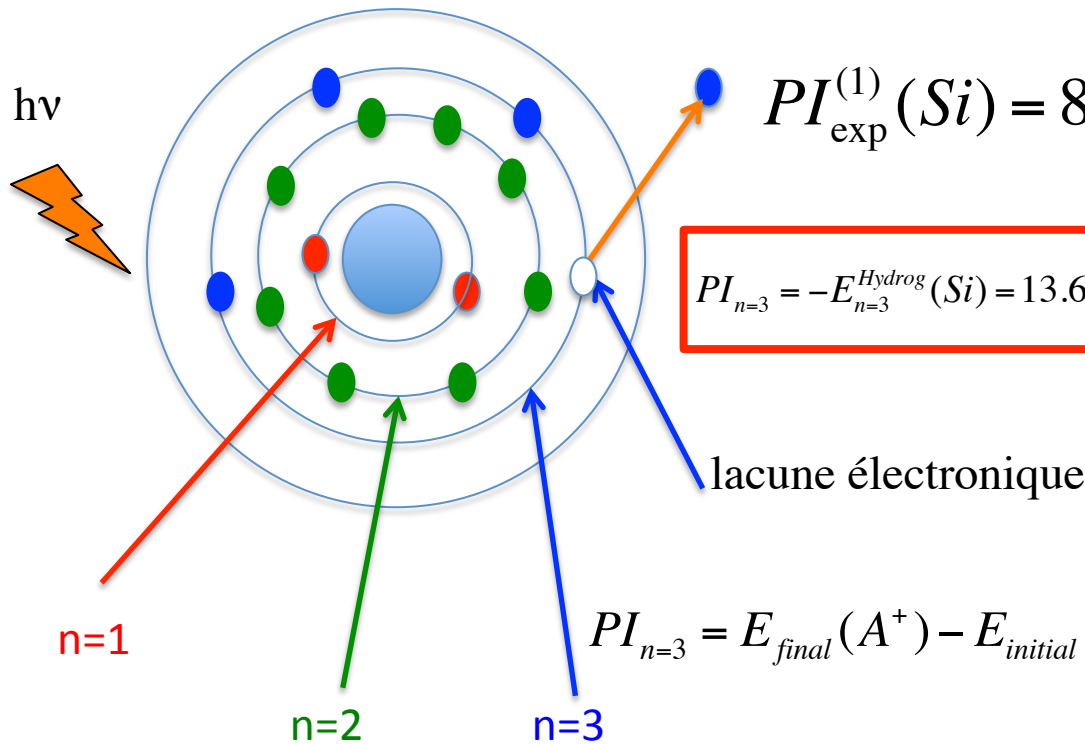
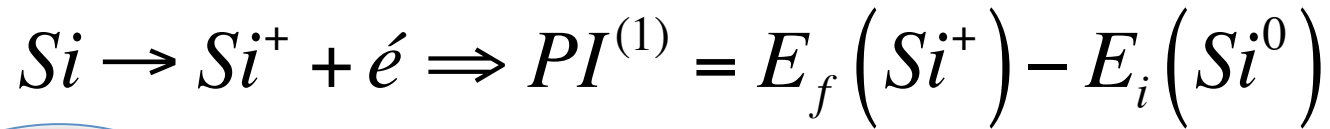
$$Z^* = Z$$

$$1[-13.6 Z^2] = -54.4 \text{ eV}$$

$$2[-13.6(Z - \sigma_{1s})^2] = -77.6859 \text{ eV}$$

$$PI = E_{final}(A^+) - E_{initial}(A^0) = -54.4 - (-77.6859) = 23.28 \text{ eV} \quad \text{Bon accord !}$$

Si (Z=14)



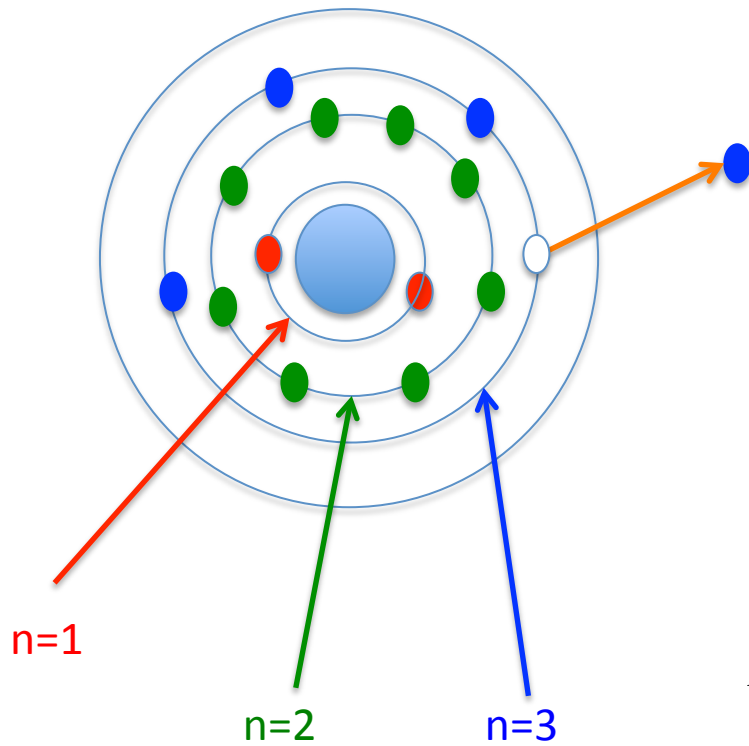
$$PI_{\text{exp}}^{(1)}(Si) = 8.15 \text{ eV}$$

$$PI_{n=3} = -E_{n=3}^{\text{Hydrog}}(Si) = 13.6 \frac{Z^2}{3^2} = 13.6 * \frac{14^2}{9} = 296.2 \text{ eV}$$

Très mauvais !!

$$PI_{n=3} = E_{\text{final}}(A^+) - E_{\text{initial}}(A^0) = -13.6 \left[\sum_{l=1}^{13} \left(\frac{Z_l^{*2}}{n_l^2} \right)_{\text{final}} - \sum_{k=1}^{14} \left(\frac{Z_k^{*2}}{n_k^2} \right)_{\text{initial}} \right]$$

- Dans Si neutre
- $Z = 14$
 - $Z_{1s}^* = Z - 0.31 = 13.69$ (Z^* ressenti par les 2é 1s)
 - $Z_{2s,2p}^* = Z - (2 * 0.85 + 7 * 0.35) = 9.85$ (Z^* ressenti par les 8é 2s,2p)
 - $Z_{3s,3p}^* = Z - (2 * 1 + 8 * 0.85 + 3 * 0.35) = 4.15$ (Z^* ressenti par les 4é 3s,3p)



$$E_{neutre}^{Slater}(Si^0) = -13.6 \left[2 \frac{Z_{1s}^{*2}}{1^2} + 8 \frac{Z_{2s,2p}^{*2}}{2^2} + 4 \frac{Z_{3s,3p}^{*2}}{2^2} \right]$$

$$Z'_{3s,3p}(Si^+) = 14 - (2 * 1 + 8 * 0.85 + 2 * 0.35) = 4.5$$

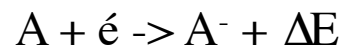
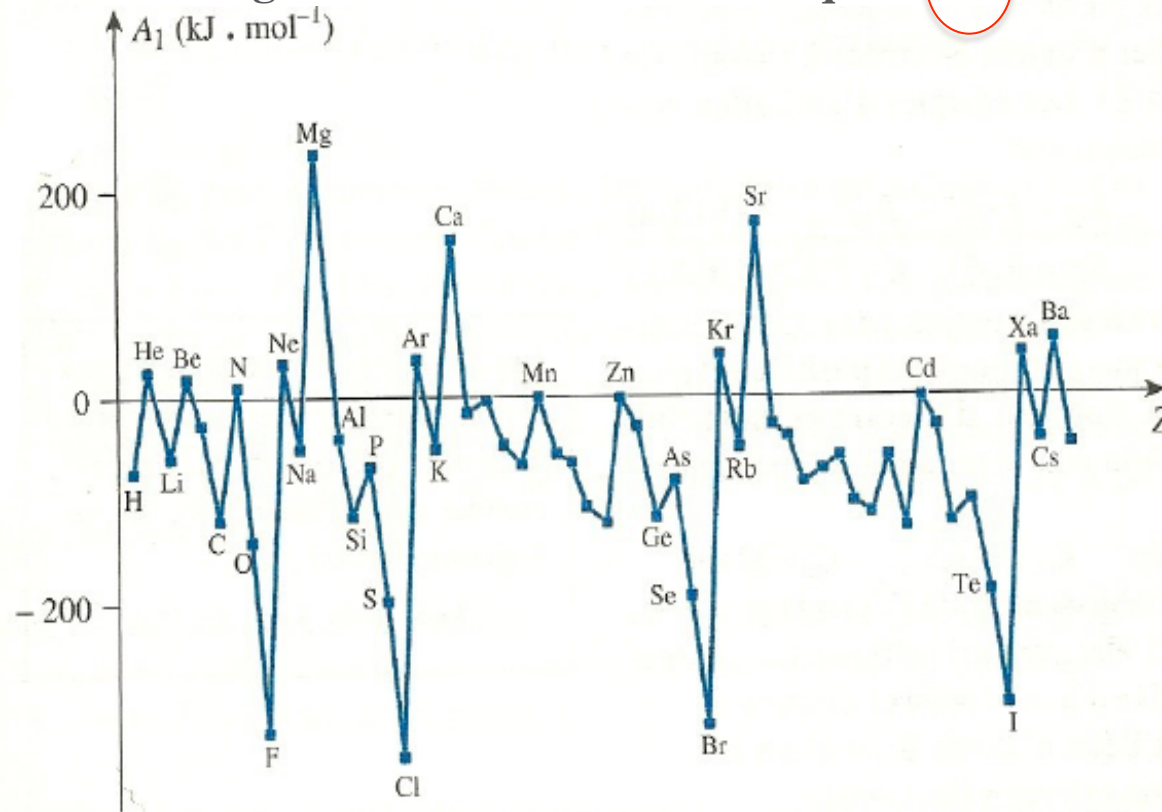
$$E^{Slater}(Si^+) = -13.6 \left[2 \frac{Z_{1s}^{*2}}{1^2} + 8 \frac{Z_{2s,2p}^{*2}}{2^2} + 3 \frac{Z'_{3s,3p}^{*2}}{2^2} \right]$$

$$PI_{n=3} = E^{Slater}(Si^+) - E_{neutre}^{Slater}(Si^0) = 12.3 \text{ eV}$$

Bonne estimation mais on
Fait mieux de nos jours.....

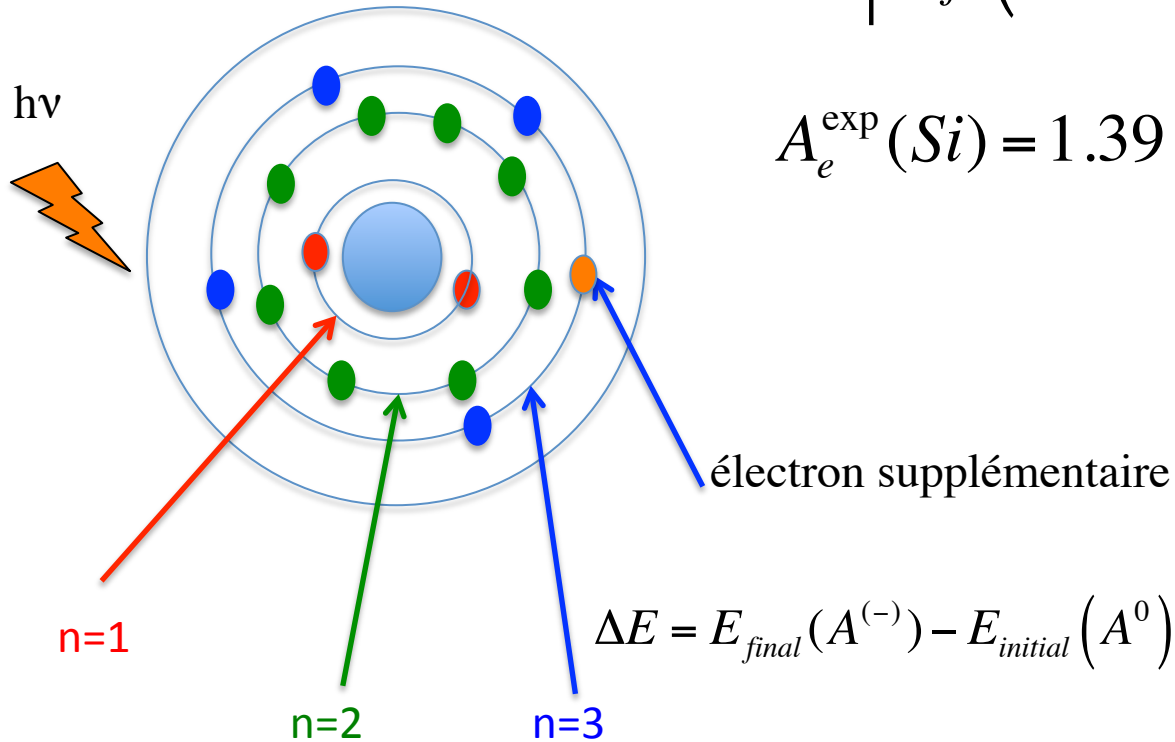
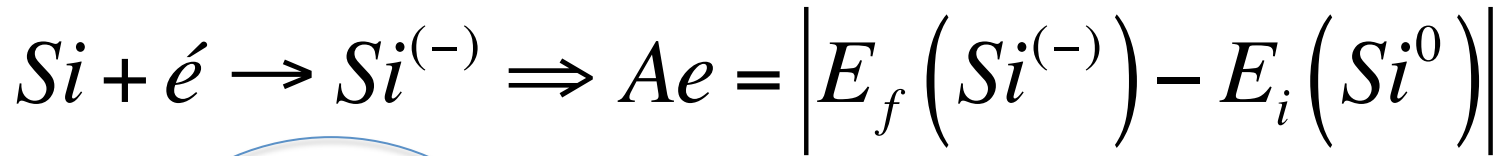
Affinité électronique: A_e

Énergie d'attachement électronique = ΔE



Attachement électronique

Affinité électronique = $A_e = -\Delta E$



$$A_e^{\text{exp}}(Si) = 1.39 \text{ eV}$$

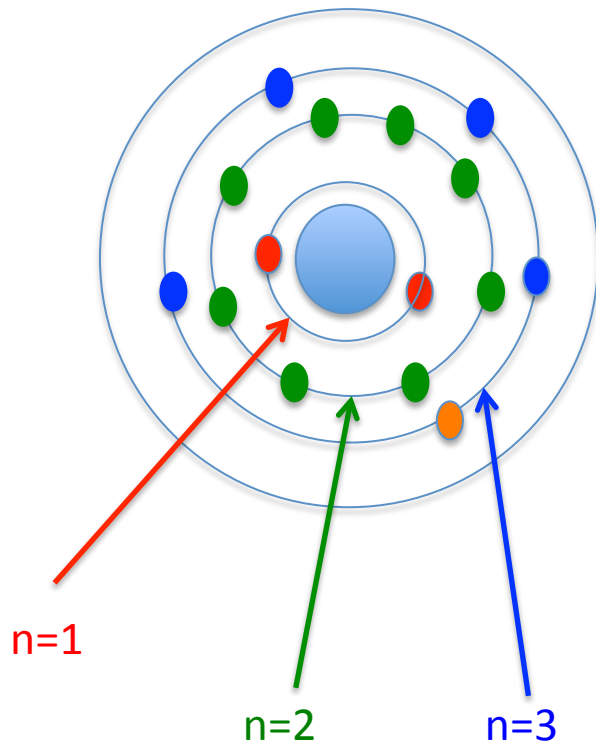
$$\Delta E = E_{\text{final}}(A^{(-)}) - E_{\text{initial}}(A^0) = -13.6 \left[\sum_{l=1}^{15} \left(\frac{Z_l^{*2}}{n_l^2} \right)_{\text{final}} - \sum_{k=1}^{14} \left(\frac{Z_k^{*2}}{n_k^2} \right)_{\text{initial}} \right]$$

$$Z = 14$$

$$Z_{1s}^* = Z - 0.31 = 13.69$$

$$Z_{2s,2p}^* = Z - (2 * 0.85 + 7 * 0.35) = 9.85$$

$$Z_{3s,3p}^* = Z - (2 * 1 + 8 * 0.85 + 4 * 0.35) = 4.15$$



$$K = -13.6 \left[2 \frac{Z_{1s}^{*2}}{1^2} + 8 \frac{Z_{2s,2p}^{*2}}{2^2} \right] = -7736.73 \text{ eV}$$

$$Z_{3s,3p}^*(Si^0) = 14 - (2 * 1 + 8 * 0.85 + 3 * 0.35) = 4.15$$

$$E_{neutre}^{Slater}(Si^0) = K + 4 * \left(\frac{-13.6}{3^2} \right) 4.15^2$$

$$Z_{3s,3p}^*(Si^{(-)}) = 14 - (2 * 1 + 8 * 0.85 + 4 * 0.35) = 3.8$$

$$E^{Slater}(Si^{(-)}) = K + 5 * \left(\frac{-13.6}{3^2} \right) 3.8^2$$

$$A_e = |E^{Slater}(Si^{(-)}) - E_{neutre}^{Slater}(Si^0)| = |104.1 - 109.1| = 5.0 \text{ eV}$$

Bonne estimation mais on fait mieux de nos jours.....

Configurations couches ouvertes

Cas d'école: Atome d'Hélium excité => $1s^2 \rightarrow 1s^1 2s^1$

Rappel: la fonction d'onde électronique totale (spin/espace) est antisymétrique
Par rapport à l'inversion de 2 électrons

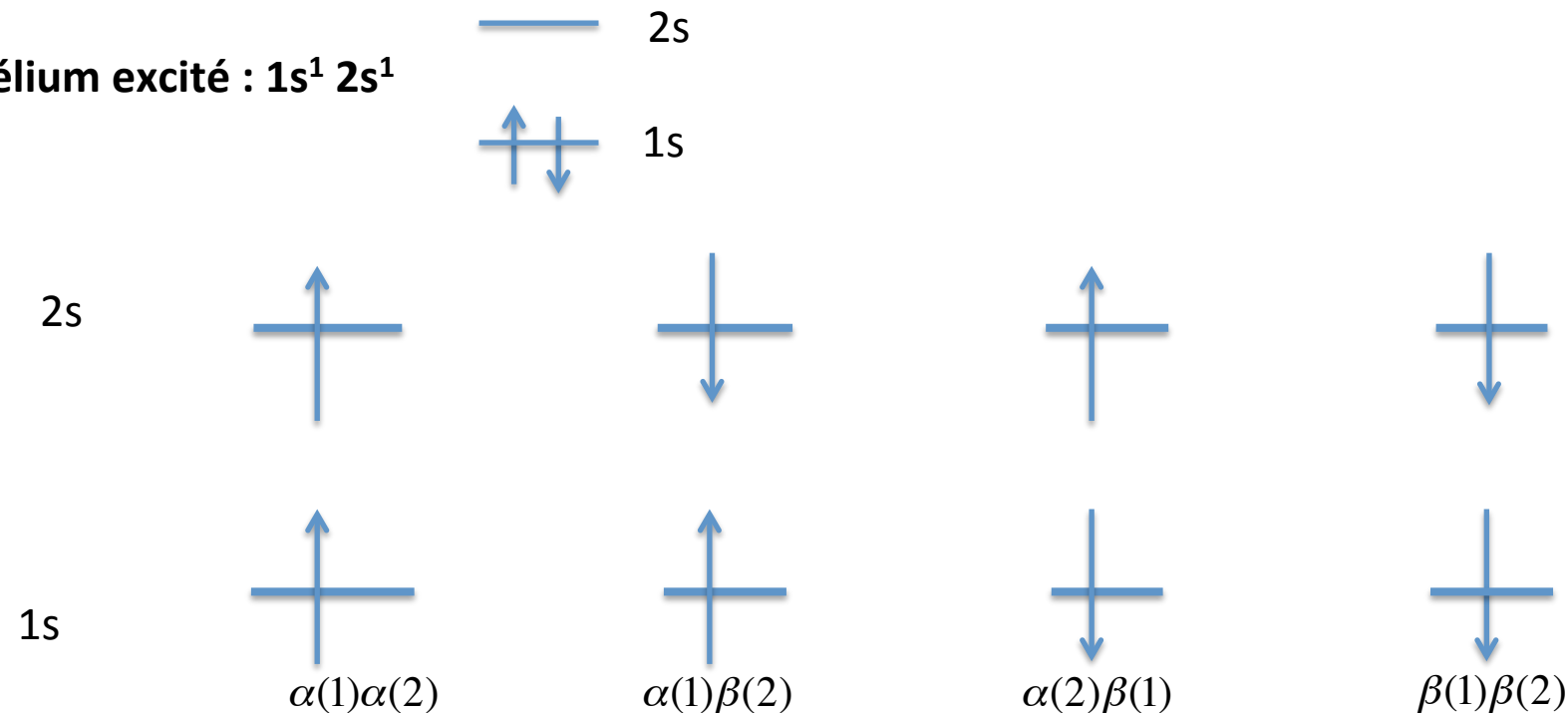


Déterminant de Slater (état fondamental)

$$\psi_0^{He} \Rightarrow \psi_0^{He} = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s_1(1) & \overline{1s_1(1)} \\ 1s_1(2) & \overline{1s_1(2)} \end{vmatrix}$$

Pour un système à couches fermées

Hélium excité : $1s^1 2s^1$



1-Hélium état fondamental : $1s^2$

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s(1) & \overline{1s(1)} \\ 1s(2) & \overline{1s(2)} \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)\overline{1s(2)} - \overline{1s(1)}1s(2)]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)1s(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

2- Hélium excité : $1s^1 2s^1$

$$\Psi^{\alpha\alpha}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1s(1) \\ 2s(2) & 2s(2) \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\alpha(2)] [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)]$$

$$\Psi^{\alpha\beta}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s(1) & \overline{1s(1)} \\ 2s(2) & \overline{2s(2)} \end{vmatrix} \quad \Psi^{\beta\alpha}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \overline{1s(1)} & 1s(1) \\ \overline{2s(2)} & 2s(2) \end{vmatrix}$$

$$\Psi^{\beta\beta}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \overline{1s(1)} & \overline{1s(1)} \\ \overline{2s(2)} & \overline{2s(2)} \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} [\beta(1)\beta(2)] [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)]$$

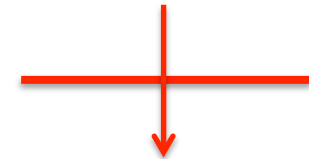
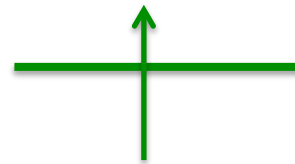
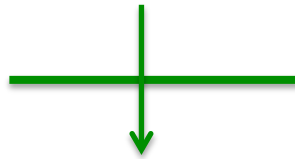
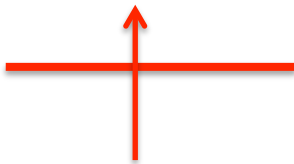
Etat propre de S^2, S_z

ne sont pas états propres de S^2

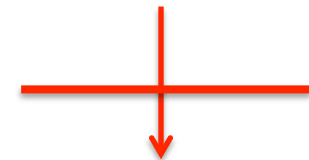
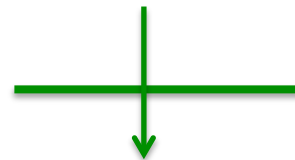
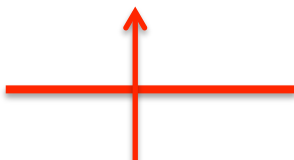
=> il faut former une comb. lin. des 2 états

Etat propre de S^2, S_z

2s



1s



$\alpha(1)\alpha(2)$

$\alpha(1)\beta(2)$

$\alpha(2)\beta(1)$

$\beta(1)\beta(2)$

(on admettra que les) FONCTIONS PROPRES DE S^2 et S_z sont

Fonctions de spin

Fonctions d'espace

Triplet de spin

$$S=1 \quad \begin{array}{l} \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \end{array}$$



$$\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)]$$

Singulet de spin

$$S = 0 \quad \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1)]$$

$$H_{He} = -\frac{\Delta'_1}{2} - \frac{\Delta'_2}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} - \frac{Z}{R_{N,2}} + \frac{1}{R_{12}}$$

Remarque:

Ici, l'Hamiltonien ne dépend pas du spin **MAIS** la fonction d'espace est différente selon la ft de spin.

On s'attend donc à ce que l'énergie dépende « indirectement » du spin du système

1-Cas du Triplet de spin => fonction d'espace: $\frac{1}{\sqrt{2}} [1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)]$

$$E_{He}^T = \frac{1}{2} \langle 1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1) | -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} - \frac{\Delta_2}{2} - \left(\frac{Z}{R_{N,2}}\right) + \frac{1}{R_{12}} | 1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1) \rangle \frac{e'^2}{a_o}$$

$$\langle H_1 \rangle = \frac{1}{2} \langle 1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1) | -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} | 1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1) \rangle \frac{e'^2}{a_o}$$

Les opérateurs $-\frac{\Delta_1}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}}$ n'agissent que sur la variable ϵ_1



$$\begin{aligned} \langle H_1 \rangle &= \frac{1}{2} \langle 1s(1)2s(2) | -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} | 1s(1)2s(2) \rangle \frac{e^{i^2}}{a_o} \\ &+ \frac{1}{2} \langle 1s(2)2s(1) | -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} | 1s(2)2s(1) \rangle \frac{e^{i^2}}{a_o} \\ &- \frac{1}{2} \langle 1s(1)2s(2) | -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} | 1s(2)2s(1) \rangle \frac{e^{i^2}}{a_o} \\ &- \frac{1}{2} \langle 1s(2)2s(1) | -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} | 1s(1)2s(2) \rangle \frac{e^{i^2}}{a_o} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow 0.5 \epsilon_{1s} = \frac{1}{2} \langle 1s(1) | -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} | 1s(1) \rangle \underbrace{\langle 2s(2) | 2s(2) \rangle}_{=1} \frac{e^{i^2}}{a_o}$$

$$\Rightarrow 0.5 \epsilon_{2s} = \frac{1}{2} \langle 1s(2) | -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} | 1s(2) \rangle \underbrace{\langle 2s(1) | 2s(1) \rangle}_{=1} \frac{e^{i^2}}{a_o}$$

$$\Rightarrow 0.0 = \frac{1}{2} \langle 1s(1) | -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} | 2s(1) \rangle \underbrace{\langle 2s(2) | 1s(2) \rangle}_{=0} \frac{e^{i^2}}{a_o}$$

$$\Rightarrow 0.0 = \frac{1}{2} \langle 2s(1) | -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} | 1s(1) \rangle \underbrace{\langle 1s(2) | 2s(2) \rangle}_{=0} \frac{e^{i^2}}{a_o}$$

$$\text{De même, } \langle H_2 \rangle = \langle H_1 \rangle = \frac{1}{2} (\epsilon_{1s} + \epsilon_{2s})$$

$$\begin{aligned}
 \langle H_{12} \rangle &= \frac{1}{2} \langle 1s(1)2s(2) | \frac{1}{R_{12}} | 1s(1)2s(2) \rangle \frac{e^2}{a_o} \\
 &+ \frac{1}{2} \langle 1s(2)2s(1) | \frac{1}{R_{12}} | 1s(2)2s(1) \rangle \frac{e^2}{a_o} \\
 &- \frac{1}{2} \langle 1s(1)2s(2) | \frac{1}{R_{12}} | 1s(2)2s(1) \rangle \frac{e^2}{a_o} \\
 &- \frac{1}{2} \langle 1s(2)2s(1) | \frac{1}{R_{12}} | 1s(1)2s(2) \rangle \frac{e^2}{a_o}
 \end{aligned}$$

 $0.5 J_{1s,2s}$ **Intégrale coulombienne**

 $0.5 J_{1s,2s}$ Intégrale coulombienne

 $-0.5 K_{1s,2s}$ **Intégrale d'échange**

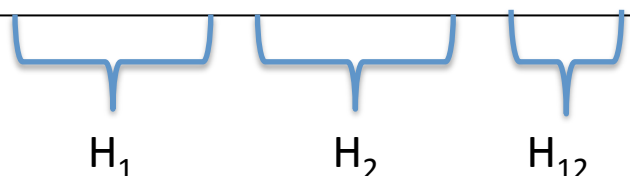
 $-0.5 K_{1s,2s}$ Intégrale d'échange

Important

$$E^{Triplet} = (\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s}) + J_{1s,2s} - K_{1s,2s}$$

1-Cas du Singulet de spin=> fonction d'espace : $1/\sqrt{2} [1s(1)2s(2)+1s(2)2s(1)]$

$$E_{He^*}^S = \frac{1}{2} \langle 1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1) | -\frac{\Delta_1}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} - \frac{\Delta_2}{2} - \frac{Z}{R_{N,2}} + \frac{1}{R_{12}} | 1s(1)2s(2) + 1s(2)2s(1) \rangle \frac{e'^2}{a_o}$$



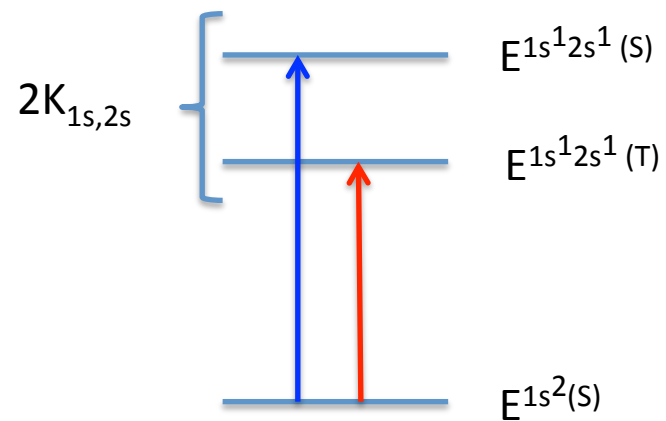
On peut montrer
(long...)

$$E^{Singulet} = (\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s}) + J_{1s,2s} + K_{1s,2s}$$



$$E^{Triplet} - E^{Singulet} = -2K_{1s,2s} \leq 0$$

Triplet plus stable que singulet



2 états électroniques (T,S)
=> Levée de dégénérescence

$1s^2$	1S	
$1s2s$	$^1S \rightarrow ^3S$	19.8196 eV
$1s2s$	$^1S \rightarrow ^1S$	20.6158 eV



2 transitions électroniques

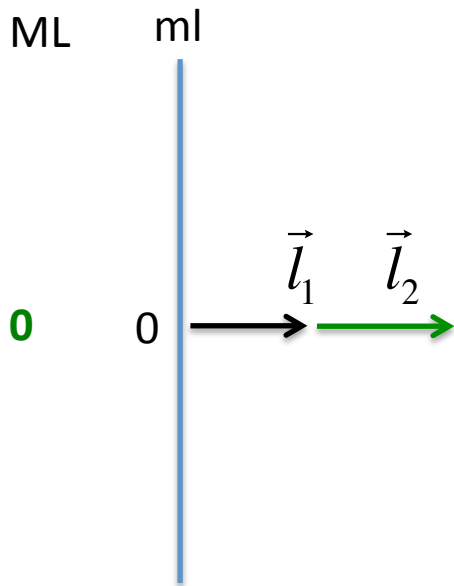
<https://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/energy1.pl>

Nomenclature générale: Termes Spectraux (atomes)

Addition des moments (cinétique/spin)

$$He (1s^2): \quad {}^1S$$

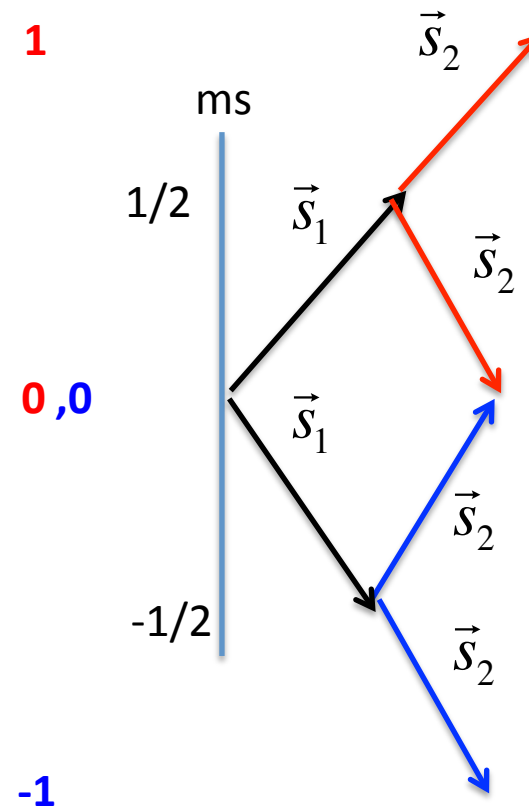
$$He (1s^1 2s^1): \quad {}^1S, {}^3S$$



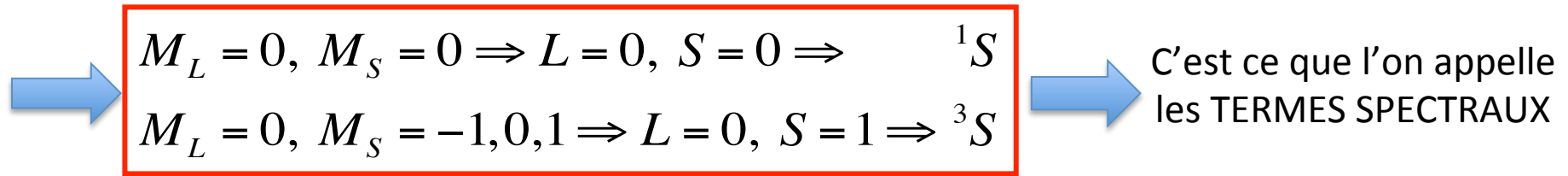
$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$$

MS

1



$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$$



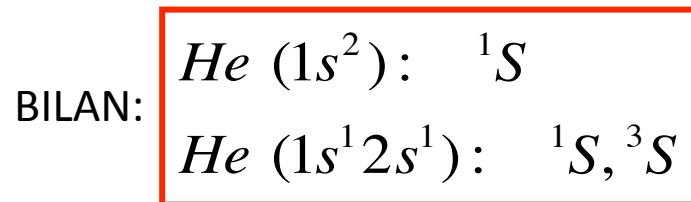
En général

$$L = \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \dots$$

$$\quad \quad S \quad P \quad D \quad F \dots$$

$$S = \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \dots$$

$$2S+1 \quad 1 \quad 3 \quad 5 \quad 7 \dots$$



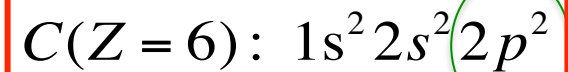
Cas de tous les atomes à couches fermées: (2 électrons /orbitale)

Généralisation des Termes spectraux aux atomes plus complexes

Schéma 1:

- Addition des moments angulaires (l) des électrons célibataires
- Addition des spin (s) des électrons célibataires

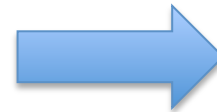
Exemple: Cas du Carbone



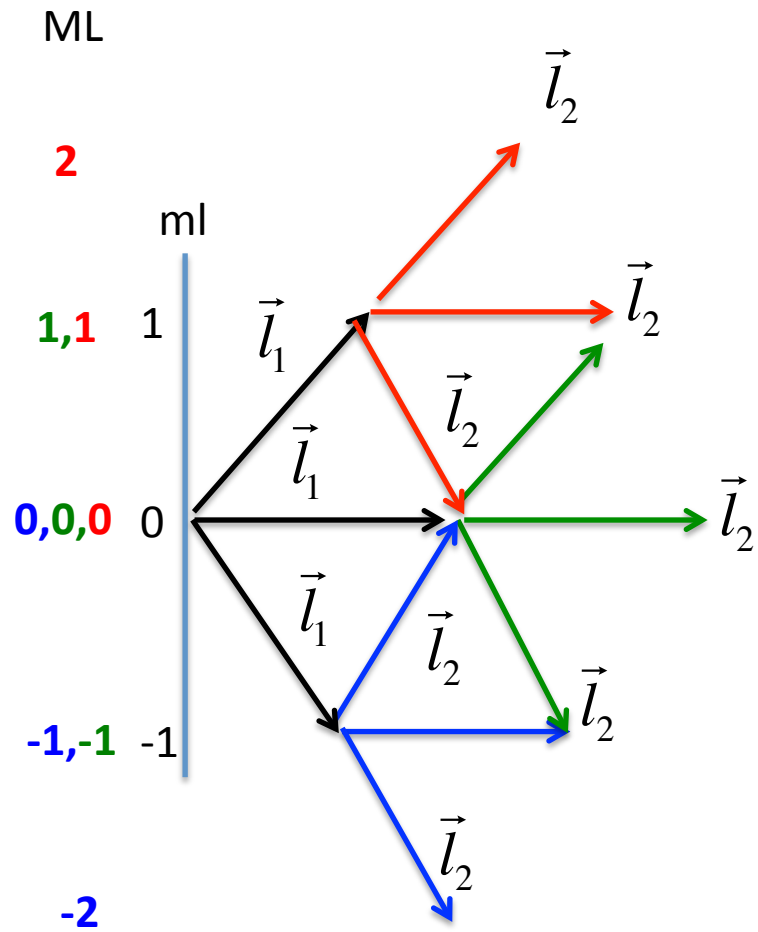
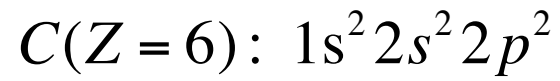
$2p^2$:

$$l_1 = 1, m_{l_1} = -1, 0, 1; s_1 = \frac{1}{2}, m_{s_1} = \pm \frac{1}{2}$$

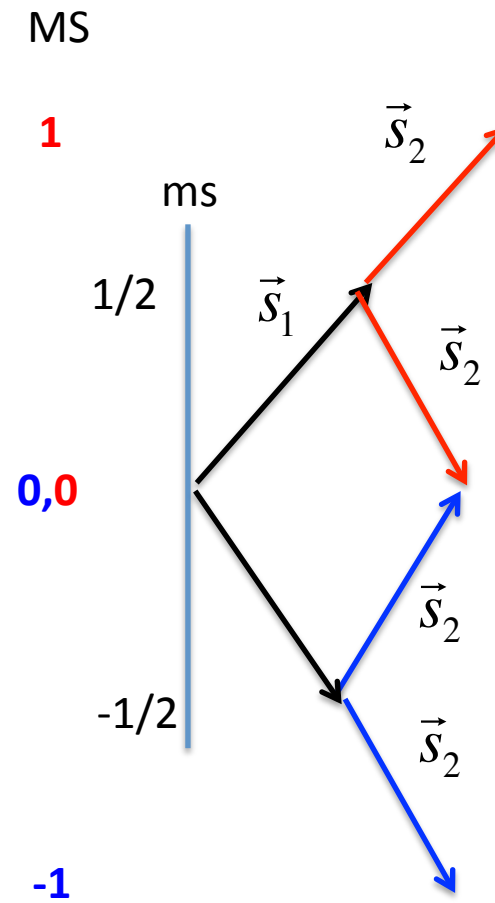
$$l_2 = 1, m_{l_2} = -1, 0, 1; s_2 = \frac{1}{2}, m_{s_2} = \pm \frac{1}{2}$$



$$2l_1 + 1 \text{ valeurs de } m_{l_1}; 2s_1 + 1 \text{ valeurs de } m_{s_1}$$
$$2l_2 + 1 \text{ valeurs de } m_{l_2}; 2s_2 + 1 \text{ valeurs de } m_{s_2}$$

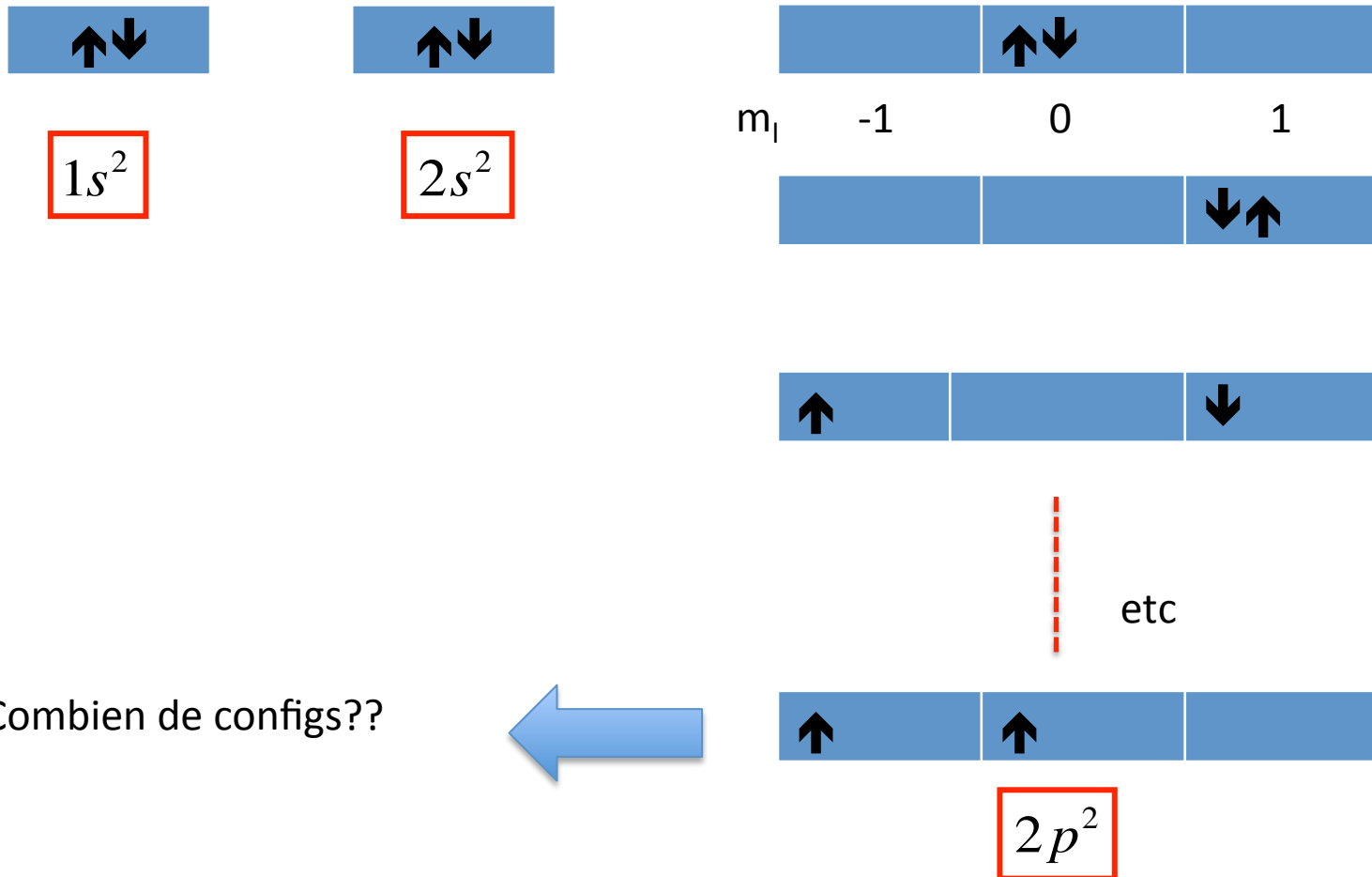


$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$$



$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$$

Carbone: Nombre de façons de ranger 2 é dans 6 cases quantiques



Combien de configs??

1- Si les électrons sont discernables
et si je n'applique pas le principe Pauli



$$N_T = (2l_1 + 1)(2s_1 + 1)(2l_2 + 1)(2s_2 + 1)$$

Pour 2é: $N_T = (3)(2)(3)(2) = 36$

2- Si les (2) électrons sont désormais
indiscernables



$$N'_T = \frac{N_T}{n!} = 18 \quad (n=2)$$

3- Si je considère le principe de Pauli



$$N''_T = \frac{6 \times 5}{2} = 15 \text{ configs}$$






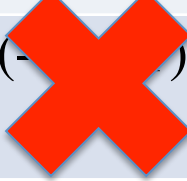


$$N''_T = C_6^2 = \frac{6!}{2!4!} = \frac{6 * 5 * 4 * 3 * 2}{2 * 4 * 3 * 2} = 15$$

Tableau des micro-configurations du Carbone

notation: 1 micro-config

$$(1, \bar{0}) : m_{l_1} = 1, m_{s_1} = \frac{1}{2}; m_{l_2} = 0, m_{s_2} = -\frac{1}{2}$$

MS	1	0	-1
ML			
2		$(1, \bar{1})$	
1	$(1, 0)$	$(0, \bar{1})$ $(\bar{0}, 1)$	$(\bar{1}, \bar{0})$
0	$(1, -1)$	$(1, -\bar{1})$ $(\bar{1}, -1)$ $(0, \bar{0})$	$(\bar{1}, -\bar{1})$
-1	$(-1, 0)$	$(0, -\bar{1})$ $(\bar{0}, -1)$	$(-\bar{1}, \bar{0})$
-2		$(-1, -\bar{1})$	

15 micro-états que maintenant Il faut ranger.....par famille

ML \ MS	1	0	-1
2		$(1, \bar{1})$	
1	$(1, 0)$	$(0, \bar{1})$ $(\bar{0}, 1)$	$(\bar{1}, \bar{0})$
0	$(1, -1)$	$(1, -\bar{1})$ $(\bar{1}, -1)$ $(0, \bar{0})$	$(\bar{1}, -\bar{1})$
-1	$(-1, 0)$	$(0, -\bar{1})$ $(\bar{0}, -1)$	$(-\bar{1}, \bar{0})$
-2		$(-1, -\bar{1})$	

On sait que

$$-L \leq M_L \leq L$$

$$-S \leq M_S \leq S$$

Commençons par

$$(1, \bar{1})$$

$$M_L = 2, M_S = 0$$



$$(1, \bar{1}) \in L = 2, S = 0$$

S'il existe un couple $L=2, S=0$ alors **il existe $(2L + 1)(2S + 1) = 5$ micro-états associés**

dont **$(1, \bar{1})$** Alors, quelles sont les autres configs ??

$M_L = -2, -1, 0, 1, (2)$ pour $M_S = 0$

ML	MS	1	0	-1
2			$(1, \bar{1})$	
1		$(1, 0)$	$(0, \bar{1})$ ou $(\bar{0}, 1)$	$(\bar{1}, \bar{0})$
0		$(1, -1)$	$(1, -\bar{1})$ ou $(\bar{1}, -1)$ ou $(0, \bar{0})$	$(\bar{1}, -\bar{1})$
-1		$(-1, 0)$	$(0, -\bar{1})$ ou $(\bar{0}, -1)$	$(-\bar{1}, \bar{0})$
-2			$(-1, -\bar{1})$	

Pour le couple $L=2, S=0$

il existe $(2L+1)(2S+1) = 5$ micro-états associés

Terme spectral ??

$L =$	0	1	2	3	...
	S	P	D	F	...

$S =$	0	1	2	3	...
$2S+1$	1	3	5	7	...



Terme spectral 1D

Il reste alors 10 micro-états

ML	MS	1	0	-1
2				
1		(1,0)	($\bar{0}$,1)	($\bar{1}$, $\bar{0}$)
0		(1,-1)	($\bar{1}$,-1) (0, $\bar{0}$)	($\bar{1}$,- $\bar{1}$)
-1		(-1,0)	($\bar{0}$,-1)	(- $\bar{1}$, $\bar{0}$)
-2				

(1,0)

$$M_L = 1, M_S = 1$$

$(1,0) \in L = 1, S = 1$

=> pour le couple L=1,S=1

il existe $(2L + 1)(2S + 1) = 9$ micro-états associés

$$M_L = -1, 0, 1 ; M_S = -1, 0, 1$$


ML	MS	1	0	-1
2				
1		(1,0)	($\bar{0}$,1)	($\bar{1}$, $\bar{0}$)
0		(1,-1)	($\bar{1}$, -1) ou (0, $\bar{0}$)	($\bar{1}$, - $\bar{1}$)
-1		(-1,0)	($\bar{0}$, -1)	(- $\bar{1}$, $\bar{0}$)
-2				

Terme spectral  3P

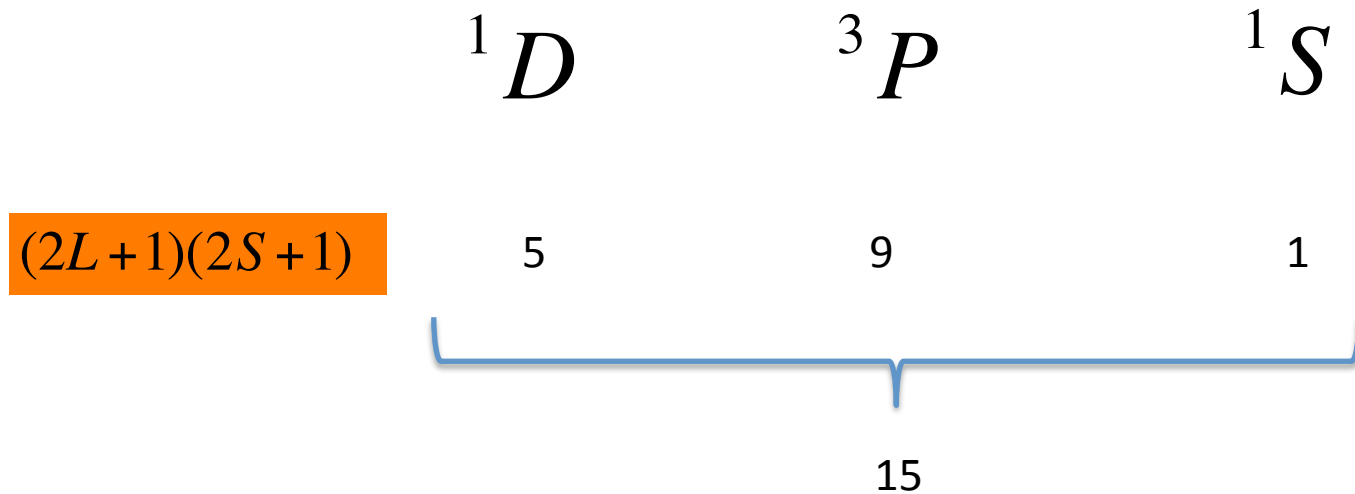
Il reste

ML	MS	1	0	-1
2				
1				
0			$(0, \bar{0})$	
-1			$M_L = 0, M_S = 0$	
-2				

$(0, 0) \in L = 0, S = 0$

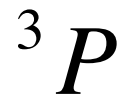
=> pour le couple $L=0, S=0$  1S

BILAN

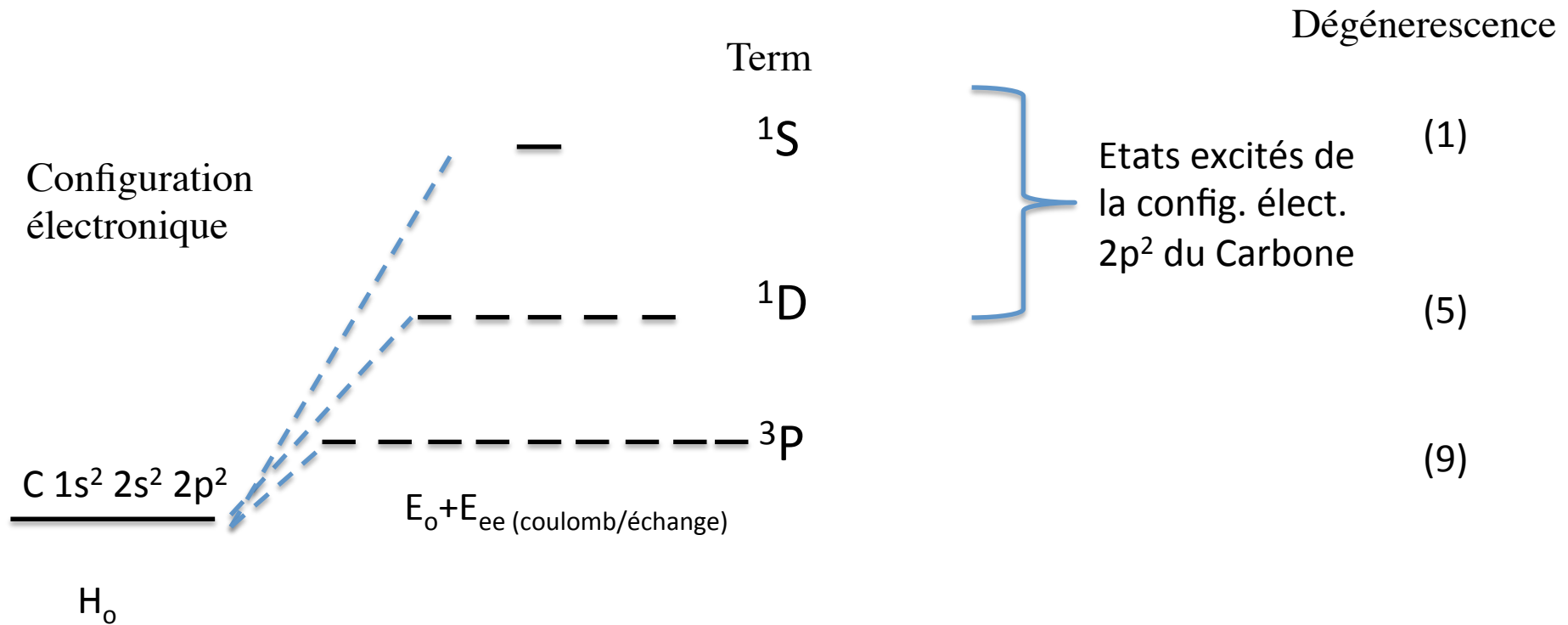


NB: Pour chaque terme spectral, l'ensemble des micro-états ont même énergie:
DEGENERESCENCE

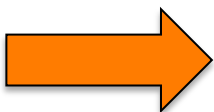
REGLE DE HUND: Le terme spectral de l'état électronique fondamental est le terme de
plus grande multiplicité de spin



(attention on ne peut prédire l'ordre des états excités sans calculs ab-initio)

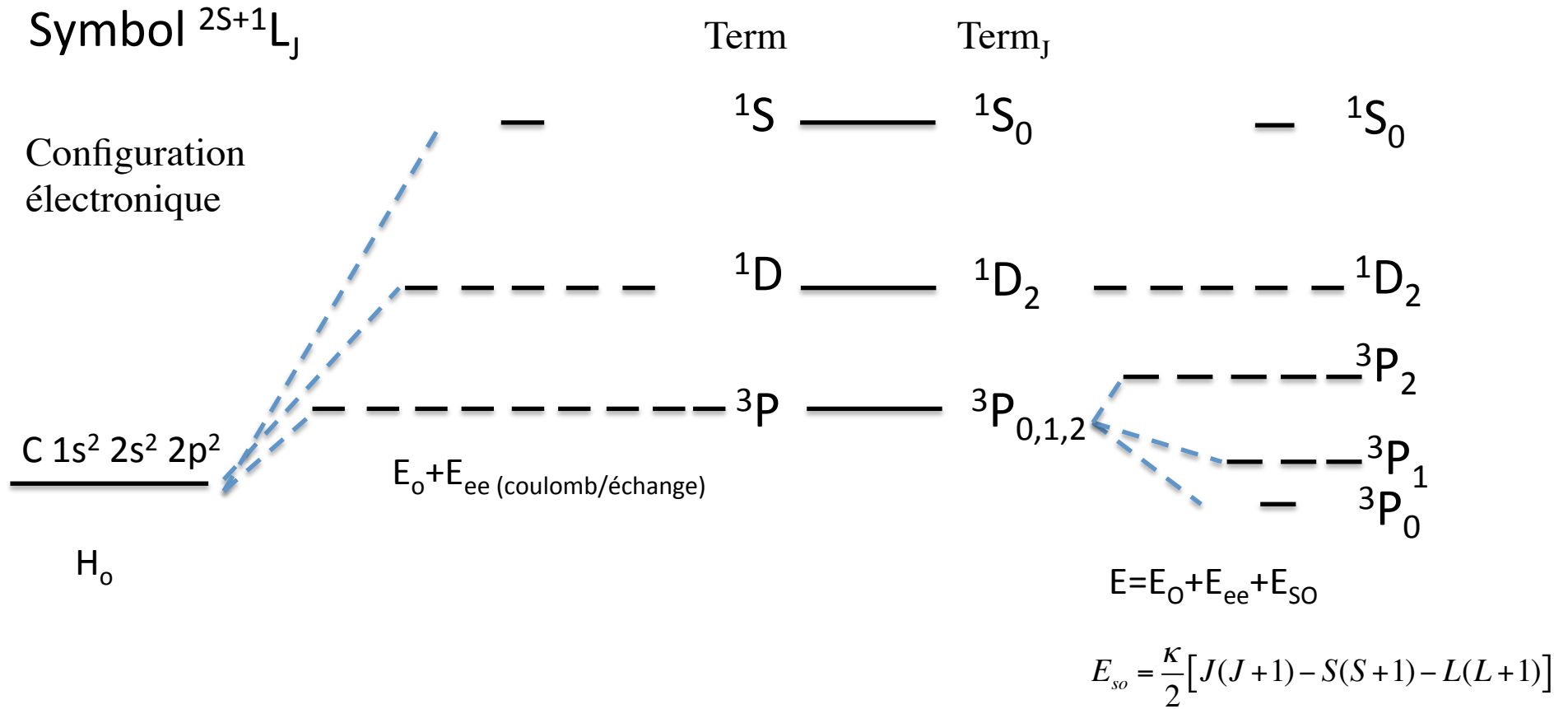


Rmq: Couplage possible entre L et S => Couplage Spin-orbite (Russel-Saunders, LS coupling)
Rmq: L et S ne sont alors plus de bons nombres quantiques: seul J devient un bon nb Q.

Symbol $^{2S+1}L_J$  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ (hors programme)

$$J=L+S, |L-S| \leq J \leq L+S$$

Degenerescence de J : $2J+1$ valeurs de M_J



remarque

$$J = 0, S = 1, L = 1 \Rightarrow C_{so} = -2\kappa$$

$$J = 1, S = 1, L = 1 \Rightarrow C_{so} = -\kappa$$

$$J = 2, S = 1, L = 1 \Rightarrow C_{so} = \kappa$$

Dans le cas du carbone (couche 2p remplie à moins de la moitié) $\Rightarrow \kappa$ est positive
 Dans le cas de l'oxygène (couche 2p remplie à plus de la moitié) $\Rightarrow \kappa$ est négative



\Rightarrow Oxygène: $E(3P_2) < E(3P_1) < E(3P_0)$

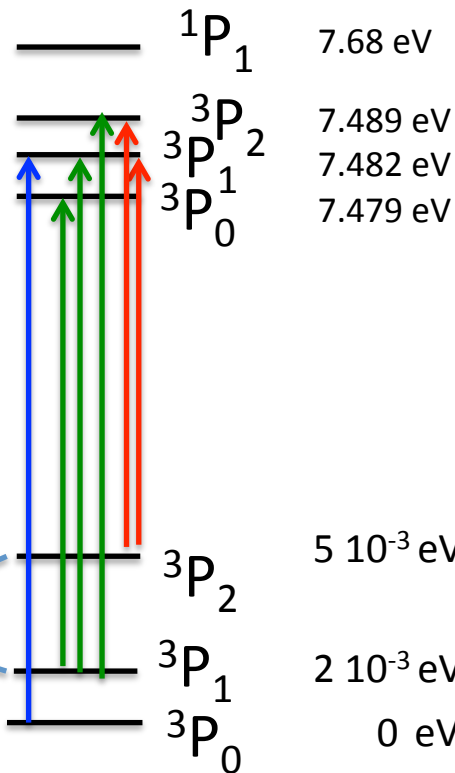
Configurations électroniques

C $1s^2 2s^2 2p^1 3s^1$

Excitation $2p \rightarrow 3s$

C $1s^2 2s^2 2p^2$

Termes



$2p^1 3s^1$

$2p^1 3s^1$:

$$l_1 = 1, m_{l_1} = -1, 0, 1; s_1 = \frac{1}{2}, m_{s_1} = \pm \frac{1}{2}$$

$$l_2 = 0, m_{l_2} = 0; s_2 = \frac{1}{2}, m_{s_2} = \pm \frac{1}{2}$$

Termes possibles

$3P_{0,1,2}$ $1P_1$

REGLES DE SELECTION (couplage LS)

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 \quad (\Delta l = \pm 1)$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{sauf } J=0 \rightarrow J=0)$$

$$\text{avec } J=L+S, \quad |L-S| \leq J \leq L+S$$

<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>

Cliquez sur levels

Dans case spectrum: taper C I
Dans Levels Units : sélectionnez eV