



# Notes de cours de Physique Atomique et Moléculaire

Master 1 de Physique Fondamentale

Année universitaire 2020-2021

Pascal Parneix<sup>1</sup>  
Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay  
Bât 520, Université Paris-Sud  
91405 Orsay Cedex

---

1. e-mail : [pascal.parneix@universite-paris-saclay.fr](mailto:pascal.parneix@universite-paris-saclay.fr)



# Table des matières

<b>1</b>	<b>L'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes</b>	<b>1</b>
1.1	Hamiltonien de l'atome d'hydrogène . . . . .	1
1.1.1	Dans le monde classique . . . . .	1
1.1.2	Dans le monde quantique . . . . .	2
1.2	Petit rappel sur les moments cinétiques . . . . .	3
1.3	Propriétés des états stationnaires de l'atome d'hydrogène . . . . .	5
1.3.1	États propres de l'atome d'hydrogène . . . . .	5
1.3.2	Énergie propre . . . . .	7
1.4	Niveau d'énergie et dégénérescence . . . . .	8
1.5	Propriétés des atomes hydrogénoïdes . . . . .	10
1.6	Système d'unités atomiques . . . . .	11
1.7	Hamiltonien de structure fine . . . . .	12
1.7.1	Perturbation de spin-orbite pour un atome hydrogénoïde . . . . .	12
1.7.2	Perturbation relativiste . . . . .	16
1.7.3	Perturbation de Darwin . . . . .	18
<b>2</b>	<b>Structure électronique d'un atome polyélectronique</b>	<b>21</b>
2.1	Hamiltonien du système . . . . .	21
2.2	Propriétés de symétrie de la fonction d'onde par rapport à la permutation des électrons	21
2.3	Modèle des électrons indépendants . . . . .	22
2.3.1	Configuration électronique et fonction d'onde antisymétrisée . . . . .	22
2.4	Règles de commutation . . . . .	30
2.5	Termes LS . . . . .	30
2.5.1	Termes LS pour une sous-couche complète . . . . .	31
2.5.2	Termes LS pour deux électrons non équivalents $(nl)(n'l')$ . . . . .	31
2.5.3	Termes LS pour deux électrons équivalents $(nl)^2$ . . . . .	32
2.5.4	Termes LS pour des configurations avec plus de deux électrons . . . . .	34
2.5.5	Parité d'un terme LS . . . . .	35
2.5.6	Règles empiriques de Hund . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Calcul des énergies propres pour un atome polyélectronique</b>	<b>37</b>
3.1	Système à 2 électrons . . . . .	37
3.1.1	Configuration fondamentale $1s^2$ . . . . .	37
3.1.2	Configuration électronique excitée ${}_3 1s ns$ . . . . .	39

3.2	Modèle du champ central . . . . .	40
3.3	Principe variationnel . . . . .	46
3.3.1	Application du principe variationnel . . . . .	46
3.3.2	Méthode Hartree-Fock . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Spin-orbite pour un atome polyélectronique</b>	<b>51</b>
4.1	Hamiltonien de structure fine . . . . .	51
4.1.1	Couplage LS . . . . .	51
4.1.2	Couplage j-j . . . . .	55
4.1.3	Discussion sur le couplage intermédiaire . . . . .	60
4.2	Détermination des opérateurs effectifs . . . . .	62
4.2.1	Opérateurs vectoriels . . . . .	63
4.2.2	Théorème de Wigner-Eckart . . . . .	63
4.2.3	Applications du théorème de Wigner-Eckart . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Structure électronique d'une molécule à un seul électron</b>	<b>67</b>
5.1	Hamiltonien du système . . . . .	67
5.2	Règles de commutation et symétrie moléculaire . . . . .	69
5.3	Action des opérateurs de symétrie sur les orbitales atomiques . . . . .	70
5.4	Construction des états moléculaires par la méthode CLOA . . . . .	72
5.4.1	Combinaison linéaire d'orbitales $ns$ . . . . .	77
5.4.2	Combinaison linéaire d'orbitales $np$ . . . . .	81
5.4.3	Généralisation pour les combinaisons linéaires d'orbitales $nl$ . . . . .	83
5.5	Diagramme de corrélation . . . . .	84
<b>6</b>	<b>Structure électronique d'une molécule polyélectronique</b>	<b>87</b>
6.1	Configuration électronique . . . . .	87
6.2	Détermination des termes moléculaires . . . . .	89
6.2.1	À partir des configurations moléculaires . . . . .	89
6.2.2	À partir des règles de corrélation . . . . .	93
<b>7</b>	<b>Interaction d'un atome avec un champ extérieur</b>	<b>97</b>
7.1	Hamiltonien d'interaction . . . . .	97
7.2	Action d'un champ magnétique statique homogène . . . . .	97
7.2.1	Champ "faible" : effet Zeeman . . . . .	98
7.2.2	Champ "fort" : effet Paschen-Back . . . . .	102
7.2.3	Discussion sur la situation intermédiaire . . . . .	104
7.3	Action d'un champ magnétique statique inhomogène . . . . .	107
7.4	Champ magnétique dépendant du temps . . . . .	108
7.4.1	Rappel sur la théorie des perturbations dépendantes du temps . . . . .	108
7.4.2	Résonance magnétique . . . . .	110
7.5	Interaction d'un système avec une onde E.M. . . . .	113
7.5.1	Hamiltonien d'interaction . . . . .	113
7.5.2	Approximation dipolaire électrique . . . . .	114

7.5.3	Taux de transition . . . . .	115
7.5.4	Règles de sélection E1 . . . . .	115
7.5.5	Transition E1 avec champ magnétique statique . . . . .	122
7.5.6	Expérience de double résonance . . . . .	126
7.5.7	Pompage optique . . . . .	127
<b>8</b>	<b>États stationnaires rovibrationnels d'une molécule</b>	<b>131</b>
8.1	Hamiltonien ro-vibrationnel d'une molécule . . . . .	131
8.2	États vibrationnels d'une molécule sans rotation . . . . .	133
8.2.1	Approximation harmonique . . . . .	133
8.2.2	Prise en compte de l'anharmonicité . . . . .	134
8.3	Prise en compte de la rotation . . . . .	136
8.3.1	Approximation du rotateur rigide . . . . .	137
8.3.2	Distortion centrifuge . . . . .	139
8.4	Couplage rotation-vibration . . . . .	141
<b>9</b>	<b>Interaction d'une molécule avec un champ E.M.</b>	<b>143</b>
9.1	Transition au sein d'un même état électronique . . . . .	145
9.1.1	Transition rotationnelle pure . . . . .	146
9.1.2	Transition rovibrationnelle . . . . .	150
9.2	Transition entre différents états électroniques . . . . .	152
<b>10</b>	<b>Annexes</b>	<b>165</b>
10.1	Annexe 1 : Démonstration de la règle L+S pair pour $(nl)^2$ . . . . .	165
10.2	Annexe 2 : Terme diamagnétique dans le niveau $^1S_0$ de la configuration $(1s)(ns)$ de l'hélium	167
10.2.1	$n=1$ . . . . .	167
10.2.2	$n>1$ . . . . .	168
10.3	Annexe 3 : Calcul du facteur de Landé pour un niveau atomique $J=0$ . . . . .	170
10.4	Annexe 4 : Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux . . . . .	171
10.4.1	Équation de Schrodinger dépendante du temps . . . . .	171
10.4.2	Matrice densité . . . . .	172
10.5	Annexe 5 : Au-delà de l'approximation dipolaire électrique . . . . .	177
10.6	Annexe 6 : Forces de transition E1 . . . . .	179
10.6.1	$P((J, M) \rightarrow (J', M')) = P((J, -M) \rightarrow (J', -M'))$ . . . . .	179
10.6.2	Règle de non polarisation . . . . .	179
10.6.3	Somme des forces de transition impliquant un état $ J, M\rangle$ . . . . .	180
10.6.4	Application à une transition E1 entre $J=1$ et $J'=2$ . . . . .	181
10.7	Annexe 7 : Couplage rotation-vibration . . . . .	182

# Chapitre 1

## L'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes

Dans ce premier chapitre, nous allons traiter du système atomique le plus simple composé d'un noyau, de numéro atomique  $Z$ , et d'un seul électron. Ce système binaire, à symétrie sphérique, sera le point de départ pour aborder dans les chapitres suivants le problème d'un système atomique ou moléculaire à plusieurs électrons.

### 1.1 Hamiltonien de l'atome d'hydrogène

#### 1.1.1 Dans le monde classique

L'électron est soumis à l'interaction électrostatique  $V(r)$  qui ne dépend que de la distance entre l'électron et le proton. La fonction de Hamilton, déduite par transformation de Legendre du Lagrangien, s'écrit :

$$H(r, p_r) = \frac{p_r^2}{2\mu} + V_{\text{eff}}(r) \quad (1.1)$$

avec  $\mu$  la masse réduite du système {noyau + électron},  $p_r = \mu \dot{r}$  et  $V_{\text{eff}}(r)$  le potentiel effectif défini par :

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(r) &= V(r) + \frac{\vec{l}^2}{2\mu r^2} \\ &= \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\vec{l}^2}{2\mu r^2} \end{aligned} \quad (1.2)$$

où  $\vec{l}$ , le moment cinétique du système binaire, est une constante du mouvement.

Comme la masse du noyau  $M$  est très grande devant celle de l'électron  $m$  (voir Table 1.1), la masse réduite  $\mu (= \frac{Mm}{M+m})$  est très proche de celle de l'électron et nous considérerons par la suite  $\mu = m$ .

Les trajectoires de l'électron sont dans un plan perpendiculaire au moment cinétique  $\vec{l}$ . Dans le cas d'un potentiel coulombien, les solutions sont analytiques et les trajectoires, dans le cas du système lié, sont des ellipses. Pour certaines conditions initiales, les trajectoires peuvent être circulaires. Dans le modèle planétaire de Bohr, une condition semi-classique est imposée sur le moment cinétique de

Grandeur physique	Notation	Valeur (SI)
Masse de l'électron	$m$	$9,10938291 \times 10^{-31}$
Masse du proton	$M$	$1,672621777 \times 10^{-27}$
Charge élémentaire	$e$	$1,602176565 \times 10^{-19}$
Vitesse de la lumière	$c$	$2,99792458 \times 10^8$
Constante de Planck	$h$	$6,62606957 \times 10^{-34}$
Magnéton de Bohr	$\mu_B$	$927,400968 \times 10^{-26}$
Rapport gyromagnétique de l'e <sup>-</sup>	$g_e$	2,0023193043718
Rayon de Bohr	$a_0$	$0,52917721092 \times 10^{-10}$
Constante de structure fine*	$\alpha$	$7,2973525698 \times 10^{-3}$

TABLE 1.1 – Quelques données utiles pour l'ensemble du cours. Les grandeurs physiques sont exprimées dans le système international (SI). \*La constante de structure fine est sans dimension. Sa valeur est approximativement égale à 1/137.

l'électron ( $l = n\hbar$  avec  $n$  un entier positif) et on trouve que le rayon des orbites circulaires satisfait à la relation suivante :

$$r_n = a_0 n^2 \quad (1.3)$$

dans laquelle la constante  $a_0$ , appelée le rayon de Bohr, s'écrit :

$$a_0 = \frac{\hbar^2 4\pi\epsilon_0}{me^2} \quad (1.4)$$

On trouve  $a_0 = 0,529177 \times 10^{-10}$  m = 0,529177 Å. Comme la trajectoire est circulaire, la vitesse de l'électron est constante (valeur dépendant de  $n$ ) et il s'ensuit que l'énergie du système  $E_n$  ne peut prendre que des valeurs discrètes définies par :

$$E_n = -\frac{\mathcal{R}_\infty}{n^2} \quad (1.5)$$

avec  $\mathcal{R}_\infty$  une constante, appelée constante de Rydberg<sup>1</sup>, dont l'expression est donnée par :

$$\mathcal{R}_\infty = \frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \quad (1.6)$$

### 1.1.2 Dans le monde quantique

En mécanique quantique un état stationnaire du système sera décrit par sa fonction d'onde  $\phi(\vec{r})$  satisfaisant à l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r}) \quad (1.7)$$

avec  $H$  l'opérateur hamiltonien du système et  $E$  l'énergie propre du système associée à l'état propre  $|\phi\rangle$ .

1. La constante de Rydberg est homogène à une énergie. Elle peut s'exprimer en nombre d'onde  $\sigma$  à partir de la relation  $E = hc\sigma$  (voir Table 1.11 pour la conversion). On trouve  $\mathcal{R}_\infty = 109737,31568539$  cm<sup>-1</sup>.

Sans tenir compte des effets relativistes, l'hamiltonien peut s'écrire comme la somme des opérateurs d'énergie cinétique  $T$  et potentielle  $V$  comme :

$$\begin{aligned} H &= T + V \\ &= \frac{\vec{p}^2}{2m} + V \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V \end{aligned} \quad (1.8)$$

en utilisant  $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$  et la notation habituelle  $\Delta (= \vec{\nabla}^2)$  pour le Laplacien.

Du fait de la symétrie sphérique du problème, les coordonnées sphériques sont les coordonnées naturelles pour expliciter le laplacien. Dans ce système de coordonnées, l'hamiltonien s'écrit maintenant :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + V(r) \quad (1.9)$$

Introduisons l'opérateur de moment cinétique  $\vec{l}$  défini comme :

$$\vec{l} = \vec{r} \wedge \vec{p} = -i\hbar \vec{r} \wedge \vec{\nabla} \quad (1.10)$$

Ceci permet d'écrire l'hamiltonien du système en faisant apparaître l'opérateur  $\vec{l}^2$  tel que :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\vec{l}^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r) \quad (1.11)$$

À ce stade, revenons rapidement sur l'opérateur de moment cinétique en mécanique quantique.

## 1.2 Petit rappel sur les moments cinétiques

On note  $\vec{l}$  l'opérateur vectoriel de moment cinétique. Ses composantes vérifient les relations de commutation suivantes :

$$\begin{aligned} [l_x, l_y] &= i\hbar l_z \\ [l_y, l_z] &= i\hbar l_x \\ [l_z, l_x] &= i\hbar l_y \end{aligned} \quad (1.12)$$

On en déduit que  $\vec{l}^2 (= l_x^2 + l_y^2 + l_z^2)$  commute avec  $l_z$ . Les harmoniques sphériques  $\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$  sont fonctions propres des opérateurs  $\vec{l}^2$  et  $l_z$  telles que :

$$\vec{l}^2 \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = l(l+1) \hbar^2 \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.13)$$

et,

$$l_z \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = m \hbar \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.14)$$

La valeur de  $l$  prend des valeurs entières supérieures ou égales à zéro alors que la projection du moment cinétique, notée  $m$ , prend des valeurs entières comprises entre  $-l$  et  $+l$ .

Les harmoniques sphériques s'expriment sous la forme suivante :

$$\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^{(m-|m|)/2} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} \mathcal{P}_{l,|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (1.15)$$

avec  $\mathcal{P}_{l,|m|}$  les polynômes de Legendre définis par :

$$\mathcal{P}_{l,|m|}(x) = \frac{(-1)^{l+|m|}}{2^l l!} (1-x^2)^{|m|/2} \frac{\partial^{|m|+l}}{\partial x^{|m|+l}} \left[ (1-x^2)^l \right] \quad (1.16)$$

On remarque que :

$$\mathcal{Y}_{l,-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi) \quad (1.17)$$

avec  $\mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi)$  le complexe conjugué de  $\mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi)$ .

Les harmoniques sphériques constituent une base orthonormée complète. Elles satisfont donc aux relations suivantes :

$$\int \int \mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l',m'}(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta d\varphi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (1.18)$$

En notation de Dirac, cette même relation s'écrit :

$$\langle l, m | l', m' \rangle = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad (1.19)$$

ce qui est équivalent à la relation de fermeture :

$$\sum_l \sum_m |l, m\rangle \langle l, m| = I \quad (1.20)$$

avec  $I$  l'opérateur identité.

Une fonction quelconque  $f(\theta, \varphi)$  pourra se décomposer sur cette base d'harmoniques sphériques :

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{l,m} \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.21)$$

avec les coefficients  $a_{l,m}$  donnés par :

$$a_{l,m} = \int_{\theta} \int_{\varphi} f(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \quad (1.22)$$

On peut définir les opérateurs d'échelle  $l_+ = l_x + il_y$  et  $l_- = l_x - il_y$ . L'action de ces opérateurs sur les états  $|l, m\rangle$  est telle que :

$$l_{\pm} |l, m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} |l, m \pm 1\rangle \quad (1.23)$$

avec  $l_+ |l, l\rangle = 0$  et  $l_- |l, -l\rangle = 0$ .

Parité d'une orbitale sphérique :

$l$	$m$	$\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
1	$\pm 1$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	$\pm 1$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$
2	$\pm 2$	$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$

TABLE 1.2 – Harmoniques sphériques  $\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$  pour  $l \leq 2$ .

On peut analyser comment est modifiée une harmonique sphérique lorsque l'on transforme  $\vec{r}$  en  $-\vec{r}$ . On passe donc de  $(r, \theta, \varphi)$  à  $(r, \pi - \theta, \pi + \varphi)$ . On obtient alors la relation suivante :

$$\mathcal{Y}_{l,m}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l \mathcal{Y}_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.24)$$

Si on note  $\mathcal{P}$  l'opérateur parité qui transforme  $\vec{r}$  en  $-\vec{r}$ . On en déduit :

$$\mathcal{P} |l, m\rangle = (-1)^l |l, m\rangle \quad (1.25)$$

Les propriétés de parité sont donc uniquement liées à la valeur de  $l$ . Si  $l$  est pair (respectivement impair),  $|l, m\rangle$  est un état propre de l'opérateur parité avec la valeur propre égale à  $+1$  (respectivement  $-1$ ). Certaines harmoniques sphériques sont reportées dans la Table 1.2.

## 1.3 Propriétés des états stationnaires de l'atome d'hydrogène

### 1.3.1 États propres de l'atome d'hydrogène

La structure de l'hamiltonien (somme de deux hamiltoniens, l'un agissant sur la variable radiale et l'autre agissant sur les deux variables angulaires) permet d'exprimer la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction radiale par une harmonique sphérique (fonction angulaire). La fonction d'onde orbitale s'écrit :

$$\phi(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) \quad (1.26)$$

En utilisant les propriétés des harmoniques sphériques et en posant  $U(r) = r R_{nl}(r)$ , la fonction radiale  $U(r)$  est solution de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2 U(r)}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V_{\text{eff}}(r)] U(r) = 0 \quad (1.27)$$

avec,

$$\begin{aligned} V_{\text{eff}}(r) &= V(r) + \frac{l(l+1) \hbar^2}{2m r^2} \\ &= -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1) \hbar^2}{2m r^2} \end{aligned} \quad (1.28)$$

$n$	$l$	$a_0^{3/2} \times R_{nl}(r)$
1	0	$2e^{-r/a_0}$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
3	0	$\frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
	1	$\frac{8}{27\sqrt{6}} \left(\frac{r}{a_0} - \frac{r^2}{6a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$
	2	$\frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$

TABLE 1.3 – Fonctions radiales  $R_{nl}(r)$  pour  $n \leq 3$ .

$k$	$\langle r^k \rangle / a_0^k$
-3	$\frac{1}{n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})l}$
-2	$\frac{1}{n^3(l+\frac{1}{2})}$
-1	$\frac{1}{n^2}$
1	$\frac{3n^2-l(l+1)}{2}$
2	$\frac{n^2(5n^2+1-3l(l+1))}{5}$

TABLE 1.4 – Expression de  $\langle r^k \rangle$  pour différentes valeurs de  $k$ .

Les fonctions radiales solution du problème s'écrivent sous la forme suivante :

$$R_{nl}(r) = \frac{1}{r} \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{n^2 [(n+l)!]^3 a_0}} \left(\frac{2r}{na_0}\right)^{l+1} e^{-\frac{r}{na_0}} \mathcal{L}_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2r}{na_0}\right) \quad (1.29)$$

avec  $\mathcal{L}(x)$  les polynômes de Laguerre. Certaines fonctions radiales sont données dans la Table 1.3.

Le nombre quantique principal, noté  $n$ , est un entier  $\geq 1$ . Le nombre quantique orbital, noté  $l$ , est un entier positif ou nul inférieur ou égal à  $n-1$ . Finalement le nombre quantique  $m$ , appelé le nombre quantique magnétique, est un entier compris entre  $-l$  et  $+l$ .

À partir de l'expression de la fonction d'onde, nous pouvons en déduire la probabilité de présence de l'électron entre les sphères de rayon  $r$  et  $r+dr$ , notée  $\mathcal{P}_{nl}(r)$ . On obtient :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{nl}(r) &= \int_{\theta} \int_{\varphi} |\phi(r, \theta, \varphi)|^2 r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= r^2 R_{nl}^2(r) dr \end{aligned} \quad (1.30)$$

À partir de cette dernière expression, on peut facilement en déduire les valeurs moyennes de  $r^k$ , notées  $\langle r^k \rangle$ , pour un électron  $nl$  comme :

$$\langle r^k \rangle = \int_0^{\infty} r^{k+2} R_{nl}^2(r) dr \quad (1.31)$$

Ces valeurs moyennes, tabulées en Table 1.4 pour différentes valeurs de  $k$ , nous seront souvent utiles par la suite.

À ce stade, la notion de spin n'apparaît pas car les effets relativistes n'ont pas été encore introduits. Comme l'hamiltonien ne dépend pas des coordonnées de spin, que nous noterons  $\sigma$  par la suite, la fonction d'onde du système pourra s'écrire comme le produit de la fonction d'onde orbitale  $\phi(\vec{r})$  par une fonction d'onde de spin, notée  $\chi(\sigma)$ , état propre des opérateurs  $\vec{s}^2$  et  $s_z$ . En notation de Dirac, ces états propres peuvent s'écrire sous la forme  $|s, m_s\rangle$  et satisfont aux relations suivantes :

$$\vec{s}^2 |s, m_s\rangle = s(s+1) \hbar^2 |s, m_s\rangle \quad (1.32)$$

et,

$$s_z |s, m_s\rangle = m_s \hbar |s, m_s\rangle \quad (1.33)$$

$s$  correspond à la valeur du spin pour l'électron et est égal à  $\frac{1}{2}$ . La projection du spin suivant un axe de quantification ( $Oz$ ) vaut donc  $m_s = \pm\frac{1}{2}$ . Ces deux états de spin satisfont aux relations d'orthonormalisation :

$$\langle s', m'_s | s, m_s \rangle = \delta_{s,s'} \delta_{m_s, m'_s} \quad (1.34)$$

Finalement, la fonction d'onde spin-orbitale mono-électronique, produit des fonctions d'espace et de spin, s'écrit  $\varphi(\vec{r}, \sigma) = \phi(\vec{r}) \chi(\sigma)$ . Ces états quantiques sont états propres des opérateurs  $H$ ,  $\vec{l}^2$ ,  $l_z$ ,  $\vec{s}^2$  et  $s_z$  qui constituent un ensemble complet d'opérateurs qui commutent (ECOC). Les états propres de l'atome d'hydrogène peuvent donc s'écrire sous la forme  $|n, l, m_l, s, m_s\rangle$ . Comme pour un électron, on aura toujours  $s=1/2$ , on pourra définir l'état du système par la collection de nombres quantiques  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ , ce dernier étant égal à  $\pm 1/2$ . La fonction d'onde spin-orbitale mono-électronique pourra alors s'écrire pour l'électron 1 comme :

$$\varphi_\gamma(\vec{r}_1, \sigma_1) = \phi_\alpha(\vec{r}_1) \chi_\pm(\sigma_1) \quad (1.35)$$

avec  $\gamma$  symbolisant le jeu des nombres quantiques  $(n, l, m_l, m_s)$  de l'électron,  $\alpha$  symbolisant le jeu des nombres quantiques  $(n, l, m_l)$  et le symbole  $+$  et  $-$  pour la fonction de spin correspondant à un spin *up* ( $m_s = 1/2$ ) et *down* ( $m_s = -1/2$ ).

Par la suite nous noterons  $\alpha(i) \equiv \chi_+(\sigma_i)$  et  $\beta(i) \equiv \chi_-(\sigma_i)$ .

### 1.3.2 Énergie propre

À partir de l'expression des états propres, l'énergie propre associée à un état stationnaire de l'atome d'hydrogène s'écrit :

$$E_n = -\frac{\mathcal{R}_\infty}{n^2} \quad (1.36)$$

avec  $\mathcal{R}_\infty$  la constante de Rydberg pour l'atome d'hydrogène dans le cas où la masse du noyau est considérée comme infiniment grande devant celle de l'électron ( $\mu = m$ ). L'expression de la constante de Rydberg  $\mathcal{R}_\infty$  est donnée par :

$$\mathcal{R}_\infty = \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 \hbar^2} \quad (1.37)$$

Isotope	$\frac{\mu}{m}$	$\mathcal{R}_\mu$ (cm <sup>-1</sup> )
<sup>1</sup> H	0,999455679	109677,5833598589
<sup>2</sup> H	0,999727766	109707,4414568717
<sup>3</sup> H	0,999818494	109717,3977040492

TABLE 1.5 – Rapport  $\frac{\mu}{m}$  et constante de Rydberg  $\mathcal{R}_\mu$  pour les isotopes de l'hydrogène atomique.

Cette approximation sera d'autant plus justifiée que le noyau sera lourd. Si l'on tient compte de la masse finie du noyau, un terme correctif apparaît et on trouve simplement :

$$\begin{aligned}
 E_n &= -\frac{\mathcal{R}_\mu}{n^2} \\
 &= -\frac{\mu}{m} \frac{\mathcal{R}_\infty}{n^2}
 \end{aligned}
 \tag{1.38}$$

Les valeurs de  $\mathcal{R}_\mu$  sont reportées en Table 1.5 pour les trois isotopes de l'hydrogène.

## 1.4 Niveau d'énergie et dégénérescence

On remarque que l'énergie des états stationnaires ne dépend que du nombre quantique principal  $n$ , ce résultat étant la conséquence du potentiel d'interaction coulombien en  $1/r$ . On parle de dégénérescence accidentelle. Il est à noter que dans le cas d'un potentiel radial non coulombien, l'énergie dépendrait également du nombre quantique orbital  $l$ , ceci aura des conséquences importantes dans le cas d'atomes à plusieurs électrons que nous traiterons dans les chapitres suivants.

Pour une valeur du nombre quantique principal  $n$ , la valeur de la dégénérescence correspond au nombre d'états quantiques de même énergie. Nous devons donc énumérer ces états quantiques. Le nombre quantique orbital  $l$  prend des valeurs entières entre 0 et  $n - 1$  et, pour chaque valeur de  $l$ , la projection  $m_l$  prend des valeurs entières entre  $-l$  et  $+l$ , c'est-à-dire  $2l + 1$  valeurs. De plus la projection du spin de l'électron (fermion de spin  $s = \frac{1}{2}$ ) prend les deux valeurs  $m_s = \pm \frac{1}{2}$ . La dégénérescence d'un niveau, caractérisé par la valeur du nombre quantique principal  $n$ , est donc donnée par :

$$g_n = 2 \times \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2n^2
 \tag{1.39}$$

On peut maintenant introduire la notion de couche qui sera entièrement définie par la valeur du nombre quantique principal  $n$ . La nomenclature utilisée pour ces couches est la suivante : quand  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  on parlera de couches K, L, M, N, ... Cette notion de couche est directement liée à la structure radiale des fonctions d'onde. En effet, nous avons vu que la valeur moyenne  $\langle r \rangle$  des fonctions d'onde électroniques dépendait quadratiquement du nombre quantique principal  $n$ .

On peut également définir la notion de sous-couche, caractérisée par les valeurs de  $n$  et  $l$ . On parlera d'orbitales atomiques. Quand  $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  on parlera d'orbitales  $s, p, d, f, g, \dots$ <sup>2</sup>. Cette nomenclature est résumée dans la Table 1.7.

2. exception pour  $l=7$  qui se note  $k$  et non  $j$

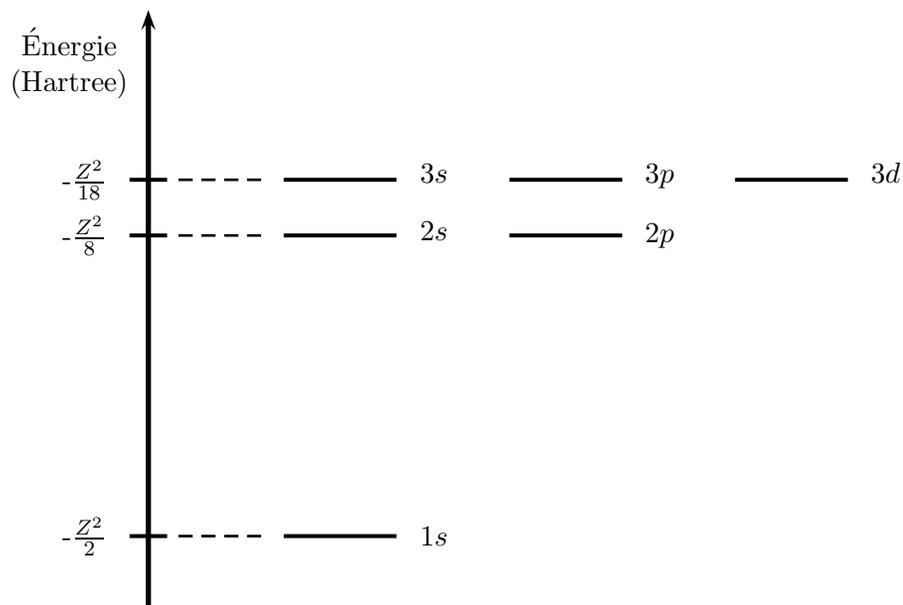


FIGURE 1.1 – Premiers niveaux d'énergie d'un atome hydrogénoïde.

$n$	Notation	Longueur d'onde (nm)
3	H $\alpha$	656
4	H $\beta$	486
5	H $\gamma$	434
6	H $\delta$	410
7	H $\epsilon$	397

TABLE 1.6 – Longueurs d'onde associées aux 5 premières transitions de la série de Balmer. Ces longueurs d'onde sont obtenues à partir de l'équation (1.40).

La première observation expérimentale des niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène date de l'année 1885 quand Balmer a enregistré le premier spectre d'émission qui correspondait à l'émission de lumière visible associée aux transitions des niveaux d'énergie excités  $n \geq 3$  vers  $n=2$  (série de Balmer). Les longueurs d'onde, notées  $\lambda_n$ , associées aux transitions de Balmer  $n \rightarrow 2$  sont données par :

$$\lambda_n = \frac{hc}{\mathcal{R}_\infty} \times \frac{4n^2}{n^2 - 4} \quad (1.40)$$

Les 5 premières transitions de la série de Balmer sont reportés dans la Table 1.6. Quelques années plus tard, Lyman et Paschen ont observé d'autres séries qui correspondaient aux transitions de niveaux excités vers  $n=1$  et  $n=3$ , respectivement. Il est à noter que ces observations expérimentales sont antérieures aux fondements de la mécanique quantique, l'équation de Schrödinger datant de 1926.

$n$	$g_n$	Couche	$l$	Orbitale atomique	$\langle r \rangle / a_0$	$g_{nl}$
1	2	K	0	1s	$\frac{3}{2}$	2
2	8	L	0	2s	6	2
			1	2p	5	6
3	18	M	0	3s	$\frac{27}{2}$	2
			1	3p	$\frac{25}{2}$	6
			2	3d	$\frac{21}{2}$	10
4	32	N	0	4s	24	2
			1	4p	23	6
			2	4d	21	10
			3	4f	18	14

TABLE 1.7 – Notations pour les couches et sous-couches atomiques.  $g_n$  et  $g_{nl}$  correspondent à la dégénérescence d'une couche  $n$  et d'une sous-couche  $nl$ , respectivement.

## 1.5 Propriétés des atomes hydrogéoïdes

Un atome hydrogéoïde est composé d'un noyau de charge  $Z$  en interaction avec un seul électron. Les atomes hydrogéoïdes seront donc  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ , ... La nomenclature utilisée pour ces systèmes est  $\text{HeII}$ ,  $\text{LiIII}$ ,  $\text{BeIV}$ , ... L'énergie associée à un niveau est maintenant proportionnelle à  $Z^2$  et s'écrit :

$$E_n = -\frac{\mu}{m} \frac{\mathcal{R}_\infty Z^2}{n^2} \quad (1.41)$$

Les niveaux d'énergie pour un ion hydrogéoïde sont représentées sur la figure (1.1). La dépendance en  $Z^2$  s'explique simplement. L'énergie potentielle d'interaction est proportionnelle à  $\langle Ze^2/r \rangle$  et  $\langle 1/r \rangle$  est également proportionnel à  $Z$ . La dépendance des propriétés radiales en fonction de  $Z$  est illustrée sur la figure 1.2 pour les orbitales 1s. Quand  $Z$  augmente, l'électron est plus fortement attiré par le noyau, ce qui entraîne une diminution de la valeur moyenne  $\langle r \rangle$ . Les fonctions radiales hydrogéoïdes sont obtenues à partir de celles de l'atome d'hydrogène (voir Table 1.3) en remplaçant  $a_0$  par  $a_0/Z$  dans ces expressions. Par exemple la fonction radiale de l'orbitale 2s sera :

$$R_{2s}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-Zr/2a_0} \quad (1.42)$$

On peut montrer à partir des expressions des fonctions d'ondes hydrogéoïdes que  $\langle r^k \rangle_Z \propto Z^{-k}$ . Ainsi les valeurs moyennes des puissances de  $r$  pour l'hydrogène, données en Table 1.4, sont simplement à multiplier par  $Z^{-k}$  dans le cas d'un hydrogéoïde de charge  $Z$ .

Les propriétés angulaires de la fonction d'onde sont inchangées par rapport à celles de l'atome d'hydrogène.

Il est intéressant de mentionner le théorème du Viriel dans le cas d'un atome hydrogéoïde. L'hamiltonien  $H$  s'écrit comme une somme de l'opérateur d'énergie cinétique  $T$  et de l'opérateur d'énergie potentielle  $V$ . En mécanique quantique, comme en mécanique classique, on montre que pour une fonction énergie potentielle  $V$  homogène<sup>3</sup> de degré  $t$ , on a une relation entre l'énergie cinétique moyenne

3.  $V(x, y, z)$  est une fonction homogène de degré  $t$  si  $V(\alpha x, \alpha y, \alpha z) = \alpha^t V(x, y, z)$  et donc  $x \frac{\partial V}{\partial x} + y \frac{\partial V}{\partial y} + z \frac{\partial V}{\partial z} = tV(x, y, z)$

$\langle T \rangle$  et l'énergie potentielle moyenne  $\langle V \rangle$  telle que :

$$2 \langle T \rangle = t \langle V \rangle \quad (1.43)$$

Dans notre cas,  $V(r)$  est proportionnelle à  $1/r$ . Cette fonction énergie potentielle est donc une fonction homogène de degré -1. On en déduit  $\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \langle V \rangle$ . Comme  $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ , on trouve :

$$\langle V \rangle = 2 E \quad (1.44)$$

Comme l'énergie d'un état stationnaire pour un ion hydrogénoïde est proportionnelle à  $Z^2$ , on en déduit que  $\langle V \rangle \propto Z^2$  et donc que  $\langle 1/r \rangle \propto Z$ .

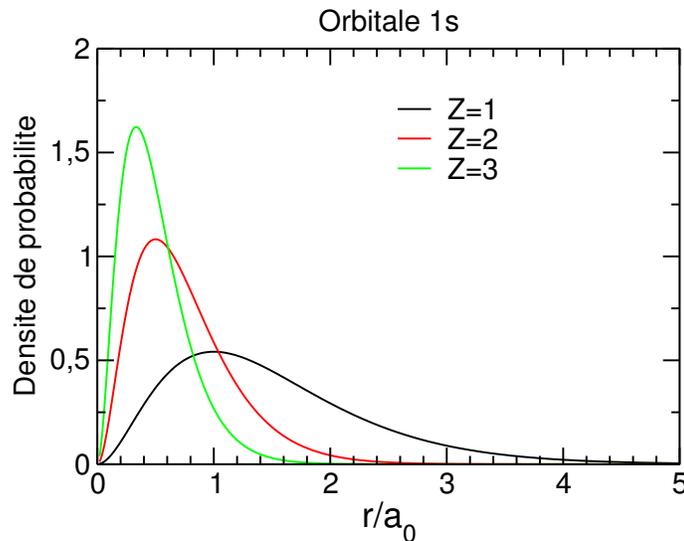


FIGURE 1.2 – Densité de probabilité radiale pour l'orbitale 1s avec  $Z=1, 2$  et  $3$ .

## 1.6 Système d'unités atomiques

Il est intéressant de développer un système d'unités approprié au domaine de la physique atomique ou moléculaire. Ce système d'unités a été construit en prenant la masse de l'électron égale à 1, la constante  $e^2/4\pi\epsilon_0$  égale à 1 et la constante de Planck réduite égale à 1. Ceci veut dire que les masses seront exprimées comme des multiples de la masse de l'électron et les actions comme des multiples de  $\hbar$ . Nous allons maintenant en déduire les unités dérivées pour les grandeurs physiques souvent utilisées telles que la longueur et l'énergie. Il faut alors chercher des grandeurs physiques homogènes à une longueur et à une énergie, qui s'expriment en fonction de  $\hbar$ ,  $m$  et  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ . Pour une longueur, on trouve :

$$\left[ \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m^2} \right] = L \quad (1.45)$$

ce qui correspond au rayon de Bohr  $a_0$ .

Pour une énergie, on trouve :

$$\left[\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \times \frac{m}{\hbar^2}\right] = M.L^2.T^{-2} \quad (1.46)$$

L'unité d'énergie dans le système d'unités atomiques, appelée Hartree, est donc égale au double de la constante de Rydberg  $\mathcal{R}_\infty$  l'unité de longueur est directement le rayon de Bohr  $a_0$ .

Dans le système d'unités atomiques (ua), l'hamiltonien d'un atome hydrogéoïde s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - \frac{Z}{r} \quad (1.47)$$

Les énergies propres de ce système, exprimées en ua, s'écrivent :

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (1.48)$$

## 1.7 Hamiltonien de structure fine

Des termes supplémentaires apparaissent en fait dans l'hamiltonien quand les effets relativistes sont introduits. Ces termes découlent de l'équation de Dirac<sup>4</sup>. Nous allons tout d'abord considérer la contribution de spin-orbite qui sera la plus importante pour les atomes complexes que nous aborderons dans la suite de ce cours.

### 1.7.1 Perturbation de spin-orbite pour un atome hydrogéoïde

L'opérateur de spin-orbite peut se mettre sous la forme :

$$H_{\text{SO}} = \xi(r) \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (1.49)$$

avec,

$$\xi(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \quad (1.50)$$

Ce terme peut s'interpréter classiquement en remarquant qu'un électron, de charge  $-e$ , de masse  $m$  et de vitesse  $\vec{v}$  plongé dans un champ électrique  $\vec{E}$  ressent, dans son propre référentiel, un champ magnétique  $\vec{B}$  tel que :

$$\vec{B} = \frac{\vec{E} \wedge \vec{v}}{c^2} \quad (1.51)$$

Dans le cas d'un champ Coulombien purement radial, on a  $\vec{E} = \frac{1}{er} \frac{dV(r)}{dr} \vec{r}$ . On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \vec{B} &= \frac{1}{e r} \frac{dV(r)}{dr} \frac{\vec{r} \wedge \vec{v}}{c^2} \\ &= \frac{1}{m e r c^2} \frac{dV(r)}{dr} \vec{l} \end{aligned} \quad (1.52)$$

avec  $\vec{l}$  le moment cinétique orbital de l'électron.

4. Paul Dirac a développé en 1928 une théorie quantique relativiste de l'électron.

Le terme de spin-orbite  $H_{\text{SO}}$  peut donc être vu comme une interaction entre un moment magnétique  $\vec{\mathcal{M}}$  et le champ magnétique  $\vec{B}$  tel que :

$$\begin{aligned} H_{\text{SO}} &= -\frac{1}{2}\vec{\mathcal{M}}\cdot\vec{B} \\ &= -\frac{1}{2m\epsilon_0 c^2} \frac{dV(r)}{dr} \vec{\mathcal{M}}\cdot\vec{l} \end{aligned} \quad (1.53)$$

Le facteur 1/2 dans cette dernière équation provient d'effets relativistes et a été mis en évidence par Thomas. En identifiant les relations (1.49), (1.50) et (1.53), on trouve que le spin de l'électron crée un moment magnétique  $\vec{\mathcal{M}}$  tel que :

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{M}} &= -\frac{e}{m} \vec{s} \\ &= -\frac{2\mu_B}{\hbar} \vec{s} \end{aligned} \quad (1.54)$$

avec  $\mu_B (= \frac{e\hbar}{2m})$  le magnéton de Bohr dont la valeur est donnée dans la Table 1.1.

Dans le cas d'un atome hydrogénoïde, l'énergie potentielle d'interaction est coulombienne et s'écrit simplement  $V(r) = \frac{-Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ . Nous obtenons ainsi :

$$H_{\text{SO}} = \frac{1}{2m^2 c^2} \left( \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right) \vec{l}\cdot\vec{s} \quad (1.55)$$

### Règles de commutation

Les moments cinétiques orbital et de spin sont maintenant couplés entre eux. Analysons les règles de commutation de cet opérateur avec les opérateurs de moment cinétique.

$H_{\text{SO}}$  ne commute pas avec  $\vec{l}$  et  $\vec{s}$  mais commute avec  $\vec{l}^2$  et  $\vec{s}^2$ . Les états  $|l m_l s m_s\rangle$  ne sont plus états propres de  $H_0 + H_{\text{SO}}$ . Par contre, le système restant isolé, on en déduit que  $H_{\text{SO}}$  commute avec le moment cinétique total du système  $\vec{j}$  et donc avec  $j^2$  et  $j_z$ . Ainsi  $H_0 + H_{\text{SO}}$  commute avec  $\vec{l}^2$ ,  $\vec{s}^2$ ,  $j^2$  et  $j_z$ . Les états couplés  $|s l j m_j\rangle$  sont états propres de l'hamiltonien  $H_0 + H_{\text{SO}}$ . La matrice associée à cet hamiltonien sera ainsi diagonale dans cette base.

### Petit rappel sur les couplages de moment cinétique

Considérons dans le cas général deux moments cinétiques  $\vec{j}_1$  et  $\vec{j}_2$ . Les états propres communs aux opérateurs  $j_1^2$ ,  $j_{1z}$ ,  $j_2^2$  et  $j_{2z}$  sont notés  $|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \equiv |j_1 m_1\rangle \otimes |j_2 m_2\rangle$ . On parle d'états non couplés.

On définit le moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$ . Les états propres communs à  $j_2^2$ ,  $j_1^2$ ,  $J^2$  et  $J_z$  sont notés  $|j_1 j_2 J M\rangle$ . On parle d'états couplés. Ils s'expriment dans la base des états non couplés comme :

$$|j_1 j_2 J M\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} \underbrace{\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 J M \rangle}_{\text{C.G.}} |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \quad (1.56)$$

relation dans laquelle apparaissent les coefficients de Clebsch-Gordan, notés C.G.. Ces coefficients sont non nuls uniquement quand  $M = m_1 + m_2$  et quand  $J$  est compris entre  $|j_1 - j_2|$  et  $j_1 + j_2$ . On peut de même exprimer les états non couplés dans la base d'états couplés par :

$$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^J \langle j_1 j_2 J M | j_1 j_2 m_1 m_2 \rangle |j_1 j_2 J M\rangle \quad (1.57)$$

$j_1$	$j_2$	$m_1$	$m_2$	$J$	$M$	$\langle j_1 j_2 m_1 m_2   JM \rangle$
1	1/2	1	1/2	3/2	3/2	1
1	1/2	1	-1/2	3/2	1/2	$\sqrt{1/3}$
1	1/2	1	-1/2	1/2	1/2	$\sqrt{2/3}$
1	1/2	0	1/2	3/2	1/2	$\sqrt{2/3}$
1	1/2	0	-1/2	1/2	-1/2	$\sqrt{1/3}$
1	1/2	0	1/2	1/2	1/2	$-\sqrt{1/3}$
1	1/2	0	-1/2	3/2	-1/2	$\sqrt{2/3}$
1	1/2	-1	1/2	1/2	-1/2	$-\sqrt{2/3}$
1	1/2	-1	1/2	3/2	-1/2	$\sqrt{1/3}$
1	1/2	-1	-1/2	3/2	-3/2	1

TABLE 1.8 – Coefficients de Clebsch-Gordan dans le cas d'un couplage entre les moments cinétiques  $j_1=1$  et  $j_2=1/2$ .

Les coefficients de Clebsch-Gordan satisfont quelques propriétés intéressantes qui nous seront utiles par la suite :

— Relations d'orthogonalité :

$$\sum_{m_1 m_2} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | J' M' \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \quad (1.58)$$

et,

$$\sum_{JM} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | JM \rangle \langle j_1 j_2 m'_1 m'_2 | JM \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (1.59)$$

— Propriétés de symétrie :

$$\langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 JM \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - J} \langle j_2 j_1 m_2 m_1 | j_1 j_2 JM \rangle \quad (1.60)$$

et

$$\langle j_1 j_2 -m_1 -m_2 | j_1 j_2 JM \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - J} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 JM \rangle \quad (1.61)$$

Les coefficients de Clebsch-Gordan sont tabulés et sont obtenus à partir de relations de récurrence, relations établies en appliquant les opérateurs  $J^\pm (=j_1^\pm + j_2^\pm)$  sur la relation (1.56). On obtient :

$$\begin{aligned} \Delta_{JM}^\pm \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 JM \pm 1 \rangle &= \Delta_{j_1 m_1}^\mp \langle j_1 j_2 m_1 \mp 1 m_2 | j_1 j_2 JM \rangle \\ &+ \Delta_{j_2 m_2}^\mp \langle j_1 j_2 m_1 m_2 \mp 1 | j_1 j_2 JM \rangle \end{aligned} \quad (1.62)$$

avec  $\Delta_{jm}^\pm = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}$  et  $\Delta_{jm}^\mp = \sqrt{j(j+1) - m(m \mp 1)}$ . Comme illustration, nous donnons en Table 1.8 l'ensemble des coefficients de Clebsch-Gordan dans le cas d'un couplage de  $j_1=1$  avec  $j_2=1/2$ .

Finalement, définissons les symboles  $3j$  de Wigner, notés  $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix}$ , à partir des coefficients de Clebsch-Gordan :

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1 - j_2 - M}}{\sqrt{2J+1}} \langle j_1 j_2 m_1 m_2 | j_1 j_2 J - M \rangle \quad (1.63)$$

Les règles de couplage de moment cinétique imposent :

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} = 0 \quad (1.64)$$

si  $m_1 + m_2 + M \neq 0$  et si  $J$  n'est pas compris entre  $|j_1 - j_2|$  et  $j_1 + j_2$ .

Les propriétés de symétrie des coefficients de Clebsch-Gordan entraînent des propriétés intéressantes de symétrie des coefficients  $3j$  telles que :

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & J & j_1 \\ m_2 & M & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J & j_1 & j_2 \\ M & m_1 & m_2 \end{pmatrix} \quad (1.65)$$

ce qui montre que les  $3j$  sont invariants par permutation circulaire et,

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+J} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & J \\ m_2 & m_1 & M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & J & j_1 \\ m_2 & M & m_1 \end{pmatrix} \quad (1.66)$$

et,

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ -m_1 & -m_2 & -M \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+J} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \quad (1.67)$$

Les propriétés d'orthogonalité des coefficients de Clebsch-Gordan entraîne les propriétés suivantes pour les coefficients  $3j$  telles que :

$$\sum_{m_1} \sum_{m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J' \\ m_1 & m_2 & M' \end{pmatrix} = \frac{\delta_{JJ'} \delta_{MM'}}{2J+1} \quad (1.68)$$

et,

$$\sum_J \sum_M (2J+1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m'_1 & m'_2 & M \end{pmatrix} = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (1.69)$$

La relation(1.57) peut finalement s'écrire en faisant apparaître les symboles  $3j$  comme :

$$|j_1 j_2 m_1 m_2\rangle = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^J (-1)^{j_2-j_1-M} \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} |j_1 j_2 JM\rangle \quad (1.70)$$

### Calcul des éléments de matrice de l'opérateur de spin-orbite

Calculons maintenant les éléments de matrice de  $H_{\text{SO}}$  dans la base couplée pour un électron dans une orbitale atomique  $nl$ . Si  $l = 0$  (orbitale  $s$ ), le terme de spin-orbite sera nul d'après la structure de l'hamiltonien  $H_{\text{SO}}$  [voir équation (1.49)]. Analysons maintenant le cas  $l \neq 0$ . Les valeurs possibles de  $j$  sont  $l \pm \frac{1}{2}$ . Calculons l'énergie dans un état  $|sljm_j\rangle$ . Comme  $\vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{1}{2} (\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2)$ , on en déduit :

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{SO}} &= \langle sljm_j | H_{\text{SO}} | sljm_j \rangle \\ &= \frac{1}{2m^2 c^2} \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \langle sljm_j | \frac{1}{2r^3} (\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2) | sljm_j \rangle \\ &= A_{\text{SO}}(n, l) \left[ \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{2} \right] \end{aligned} \quad (1.71)$$

avec  $A_{\text{SO}}(n, l) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \times \left( \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \langle sljm_j | \frac{1}{r^3} | sljm_j \rangle$ .

Nous devons calculer la valeur moyenne de  $1/r^3$  dans l'état  $| sljm_j \rangle$ . Sans faire aucun calcul la partie radiale de cette fonction d'onde est automatiquement  $R_{nl}(r)$  car l'électron se trouve dans l'orbitale atomique  $nl$ . Ainsi, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \langle sljm_j | \frac{1}{r^3} | sljm_j \rangle &= \int_0^\infty \frac{R_{nl}^2(r)}{r^3} r^2 dr \\ &= \frac{Z^3}{a_0^3} \frac{1}{n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})l} \end{aligned} \quad (1.72)$$

Notons  $E_+$  et  $E_-$  les énergies associées aux niveaux  $j = l + 1/2$  et  $j = l - 1/2$ , respectivement. On trouve :

$$\begin{cases} E_+ = -\frac{Z^2 R_\infty}{n^2} + A_{\text{SO}}(n, l) \times \frac{l}{2} \\ E_- = -\frac{Z^2 R_\infty}{n^2} - A_{\text{SO}}(n, l) \times \frac{l+1}{2} \end{cases}$$

avec la constante de spin-orbite  $A_{\text{SO}}(n, l)$ , pour  $l \neq 0$ , égale à :

$$\begin{aligned} A_{\text{SO}}(n, l) &= \frac{Z^4 \alpha^2}{2} \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \times \frac{1}{n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})l} \\ &= \frac{Z^4 \alpha^4 mc^2}{2} \times \frac{1}{n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})l} \\ &= \frac{Z^2 R_\infty}{n^2} \times \frac{Z^2 \alpha^2}{n(l+1)(l+\frac{1}{2})l} \\ &= -\frac{Z^2 \alpha^2}{n(l+1)(l+\frac{1}{2})l} \times E_n \end{aligned} \quad (1.73)$$

Dans cette dernière expression, nous avons introduit la constante de structure fine sans dimension  $\alpha$  ( $=\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$ ) dont la valeur est donnée dans la Table 1.1.

De cette expression il apparaît clairement que, dans le cas des atomes hydrogénoïdes, le terme spin-orbite sera d'autant plus fort que  $Z$  sera grand, la constante de spin-orbite étant proportionnelle à  $Z^4$ .

Dans le système d'unités atomiques, la valeur de la constante de spin-orbite est simplement égale à :

$$A_{\text{SO}}(n, l) = \frac{Z^4 \alpha^2}{2n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})l} \quad (1.74)$$

Dans la Table 1.9, les constantes de spin-orbite sont reportées pour différentes espèces hydrogénoïdes et pour différentes orbitales atomiques.

### 1.7.2 Perturbation relativiste

Dans le cadre de la relativité restreinte, la relation entre l'énergie et l'impulsion est donnée par :

$$\begin{aligned} E &= (p^2 c^2 + m^2 c^4)^{1/2} \\ &= mc^2 \left( 1 + \frac{p^2}{m^2 c^2} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (1.75)$$

Atomes	2p	3p	3d
H	1/48	1/162	1/810
He <sup>+</sup>	1/3	8/81	8/405
Li <sup>2+</sup>	27/16	1/2	1/10

TABLE 1.9 –  $A_{SO}(n,l)/\alpha^2$  (en Hartree) pour différentes orbitales et pour différents atomes hydrogénéoïdes.

En effectuant un développement limité en  $|\vec{p}|/mc$ , on obtient :

$$E = mc^2 + \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} \quad (1.76)$$

Le troisième terme, noté  $H_R$ , correspond à la correction de l'énergie à l'ordre le plus bas due à la variation de la masse en fonction de la vitesse. Ce terme peut s'écrire :

$$\begin{aligned} H_R &= -\frac{p^4}{8m^3c^2} \\ &= -\frac{T^2}{2mc^2} \end{aligned} \quad (1.77)$$

avec  $T (= \frac{p^2}{2m})$  l'opérateur d'énergie cinétique égal à l'opérateur  $H_0 - V$ . Ainsi, l'hamiltonien relativiste peut s'écrire :

$$\begin{aligned} H_R &= -\frac{(H_0 - V)^2}{2mc^2} \\ &= -\frac{H_0^2 - 2H_0V + V^2}{2mc^2} \end{aligned} \quad (1.78)$$

car  $H_0$  commute avec  $V$ . En utilisant la théorie des perturbations au premier ordre, la contribution à l'énergie s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta E_R &= -\frac{1}{2mc^2} \langle sljm_j | (H_0^2 - 2H_0V + V^2) | sljm_j \rangle \\ &= -\frac{1}{2mc^2} (E_n^2 - 2E_n K Z \langle \frac{1}{r} \rangle + K^2 Z^2 \langle \frac{1}{r^2} \rangle) \end{aligned} \quad (1.79)$$

avec  $K = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$ . En utilisant les expressions de  $\langle \frac{1}{r} \rangle$  et de  $\langle \frac{1}{r^2} \rangle$  (voir Table 1.4), on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta E_R &= -\frac{1}{2mc^2} (E_n^2 - 2E_n \frac{KZ^2}{a_0 n^2} + \frac{K^2 Z^4}{a_0^2 n^3 (l + \frac{1}{2})}) \\ &= \frac{Z^2 \alpha^2}{n} (\frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n}) E_n \end{aligned} \quad (1.80)$$

Pour l'orbitale 1s, on trouve  $\Delta E_R(1s) = \frac{5}{4} Z^2 \alpha^2 E_1$ . Pour les orbitales 2s et 2p, on trouve  $\Delta E_R(2s) = \frac{13}{16} Z^2 \alpha^2 E_2$  et  $\Delta E_R(2p_{1/2}) = \Delta E_R(2p_{3/2}) = \frac{7}{48} Z^2 \alpha^2 E_2$ .

	$\Delta E_{SO}$	$\Delta E_R$	$\Delta E_D$	$\Sigma$	$\Sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1s <sub>1/2</sub>	0	$\frac{5}{4} Z^2 \alpha^2 E_1$	$-Z^2 \alpha^2 E_1$	$\frac{1}{4} Z^2 \alpha^2 E_1$	1,452
2s <sub>1/2</sub>	0	$\frac{13}{16} Z^2 \alpha^2 E_2$	$-\frac{1}{2} Z^2 \alpha^2 E_2$	$\frac{5}{16} Z^2 \alpha^2 E_2$	0,457
2p <sub>1/2</sub>	$\frac{1}{6} Z^2 \alpha^2 E_2$	$\frac{7}{48} Z^2 \alpha^2 E_2$	0	$\frac{5}{16} Z^2 \alpha^2 E_2$	0,457
2p <sub>3/2</sub>	$-\frac{1}{12} Z^2 \alpha^2 E_2$	$\frac{7}{48} Z^2 \alpha^2 E_2$	0	$\frac{1}{16} Z^2 \alpha^2 E_2$	0,091

TABLE 1.10 – Termes de structure fine pour l'atome d'hydrogène.

### 1.7.3 Perturbation de Darwin

$$\begin{aligned}
H_D &= \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta V \\
&= \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \times 4\pi ZK \delta(\vec{r}) \\
&= \frac{Ze^2\hbar^2}{8\epsilon_0m^2c^2} \delta(\vec{r})
\end{aligned} \tag{1.81}$$

À partir des expressions des fonctions d'onde hydrogénoïdes, on obtient à partir de la théorie des perturbations au premier ordre :

$$\begin{aligned}
\Delta H_D &= \frac{Ze^2\hbar^2}{8\epsilon_0m^2c^2} |\varphi_{nlm}(0)|^2 \\
&= \frac{Ze^2\hbar^2}{8\epsilon_0m^2c^2} \times \frac{Z^3}{\pi a_0^3 n^3} \delta_{l0} \delta_{m0} \\
&= -\frac{Z^2\alpha^2}{n} \times \left(\frac{-Z^2 R_\infty}{n^2}\right) \delta_{l0} \delta_{m0} \\
&= -\frac{Z^2\alpha^2}{n} \times E_n \delta_{l0} \delta_{m0}
\end{aligned} \tag{1.82}$$

Comme seules les orbitales  $s$  sont non nulles à l'origine ( $r=0$ ), la contribution de Darwin sera nulle pour les orbitales telles que  $l \neq 0$ .

Il est intéressant de noter que la prise en compte de ces trois termes de structure fine prévoit que les niveaux 2s<sub>1/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub> ont la même énergie. En fait ces deux niveaux ne sont pas exactement dégénérés, la différence d'énergie étant égale à 0,035283 cm<sup>-1</sup> (1057,77 ± 0,10 MHz)<sup>5</sup>.

**Exercice 1.1 :** Déterminer l'expression de la longueur d'onde d'émission  $\lambda_n$  (avec  $n \geq 4$ ) associée aux transitions pour la série de Paschen.

**Exercice 1.2 :** Vérifier que l'opérateur  $\vec{l} \cdot \vec{s}$  ne commute pas avec  $\vec{l}$  et  $\vec{s}$  mais qu'il commute par contre avec  $\vec{l}^2$ ,  $\vec{s}^2$  et  $\vec{j}$  ( $=\vec{l} + \vec{s}$ ).

5. Cette levée de dégénérescence a été mise en évidence en 1947 par Lamb et Retherford. On parle du Lamb shift. L'explication de ce phénomène nécessite la quantification du champ de rayonnement (seconde quantification).

	Hartree	eV	$\text{cm}^{-1}$	K	MHz
Hartree	1	27,2114	219474,63	315775	$6,57969 \times 10^9$
eV	0,0367493	1	8065,544	11604,519	$2,41799 \times 10^8$
$\text{cm}^{-1}$	$4,55634 \times 10^{-6}$	$1,23984 \times 10^{-4}$	1	1,43878	$2,99793 \times 10^4$
K	$3,16681 \times 10^{-6}$	$8,61733 \times 10^{-5}$	0,695035	1	$2,08366 \times 10^4$
MHz	$1,51983 \times 10^{-10}$	$4,13567 \times 10^{-9}$	$3,33563 \times 10^{-5}$	$4,79924 \times 10^{-5}$	1

TABLE 1.11 – Tableau de conversion des unités d'énergie souvent utilisées en physique atomique et moléculaire.

**Exercice 1.3** : Déterminer la différence d'énergie, en Hartree puis en eV, entre le niveau  $1s_{1/2}$  et les niveaux  $2p_{1/2}$  et  $2p_{3/2}$  pour l'ion  $\text{Li}^{2+}$ .



## Chapitre 2

# Structure électronique d'un atome polyélectronique

### 2.1 Hamiltonien du système

Considérons maintenant le cas d'un atome possédant  $n$  électrons tel que  $n \geq 2$ . En plus de l'interaction attractive entre les électrons et le noyau atomique, les interactions répulsives entre électrons doivent maintenant être prises en compte. L'hamiltonien non relativiste peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^n \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\ &= H_0 + H_e \end{aligned} \quad (2.1)$$

avec,

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) \quad (2.2)$$

et,

$$H_e = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.3)$$

Du fait des  $\frac{n(n-1)}{2}$  termes d'interaction entre les électrons, l'hamiltonien n'est plus séparable, c'est-à-dire qu'il ne peut plus se mettre sous la forme  $H = \sum_{i=1}^n H_i$ . Il est important de noter qu'il n'existe pas de solutions mathématiques exactes à ce problème. Nous allons donc devoir utiliser différentes approximations plus ou moins brutales pour traiter ce problème.

### 2.2 Propriétés de symétrie de la fonction d'onde par rapport à la permutation des électrons

On considère l'opérateur d'échange  $P_{ij}$  qui permute les électrons  $i$  et  $j$ . Comme les électrons sont des fermions, la fonction d'onde multi-électronique, fonction propre de l'hamiltonien  $H = H_0 + H_e$ ,

doit être antisymétrique par rapport à cette permutation. Ainsi, on a :

$$P_{ij}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) \quad \forall i, j \quad (2.4)$$

Pour satisfaire à cette condition d'antisymétrie, la fonction d'onde peut se mettre sous la forme d'un déterminant de rang  $n$ , appelé déterminant de Slater :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\gamma_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_{\gamma_1}(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_{\gamma_1}(\vec{r}_n, \sigma_n) \\ \varphi_{\gamma_2}(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_{\gamma_2}(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_{\gamma_2}(\vec{r}_n, \sigma_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{\gamma_n}(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_{\gamma_n}(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_{\gamma_n}(\vec{r}_n, \sigma_n) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

Si deux lignes du déterminant sont identiques (deux électrons caractérisés par le même jeu de nombre quantiques), la fonction d'onde totale est alors identiquement nulle. Ainsi 2 électrons ne peuvent pas avoir le même jeu de nombres quantiques, ce qui est connu sous le nom de règle de Pauli ou **principe d'exclusion de Pauli**. Le facteur  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  est un facteur de normalisation qui permet d'obtenir  $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n)|^2 = 1$  à condition de prendre des spin-orbitales mono-électroniques normalisées.

Comme nous le verrons rapidement, la nature fermionique des électrons aura des conséquences importantes sur la structure électronique des atomes.

## 2.3 Modèle des électrons indépendants

Pour initier cette étude, nous allons tout d'abord faire une approximation brutale en négligeant totalement l'interaction entre électrons. Dans ce cas, il est évident que nous retrouvons une structure séparable pour l'hamiltonien. Le problème se résume alors à considérer  $n$  électrons, indépendants les uns des autres, en interaction avec un noyau de charge  $Ze$ . Pour cet hamiltonien d'ordre zéro, noté  $H_0$  (voir équation (2.2)), la solution pour l'équation de Schrödinger indépendante du temps est triviale. La fonction d'onde totale du système s'exprimera comme un produit antisymétrisé des spin-orbitales mono-électroniques hydrogénoïdes du type :

$$\varphi(\vec{r}, \sigma) = R_{nl}(r) \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma) = \phi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma)$$

qui peuvent s'écrire en notation de Dirac  $|nlm_l m_s\rangle$  où le nombre quantique  $s$  n'est pas indiqué car toujours égal à  $1/2$ .

### 2.3.1 Configuration électronique et fonction d'onde antisymétrisée

À ce stade du raisonnement, l'atome est décrit par une configuration électronique où l'on spécifie le nombre d'électrons, noté  $\alpha$ , dans les différentes orbitales ( $nl$ ). Une configuration générale s'écrit  $1s^{\alpha_1} 2s^{\alpha_2} 2p^{\alpha_3} \dots$  avec  $n = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \dots$

L'énergie, dans le modèle des électrons indépendants, sera simplement donnée par :

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^n \epsilon_i \\ &= -\mathcal{R}_\mu \sum_{i=1}^n \frac{Z^2}{n_i^2} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Pour tenir compte du principe d'antisymétrie de la fonction d'onde totale du système de  $n$  électrons, nous avons vu que cette fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater. Analysons les conséquences du principe d'antisymétrie de la fonction d'onde totale sur le nombre d'électrons pouvant occuper une même orbitale  $nl$ . Dans ce cas, les valeurs des nombres quantiques  $l$  et  $s$  ( $=1/2$ ) sont fixées. La projection  $m_l$  peut prendre  $2l + 1$  valeurs entières comprises entre  $-l$  et  $+l$  alors que  $m_s = \pm 1/2$ . Ainsi le nombre d'occupation maximal pour une orbitale  $nl$  sera  $2 \times (2l + 1) = 4l + 2$ . Associé à la configuration  $(nl)^{4l+2}$ , un seul déterminant de Slater existe, c'est-à-dire un seul état quantique. On dit que cette configuration correspond à une sous-couche complète qui est une fois dégénérée.

Comme illustration, considérons la sous-couche complète  $(ns)^2$  et écrivons le déterminant de Slater associé :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{\gamma_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_{\gamma_1}(\vec{r}_2, \sigma_2) \\ \varphi_{\gamma_2}(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_{\gamma_2}(\vec{r}_2, \sigma_2) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Comme  $l=0$ , on aura une seule valeur pour la projection  $m_l=0$ . Les deux jeux de nombres quantiques  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  ne diffèrent donc que par la valeur de la projection du spin  $m_s$ . On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{n00}(\vec{r}_1) \phi_{n00}(\vec{r}_2) \begin{vmatrix} \beta(1) & \beta(2) \\ \alpha(1) & \alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\phi_{n00}(\vec{r}_1) \phi_{n00}(\vec{r}_2)}_{\text{Symétrique}} \times \underbrace{(\beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2))}_{\text{Antisymétrique}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} R_{n0}(r_1) \mathcal{Y}_{00}(\theta_1, \varphi_1) R_{n0}(r_2) \mathcal{Y}_{00}(\theta_2, \varphi_2) \\ &\times [\beta(1)\alpha(2) - \alpha(1)\beta(2)] \end{aligned} \quad (2.8)$$

Dans le cas particulier d'un système à deux électrons, la fonction d'onde bi-électronique s'écrit sous la forme d'un produit d'une fonction symétrique des coordonnées d'espace par une fonction antisymétrique des coordonnées de spin. En notation compactée, on la notera  $(m_1^{m_{s1}}, m_2^{m_{s2}}) = (0^+, 0^-)$ . Dans cette notation le premier jeu de nombres quantiques correspondra à la première ligne du déterminant de Slater et le deuxième jeu de nombres quantiques à la seconde ligne. Cette notation se généralise à un système de  $n$  électrons. Par exemple, pour la sous-couche complète  $np^6$ , le déterminant de Slater s'écrirait, en notation compacte,  $(-1^+, -1^-, 0^+, 0^-, 1^+, 1^-)$ .

Comme les électrons sont considérés comme indépendants, l'ordre des orbitales est simplement lié au nombre quantique principal  $n$ . Pour un atome à 2 électrons,  $1s^2$  sera la configuration électronique fondamentale (la plus basse en énergie). Pour les atomes possédant un plus grand nombre d'électrons, on remplira d'abord les couches de plus basse énergie, c'est-à-dire  $n=1$ , puis  $n=2$ , .... Pour l'atome de Lithium ( $Z=3$ ), les configurations  $1s^2 2s$  et  $1s^2 2p$  sont, dans cette approximation simpliste, dégénérées, c'est-à-dire de même énergie. Nous verrons plus tard que la prise en compte de l'interaction entre électrons modifiera la situation.

Avant de justifier la dépendance de l'énergie des orbitales  $nl$  vis-à-vis du nombre quantique orbital  $l$ , nous pouvons énoncer une règle empirique, basée sur des observations expérimentales, appelée **règle de Madelung-Klechkowski**. Cette règle, permettant de procéder au remplissage des sous-couches pour des atomes poly-électroniques, peut s'énoncer de la façon suivante :

Dans un système poly-électronique, le remplissage des sous-couches s'effectue suivant les valeurs croissantes de  $n+l$ . Pour une même valeur de  $n+l$ , le remplissage s'effectue alors par valeurs croissantes de  $n$ .

Cette règle est schématisée en figure 2.1 pour les orbitales atomiques  $1s$  à  $7s$ .

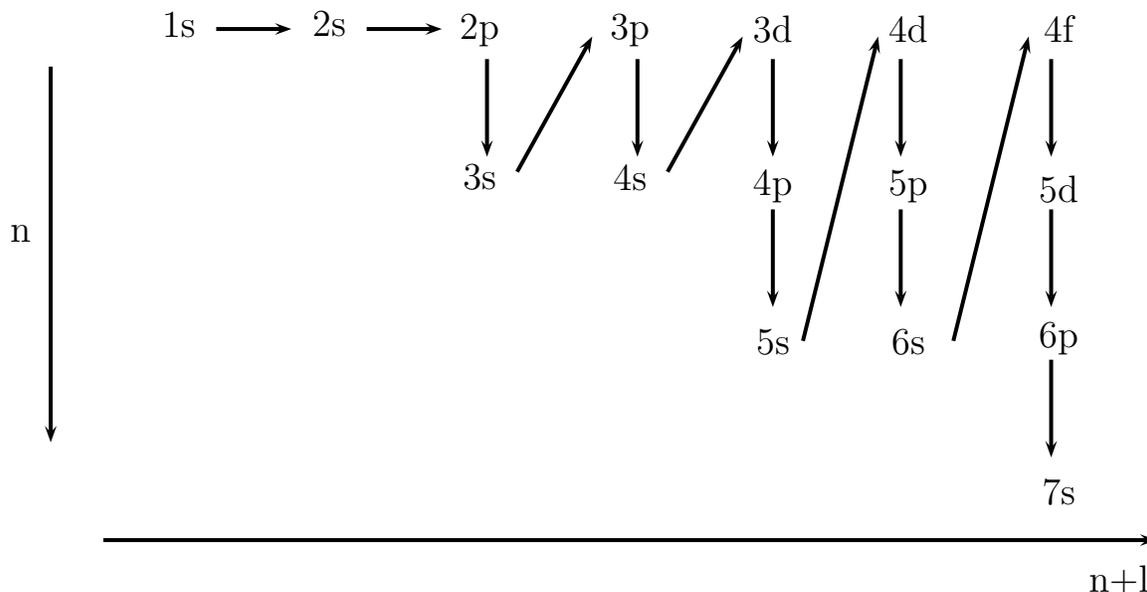


FIGURE 2.1 – Règle empirique dite de Klechkowski ou de Madelung.

Par exemple, pour l'atome de carbone ( $Z=6$ ), la configuration électronique fondamentale sera  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Pour l'atome de potassium ( $Z=19$ ), la configuration électronique fondamentale sera  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$ .

La règle de remplissage des orbitales atomiques structure le tableau de Mendeleïev. Il apparaît clairement que certaines colonnes de cette table ont des structures électroniques identiques et sont associés à des familles d'atomes qui auront des propriétés physico-chimiques communes.

Pour illustrer ce propos, regardons les configurations électroniques fondamentales des atomes de gaz rare He, Ne, Ar, Kr et Xe (dernière colonne du tableau périodique). Ces configurations électroniques sont reportées dans la Table 2.1. On remarque que ces atomes sont caractérisés par des sous-couches  $s$  et  $p$  complètes, avec respectivement deux et six électrons sur leur couche électronique externe, ce qui leur confère une grande stabilité et une faible réactivité (gaz inerte) car d'un point de vue chimique, ces atomes n'auront pas la capacité à "donner" ou "capturer" un ou plusieurs électrons pour construire une liaison chimique.

Dans sa configuration électronique fondamentale, un atome alcalin<sup>1</sup> (lithium, sodium, potassium, ...) est composé de sous-couches complètes et d'un seul électron célibataire (électron de valence) sur une sous-couche  $ns$ . Par exemple les configurations des atomes de lithium (Li) et de sodium (Na) sont  $1s^2 2s$  et  $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ , respectivement. Ces atomes seront très réactifs et prompts à "céder" un électron pour faire une liaison chimique.

1. Les alcalins correspondent à la première colonne du tableau périodique de Mendeleïev.

Dans sa configuration électronique fondamentale, un atome alcalino-terreux<sup>2</sup> (béryllium, magnésium, calcium, ...) est composé de sous-couches complètes et d'une dernière sous-couche également complète  $(ns)^2$  ( $n$  entre 2 et 7). Ils correspondent à la seconde colonne du tableau périodique de Mendeleïev.

Dans sa configuration électronique fondamentale, un atome halogène<sup>3</sup> sera caractérisé par la configuration électronique [gaz rare] $ns^2np^5$ . Ces atomes seront très réactifs et prompts à "capturer" un électron.

Ce lien entre structure électronique et propriétés physiques apparaît clairement quand on trace la valeur du potentiel d'ionisation en fonction de  $Z$ , comme représenté en figure 2.2. Les grandes énergies d'ionisation (pics principaux) correspondent aux atomes de gaz rare, ce qui reflète une grande stabilité de l'édifice électronique. Par contre les énergies d'ionisation les plus faibles sont obtenues pour les alcalins reflétant la plus faible liaison de l'électron célibataire.

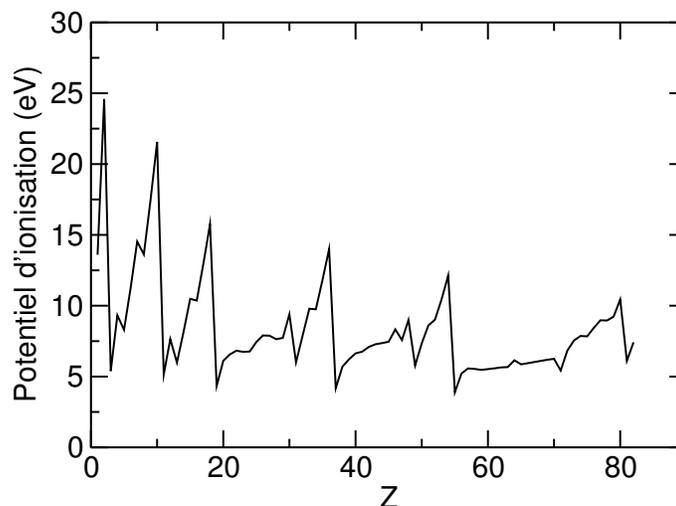


FIGURE 2.2 – Potentiel d'ionisation en fonction du numéro atomique  $Z$ .

La règle empirique de Madelung est toujours vérifiée pour  $Z \leq 18$ . Pour les atomes plus lourds, il existe certaines anomalies liées à la proximité en énergie des orbitales  $4s$  et  $3d$  mais également, pour les atomes encore plus lourds, des orbitales  $5s$  et  $4d$ . Un exemple d'écart à la règle de Madelung est l'atome de chrome caractérisé par sa configuration fondamentale  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s$ . Il est à noter que, pour certains atomes, certaines orbitales sont si proches en énergie qu'il devient difficile de caractériser la structure électronique de cet atome par une configuration unique, on parle d'interaction de configuration car l'état fondamental est en fait une combinaison de plusieurs configurations.

Il est à noter l'existence d'une seconde règle empirique, appelée **règle quasi hydrogénéoïde**, qui sera mieux adaptée pour les atomes fortement ionisés. En effet, dans ce cas, le système tend vers un système hydrogénéoïde, l'effet de l'interaction entre électrons devenant de plus en plus négligeable devant l'interaction entre les électrons et le noyau. L'énergie des orbitales sera alors croissante en fonction du nombre quantique principal  $n$  et, pour une même valeur de  $n$ , l'énergie sera alors croissante en fonction du nombre quantique orbital  $l$  (voir figure 2.3).

2. Les alcalino-terreux correspondent à la seconde colonne du tableau périodique de Mendeleïev.

3. Les halogènes correspondent à l'avant-dernière colonne du tableau périodique.

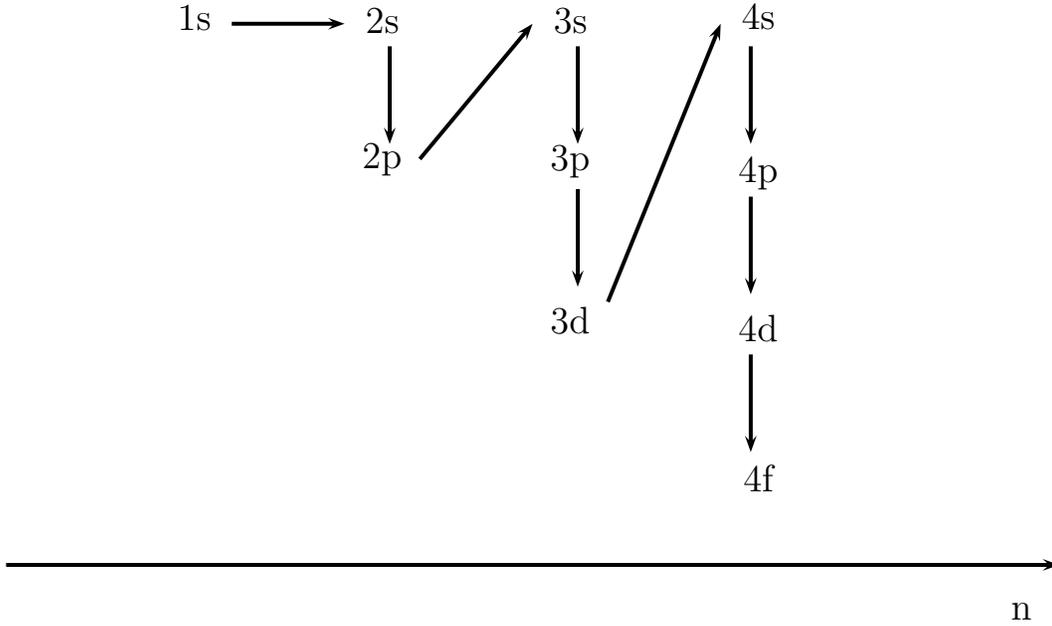


FIGURE 2.3 – Règle quasi hydrogéoïde.

Atome	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$Z$	2	10	18	36	54
Conf.	$1s^2$	$[\text{He}] 2s^2 2p^6$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^6$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$

TABLE 2.1 – Configurations électroniques fondamentales pour 5 atomes de gaz rare.

### Électrons équivalents et non équivalents

Des électrons seront dits équivalents quand ils seront caractérisés par les mêmes valeurs des nombres quantiques  $n$  et  $l$ , c'est-à-dire quand des électrons se trouveront dans la même sous-couche. Par exemple, la configuration  $(2p)^3$  correspond à 3 électrons équivalents. Les déterminants de Slater seront tels que  $(m_1^{m_{s_1}}, m_2^{m_{s_2}}, m_3^{m_{s_3}}) = -(m_2^{m_{s_2}}, m_1^{m_{s_1}}, m_3^{m_{s_3}})$  (changement de signe par permutation de 2 lignes dans le déterminant). Ces deux déterminants de Slater correspondent à la même fonction d'onde. Pour des électrons équivalents, si deux mêmes jeux de nombres quantiques apparaissent dans la forme compacte, le déterminant de Slater sera identiquement nulle. Par exemple, on aura  $(0^+, 1^+, 0^+) = 0$ .

Dans le cas contraire, les électrons seront dits non équivalents comme par exemple pour la configuration  $2p3d$ . Notons que, dans le cas d'électrons non équivalents, on a  $(m_1^{m_{s_1}}, m_2^{m_{s_2}}) \neq (m_2^{m_{s_2}}, m_1^{m_{s_1}})$  car les deux valeurs du nombre quantique principal sont différentes. Prenons l'exemple des déterminants  $(0^+, 0^-)$  et  $(0^-, 0^+)$ . Le premier correspond à la fonction d'onde bi-électronique suivante :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{210}(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_{210}(\vec{r}_2)\alpha(2) \\ \phi_{320}(\vec{r}_1)\beta(1) & \phi_{320}(\vec{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

alors que le second correspond à une fonction d'onde différente donnée par :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{210}(\vec{r}_1)\beta(1) & \phi_{210}(\vec{r}_2)\beta(2) \\ \phi_{320}(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_{320}(\vec{r}_2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Dans le cas où les deux électrons sont non équivalents, le déterminant de Slater ( $0^+, 0^+$ ) est possible et correspond, dans le cas de configuration  $2p3d$ , à la fonction d'onde bi-électronique suivante :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_{210}(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_{210}(\vec{r}_2)\alpha(2) \\ \phi_{320}(\vec{r}_1)\alpha(1) & \phi_{320}(\vec{r}_2)\alpha(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\alpha(1)\alpha(2)}_{\text{Symétrique}} \times \underbrace{(\phi_{210}(\vec{r}_1)\phi_{320}(\vec{r}_2) - \phi_{210}(\vec{r}_2)\phi_{320}(\vec{r}_1))}_{\text{Antisymétrique}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

### Dégénérescence d'une configuration électronique

Pour une configuration à  $x$  électrons équivalents  $(nl)^x$  (avec  $1 \leq x \leq 4l + 2$ ), on peut se poser la question du nombre d'états quantiques, noté  $\mathcal{N}(x, l)$ , associés à cette configuration (ou de façon équivalente du nombre de déterminants de Slater associés). Pour dénombrer les états quantiques, il suffit de déterminer le nombre de façons différentes d'obtenir  $x$  couples  $(m_l, m_s)$  différents parmi les  $(4l + 2)$  couples possibles. Ce dénombrement nous permet d'écrire :

$$\mathcal{N}(x, l) = \binom{4l + 2}{x} = \frac{(4l + 2)!}{(4l + 2 - x)! x!} \quad (2.12)$$

Ce nombre correspond à la dégénérescence de la configuration, que l'on notera  $g$  par la suite. De cette dernière relation, on retrouve bien qu'un seul état quantique est associé à une sous-couche complète car  $\mathcal{N}(4l + 2, l) = \binom{4l + 2}{4l + 2} = 1$ .

### Configuration électronique complémentaire

On remarque également que  $\mathcal{N}(x, l) = \mathcal{N}(4l + 2 - x, l)$ . Ceci indique que le nombre de déterminants de Slater sera identique pour les configurations électroniques  $(nl)^x$  et  $(nl)^{4l+2-x}$ . On parlera de configurations complémentaires.

Par exemple, pour la sous-couche  $np$ , les configurations  $np$  et  $np^5$  sont caractérisées par le même nombre d'états quantiques égal à 6. Idem pour  $np^2$  et  $np^4$  pour lesquelles le nombre d'états est alors égal à 15. Pour s'en convaincre, écrivons les 15 déterminants de Slater, sous forme compacte, pour la configuration  $np^2$ . On trouve en notation compactée :

$$\begin{aligned} &(1^+, 0^+), (1^+, -1^+), (-1^+, 0^+) \\ &(1^-, 0^-), (1^-, -1^-), (-1^-, 0^-) \\ &(1^+, 1^-), (0^+, 0^-), (-1^+, -1^-) \\ &(1^+, 0^-), (1^-, 0^+), (1^+, -1^-), (1^-, -1^+), (-1^+, 0^-), (-1^-, 0^+) \end{aligned}$$

Pour la configuration complémentaire  $np^4$ , on trouve également 15 déterminants de Slater qui s'écrivent :

$$(-1^-, -1^+, 0^+, 1^+), (0^-, -1^+, 0^+, 1^+), (-1^-, -1^+, 0^+, 1^+)$$

$$\begin{aligned}
&(-1^+, -1^-, 0^-, 1^-), (0^+, -1^-, 0^-, 1^-), (-1^+, -1^-, 0^-, 1^-) \\
&(0^+, 0^-, -1^+, -1^-), (0^+, 0^-, 1^+, 1^-), (-1^+, -1^-, 1^+, 1^-) \\
&(-1^+, -1^-, 0^+, 1^-), (-1^+, -1^-, 0^-, 1^+) \\
&(0^+, 0^-, -1^+, 1^-), (0^+, 0^-, -1^-, 1^+) \\
&(1^+, 1^-, -1^+, 0^-), (1^+, 1^-, -1^-, 0^+)
\end{aligned}$$

### Parité d'une configuration électronique

Considérons une configuration plus complexe  $n_1 l_1^{x_1} n_2 l_2^{x_2} n_3 l_3^{x_3}$  impliquant plusieurs orbitales atomiques peuplées. Pour cette configuration, on a  $x_i$  électrons sur l'orbitale atomique  $n_i l_i$  ( $i = 1$  à 3 dans ce cas). La dégénérescence, notée  $g$ , associée à cette configuration sera donnée par :

$$g = \binom{4l_1 + 2}{x_1} \times \binom{4l_2 + 2}{x_2} \times \binom{4l_3 + 2}{x_3} \quad (2.13)$$

Pour une telle configuration électronique, chacun des déterminants de Slater se décomposera comme une somme de  $n!$  fonctions angulaires  $f_k(\{\theta\}, \{\varphi\})$ . La notation  $\{\theta\}$  (respectivement  $\{\varphi\}$ ) correspond à l'ensemble des  $n$  angles  $\theta_i$  (respectivement à l'ensemble des  $n$  angles  $\varphi_i$ ). Chacune de ces fonctions  $f_k(\{\theta\}, \{\varphi\})$  s'écrira comme un produit de  $x_1$  harmoniques sphériques  $\mathcal{Y}_{l_1 m}(\theta, \varphi)$  par  $x_2$  harmoniques sphériques  $\mathcal{Y}_{l_2 m}(\theta, \varphi)$  par  $x_3$  harmoniques sphériques  $\mathcal{Y}_{l_3 m}(\theta, \varphi)$ . Les fonctions angulaires  $f_k(\{\theta\}, \{\varphi\})$  pourront donc se mettre sous la forme :

$$f_k(\{\theta\}, \{\varphi\}) = \prod_{i=1}^{x_1} \mathcal{Y}_{l_1 m_i} \times \prod_{i=1}^{x_2} \mathcal{Y}_{l_2 m_i} \times \prod_{i=1}^{x_3} \mathcal{Y}_{l_3 m_i} \quad (2.14)$$

Nous pouvons nous poser la question de la parité d'un tel état quantique. Il suffit pour cela de regarder l'action de l'opérateur parité sur ces fonctions  $f_k(\{\theta\}, \{\varphi\})$ . Comme la parité d'une harmonique sphérique  $\mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi)$  est liée à la valeur de  $(-1)^l$ , il est évident que l'action de  $\mathcal{P}$  se résume par :

$$\mathcal{P} f_k(\{\theta\}, \{\varphi\}) = (-1)^{x_1 l_1 + x_2 l_2 + x_3 l_3} f_k(\{\theta\}, \{\varphi\}) \quad \forall k \quad (2.15)$$

La parité de la fonction d'onde sera ainsi indépendante des nombres quantiques  $n$  et  $m$  et ne dépendra que de la configuration électronique ( $x_i$  et  $l_i$ ). Tous les déterminants de Slater et donc tous les états quantiques associés à une configuration donnée auront la même parité. Si  $x_1 l_1 + x_2 l_2 + x_3 l_3$  est pair (respectivement impair), la fonction d'onde sera paire (respectivement impaire).

Il est à noter qu'une sous-couche complète ( $x_i = 4l_i + 2$ ) n'interviendra pas dans le calcul de la dégénérescence (car  $\binom{4l_i + 2}{4l_i + 2} = 1$ ) et n'interviendra également pas dans les propriétés de parité car une sous-couche complète est automatiquement paire comme  $4l_i + 2$  est pair. Comme illustration, considérons l'atome d'azote ( $Z=7$ ) dont la configuration fondamentale est  $1s^2 2s^2 2p^3$ . La dégénérescence de cette configuration sera  $g = \binom{6}{3} = 20$ . Dans la table 2.2, les vingt états déterminantaux sont listés pour cette configuration électronique.

La parité sera égale à  $(-1)^{3 \times 1} = -1$ , les fonctions d'onde des états quantiques associées à cette configuration seront donc toutes impaires.

$m_1$	$m_2$	$m_3$	$m_{s1}$	$m_{s2}$	$m_{s3}$	Déterminant de Slater
1	1	0	1/2	-1/2	1/2	$(1^+1^-0^+)$
1	1	0	1/2	-1/2	-1/2	$(1^+1^-0^-)$
1	1	-1	1/2	-1/2	1/2	$(1^+1^- - 1^+)$
1	1	-1	1/2	-1/2	-1/2	$(1^+1^- - 1^-)$
0	0	1	1/2	-1/2	1/2	$(0^+0^-1^+)$
0	0	1	1/2	-1/2	-1/2	$(0^+0^-1^-)$
0	0	-1	1/2	-1/2	+1/2	$(0^+0^- - 1^+)$
0	0	-1	1/2	-1/2	-1/2	$(0^+0^- - 1^-)$
-1	-1	0	1/2	-1/2	1/2	$(-1^+ - 1^-0^+)$
-1	-1	0	1/2	-1/2	-1/2	$(-1^+ - 1^-0^-)$
-1	-1	1	1/2	-1/2	+1/2	$(-1^+ - 1^-1^+)$
-1	-1	1	1/2	-1/2	-1/2	$(-1^+ - 1^-1^-)$
1	0	-1	1/2	1/2	1/2	$(1^+0^+ - 1^+)$
1	0	-1	-1/2	-1/2	-1/2	$(1^-0^- - 1^-)$
1	0	-1	1/2	1/2	-1/2	$(1^+0^+ - 1^-)$
1	0	-1	1/2	-1/2	1/2	$(1^+0^- - 1^+)$
1	0	-1	-1/2	1/2	1/2	$(1^-0^+ - 1^+)$
1	0	-1	-1/2	-1/2	+1/2	$(1^-0^- - 1^+)$
1	0	-1	-1/2	1/2	-1/2	$(1^-0^+ - 1^-)$
1	0	-1	1/2	-1/2	-1/2	$(1^+0^- - 1^-)$

TABLE 2.2 – Liste des 20 déterminants de Slater pour la configuration  $p^3$ .

## 2.4 Règles de commutation

Comme il a été dit précédemment, les configurations sont issues de l'approximation du modèle des électrons indépendants. Nous allons maintenant chercher à tenir compte de l'interaction électrostatique répulsive entre électrons. Ce problème à  $N$  corps est complexe. Regardons tout d'abord si les propriétés de symétrie du système atomique ne peuvent pas nous faciliter la résolution du problème.

L'hamiltonien ne dépend pas des opérateurs de spin. Ainsi  $H$  ( $=H_0+H_e$ ) commute avec les opérateurs de spin  $\vec{s}_i$  de chaque électron, c'est-à-dire que  $[H, \vec{s}_i] = 0, \forall i$ . On définit l'opérateur de spin total  $\vec{S}$  comme :

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i \quad (2.16)$$

À partir de cette définition et des règles de commutation de  $H$  avec les opérateurs de spin individuels, on en déduit que  $[H, \vec{S}] = 0$ . De cette dernière relation on trouve que  $[H, \vec{S}^2] = [H, S_z] = 0$ .

On peut également définir le moment cinétique orbital total  $\vec{L}$  comme l'addition vectorielle des moments cinétiques orbitaux de chaque électron :

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \quad (2.17)$$

Comme l'énergie potentielle d'interaction ne dépend que des distances (électrons-noyau et électron-électron), le système physique est invariant par rotation autour de n'importe quel axe. Ainsi l'hamiltonien commute avec  $\vec{L}$ . On en déduit  $[H, \vec{L}^2] = 0$  et  $[H, L_z] = 0$ , ceci traduisant que le système est isolé.

Le moment cinétique total du système, noté  $\vec{J}$  est défini comme :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.18)$$

À partir des règles de commutation obtenues précédemment, il est évident que  $[H, \vec{J}] = 0$  et donc  $[H, \vec{J}^2] = 0$  et  $[H, J_z] = 0$ .

## 2.5 Termes LS

Les propriétés de commutation établies précédemment nous permettent de dire que  $H$  commute avec  $\vec{L}^2, L_z, \vec{S}^2$  et  $S_z$ . Ainsi les états propres du système seront notés  $|LM_LSM_S\rangle$ . Comme  $H$  commute avec les opérateurs vectoriels  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$ , on peut dès à présent affirmer que l'énergie ne dépendra pas des projections  $M_S$  et  $M_L$ . La matrice, exprimée dans la base  $|LM_LSM_S\rangle$ , associée à l'hamiltonien  $H_0 + H_e$ , sera diagonale par rapport à  $M_L$  et  $M_S$  mais également diagonale par rapport à  $L$  et  $S$ , ce qui peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \langle LM_LSM_S | H_0 + H_e | L'M'_L S'M'_S \rangle &= E(\gamma, LS) \times \delta_{LL'} \times \delta_{SS'} \\ &\times \delta_{M_L M'_L} \times \delta_{M_S M'_S} \end{aligned} \quad (2.19)$$

avec  $M_S = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$  et  $M_L = -L, -L + 1, \dots, L - 1, L$ . La notation  $\gamma$  réfère à la configuration électronique dont est issu le couple  $(L, S)$  et nous montrerons plus tard que l'énergie

propre associée à un tel état quantique dépendra de la configuration électronique. Ainsi, par la suite, l'état propre sera noté  $|\gamma, LM_L SM_S\rangle$ .

Pour une configuration électronique, la connaissance d'un couple  $(L, S)$  définira un **terme LS** (ou **terme Russell-Saunders**) qui sera donc  $(2L + 1) \times (2S + 1)$  dégénéré. La notation spectroscopique pour ce terme LS sera  $^{2S+1}L$ . Ainsi, la prise en compte de l'interaction entre électrons lève partiellement la dégénérescence : d'une configuration électronique, on passe aux termes  $LS$ .

$2S + 1$  est appelée la multiplicité de spin. Quand  $2S + 1 = 1, 2, 3, 4, \dots$  on parlera de termes singulet, doublet, triplet, quartet, ...

En s'appuyant sur les règles de couplage de moment cinétique, nous pouvons très facilement établir quelques règles simples. Quand la configuration électronique sera composée d'un nombre pair d'électrons, les valeurs de  $S$  seront entières. Par contre, quand le nombre d'électrons sera impair, les valeurs de  $S$  seront demi-entières. Les valeurs de  $L$  seront bien évidemment toujours entières car elles résulteront d'un couplage de moments cinétiques orbitaux  $l_i$  prenant des valeurs entières.

Notons que la symétrie du problème ne nous renseigne pas sur la dépendance éventuelle des énergies par rapport aux valeurs de  $L$  et  $S$ . Il est important d'insister sur le fait que la configuration électronique dont est issu le terme LS doit être précisée car on pourra obtenir des mêmes valeurs pour le couple  $(L, S)$  alors que les énergies de ces termes seront dans le cas général différentes. La prise en compte de la symétrie du problème met en évidence que la recherche des états propres du système atomique passe par **l'énumération des termes LS pour une configuration donnée**. Nous avons donc à résoudre un problème de couplage de moments cinétiques, contraint par le principe d'antisymétrisation de la fonction d'onde multi-électronique. Nous allons maintenant regarder différentes situations physiques pouvant apparaître pour des atomes complexes.

### 2.5.1 Termes LS pour une sous-couche complète

Pour une sous-couche complète  $nl^{4l+2}$  ( $ns^2, np^6, nd^{10}, nf^{14}, \dots$ ), le problème à résoudre est trivial et fait directement apparaître l'importance du principe d'antisymétrisation de la fonction d'onde. Le terme LS sera automatiquement caractérisé par  $S = 0$  et  $L = 0$ . En effet pour satisfaire au principe de Pauli, les électrons ne peuvent pas être caractérisés par le même jeu de nombres quantiques. Dans cette configuration, toutes les valeurs possibles de la projection  $m_l$  seront prises, c'est-à-dire comprises entre  $-l$  et  $+l$  par valeurs entières. Pour chaque valeur de  $m_l$ , il y aura deux valeurs possibles de la projection  $m_s$ , à savoir  $\pm 1/2$ . Ainsi, les projections  $M$  du moment cinétique orbital total  $L$  et du spin total  $S$  seront automatiquement nulles, ce qui implique que  $L=S=0$  (voir Table 2.3). La notation spectroscopique pour ce terme Russell-Saunders sera donc  $^1S$ , appelé "singulet S". Sa dégénérescence sera égale à 1. L'état déterminantal associé pourra s'écrire :

$$(-l^+, -l^-, (-l+1)^+, (-l+1)^-, \dots, (l-1)^+, (l-1)^-, l^+, l^-) \quad (2.20)$$

### 2.5.2 Termes LS pour deux électrons non équivalents $(nl)(n'l')$

Nous avons vu que la dégénérescence d'une telle configuration est égale à  $g = (4l + 2) \times (4l' + 2)$ . Comme les électrons ne sont pas équivalents (car ils appartiennent à deux sous-couches différentes et n'ont pas le même nombre quantique principal  $n$ ), nous pouvons appliquer simplement la règle

$m_s$	1/2	-1/2	1/2	-1/2	...	1/2	-1/2	1/2	-1/2	$M_S=0$
$m_l$	$-l$	$-l$	$-l+1$	$-l+1$	...	$l-1$	$l-1$	$+l$	$+l$	$M_L=0$

TABLE 2.3 – Valeurs de  $m_l$  et  $m_s$  pour les  $4l+2$  électrons d'une sous-couche complète  $nl^{4l+2}$ .

Termes $LS$	$^1P$	$^1D$	$^1F$	$^3P$	$^3D$	$^3F$	Somme des dégénérescences
dégénérescence	3	5	7	9	15	21	60

TABLE 2.4 – Termes  $LS$  et dégénérescences pour la configuration électronique  $2p3d$ .

d'addition des moments cinétiques car le principe de Pauli sera toujours respecté  $[(n, l) \neq (n', l')]$ . Ainsi  $L = |l - l'|, |l - l'| + 1, \dots, l + l' - 1, l + l'$  et  $S = |1/2 - 1/2|, 1/2 + 1/2$ .  $L$  prend donc  $l + l' + 1 - |l - l'|$  valeurs. Par contre  $S$  ne prend toujours que 2 valeurs, à savoir  $S=0$  (Singulet) et 1 (Triplet). Le nombre de termes  $LS$  associés à la configuration  $(nl)(n'l')$  sera donc égal à  $2 \times (l + l' + 1 - |l - l'|)$ .

Prenons l'exemple d'une configuration  $2p3d$ . La dégénérescence de cette configuration est égale à  $6 \times 10 = 60$ . Les termes  $LS$  associés seront  $^1P, ^1D, ^1F, ^3P, ^3D$  et  $^3F$ . Nous pouvons vérifier que la somme des dégénérescences associées à chacun des termes est bien égale à 60 (voir Table 2.4).

### 2.5.3 Termes LS pour deux électrons équivalents $(nl)^2$

Considérons maintenant deux électrons équivalents, c'est-à-dire avec la même valeur des nombres quantiques  $n$  et  $l$ . Il est évident que, dans ce cas, le principe de Pauli va devoir être pris en compte. Pour s'en convaincre, nous voyons par exemple que l'état déterminantal  $(l^+, l^+)$  n'est pas acceptable pour la configuration alors qu'il est possible pour une configuration du type  $(nl)(n'l)$ . Cette contrainte supplémentaire imposera une diminution du nombre d'états quantiques possibles. Comparons la dégénérescence des configurations  $np^2$  et  $npn'p$ . Les dégénérescences sont égales à 15 et 36, respectivement. Pour la configuration à deux électrons équivalents  $np^2$ , nous avons déjà énuméré les 15 déterminants de Slater (voir section 2.3). Pour déterminer les termes  $LS$  de la configuration  $np^2$ , utilisons la méthode dite du "tableau". Dans un tableau à double entrée, nous avons reporté le nombre de déterminants de Slater pour chaque couple  $(M_L, M_S)$ . Ceci est reporté en figure 2.4 (a).

On remarque que la valeur maximale pour  $M_S$  est maintenant égale à 1. Pour cette valeur maximale de  $M_S$ , la valeur maximale de  $M_L$  est égale à 1. Ainsi, ce couple  $(M_L, M_S)$  provient d'un terme tel que  $S = 1$  et  $L = 1$ , c'est-à-dire  $^3P$ . Ce terme va générer des états quantiques  $(M_L, M_S)$  tels que  $-1 \leq M_L \leq +1$  et  $-1 \leq M_S \leq +1$ . Enlevons ces 9 états déterminantaux de notre tableau et nous obtenons un nouveau tableau reporté en figure 2.4 (b). Nous pouvons suivre de nouveau le même raisonnement.

On remarque que la valeur maximale pour  $M_S$  est maintenant égale à 0. Pour cette valeur maximale de  $M_S$ , la valeur maximale de  $M_L$  est égale à 2. Ainsi, ce couple  $(M_L, M_S)$  provient d'un terme tel que  $S = 0$  et  $L = 2$ , c'est-à-dire  $^1D$ . Ce terme va générer des états quantiques  $(M_L, M_S)$  tels que  $-2 \leq M_L \leq +2$  et  $M_S = 0$ . Enlevons ces 5 états déterminantaux de notre tableau et nous obtenons

un nouveau tableau reporté en figure 2.4 (c). Il ne reste plus qu'un seul état quantique issu d'un terme  ${}^1S$ . Ainsi, les termes  $LS$  associés à la configuration électronique à 2 électrons  $p$  équivalents sont  ${}^3P$ ,  ${}^1D$  et  ${}^1S$ .

Notons qu'un état quantique  $|LM_LSM_S\rangle$  peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater. Pour la configuration  $p^2$ , analysons tout d'abord l'état quantique  $|2200\rangle$  associé au terme  ${}^1D$ . Cet état quantique correspond à la valeur maximale pour  $M_L$ . Cet état quantique est directement égal à  $(1^+1^-)$ . Faisons agir l'opérateur  $L^-$  sur le ket  $|2200\rangle$ , nous obtenons :

$$\begin{aligned} L^- |2200\rangle &= \sqrt{4} |2100\rangle \\ &= (l_1^- + l_2^-) (1^+1^-) \\ &= \sqrt{2} (0^+1^-) + \sqrt{2} (1^+0^-) \end{aligned} \quad (2.21)$$

On en déduit que l'état quantique  $|2100\rangle$  s'écrit comme une combinaison linéaire de deux déterminants de Slater :

$$|2100\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (0^+1^-) + \frac{1}{\sqrt{2}} (1^+0^-) \quad (2.22)$$

En appliquant une seconde fois l'opérateur  $L^-$ , nous obtenons :

$$|2000\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (-1^+1^-) + \frac{2}{\sqrt{6}} (0^+0^-) + \frac{1}{\sqrt{6}} (1^+ - 1^-) \quad (2.23)$$

L'application de l'opérateur  $L^-$  permettrait d'obtenir l'expression de  $|2-100\rangle$  puis de  $|2-200\rangle$ . Partons maintenant de l'état quantique  $|1111\rangle$  associé au terme  ${}^3P$ . Cet état quantique correspond à la valeur maximale pour  $M_S$ . Cet état quantique est directement égal à  $(1^+0^+)$ . Faisons agir l'opérateur  $L^-$ , nous obtenons :

$$|1011\rangle = (1^+ - 1^+) \quad (2.24)$$

En appliquant ensuite l'opérateur  $S^-$ , nous obtenons :

$$|1010\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} (-1^+1^-) + \frac{1}{\sqrt{2}} (1^+ - 1^-) \quad (2.25)$$

Pour  ${}^3P$ , l'application de  $S^-$  et/ou de  $L^-$  permet de déterminer l'ensemble des états quantiques associés à ce terme atomique.

Le dernier terme de  $p^2$  est  ${}^1S$  dont l'état quantique associé est  $|0000\rangle$ . Cet état quantique normalisé, caractérisé par  $M_S = M_L = 0$  doit être orthogonal aux états  $|2000\rangle$  (Eq. (2.23)) et  $|1010\rangle$  (Eq. (2.25)). On en déduit :

$$|0000\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (-1^+1^-) - \frac{1}{\sqrt{3}} (0^+0^-) + \frac{1}{\sqrt{3}} (1^+ - 1^-) \quad (2.26)$$

En suivant la méthode du tableau, on peut montrer que la configuration  $(nd)^2$  engendre les termes  ${}^3P$ ,  ${}^3F$ ,  ${}^1S$ ,  ${}^1D$  et  ${}^1G$ . On remarque que pour les configurations à 2 électrons équivalents, la somme  $L + S$  est toujours paire. Ceci est un résultat général pour une configuration à deux électrons équivalents. Cette restriction est directement liée au principe d'antisymétrie de la fonction d'onde multi-électronique. La démonstration est donnée dans l'annexe 1.

On peut également remarquer que le nombre de termes  $LS$ , pour une configuration à deux électrons équivalents, sera donné par le nombre de déterminants de Slater tel que  $(M_L, M_S) = (0, 0)$ . En effet chaque terme LS aura un état quantique tel que  $M_L = M_S = 0$ .

$M_S \backslash M_L$	-1	0	1
-2	0	1	0
-1	1	2	1
0	1	3	1
1	1	2	1
2	0	1	0

(a)

$M_S \backslash M_L$	-1	0	1
-2	0	1	0
-1	0	1	0
0	0	2	0
1	0	1	0
2	0	1	0

(b)

$M_S \backslash M_L$	-1	0	1
-2	0	0	0
-1	0	0	0
0	0	1	0
1	0	0	0
2	0	0	0

(c)

FIGURE 2.4 – (a) Nombre d'états déterminantaux pour chaque valeur du couple  $(M_L, M_S)$  pour la configuration électronique fondamentale  $np^2$ . (b) Nombre d'états déterminantaux après avoir enlevé les états associés au terme  ${}^3P$ . (c) Nombre d'états déterminantaux après avoir enlevé les états associés aux termes  ${}^3P$  et  ${}^1D$ .

#### 2.5.4 Termes LS pour des configurations avec plus de deux électrons

Écrivons la configuration électronique  $(\mathcal{C})$  sous la forme  $(\mathcal{C}_1)(\mathcal{C}_2)$ . Si  $(\mathcal{C}_1)$  est une configuration impliquant uniquement des sous-couches complètes. Les termes  $LS$  issus de  $(\mathcal{C})$  seront ceux issus de  $(\mathcal{C}_2)$ . Comme exemple, prenons la configuration électronique fondamentale de l'atome de carbone, à savoir  $(\mathcal{C}) = 1s^2 2s^2 2p^2 \equiv (\mathcal{C}_1)(\mathcal{C}_2)$  avec  $(\mathcal{C}_1) = 1s^2 2s^2$  et  $(\mathcal{C}_2) = 2p^2$ . Ainsi les termes  $LS$  de  $(\mathcal{C})$  seront ceux issus de  $(2p)^2$ , à savoir  ${}^1S$ ,  ${}^1D$  et  ${}^3P$ . Pour cet atome de carbone, une configuration électronique excitée sera  $1s^2 2s^2 2p 3s$ . Les termes  $LS$  associés à cette nouvelle configuration électronique seront donc issus de la configuration à deux électrons non équivalents  $2p 3s$  pour laquelle les termes  $LS$  sont  ${}^1P$  et  ${}^3P$ .

Pour certains atomes, des configurations à 3, 4 ... électrons équivalents apparaissent. Comme exemple, considérons l'atome d'azote pour lequel la configuration électronique fondamentale est  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Contrairement au cas d'une configuration à deux électrons équivalents où les termes  $LS$  sont déterminés à partir de la règle  $L + S$  pair, il n'y a pas de règle équivalente pour des configurations impliquant plus de deux électrons équivalents. La seule méthode à suivre est la méthode du tableau exposée précédemment. Pour la configuration  $p^3$  nous avons reporté la liste des 20 états associés à cette configuration (voir Table 2.2). En appliquant la méthode du tableau, nous trouvons les termes  ${}^4S$ ,  ${}^2P$  et  ${}^2D$ .

Notons que pour certaines configurations, le même terme  $LS$  peut apparaître plusieurs fois. Pour illustrer ce propos, regardons la configuration  $spd$  à trois électrons non équivalents. Nous couplons

tout d'abord par exemple les électrons  $s$  et  $p$ . Nous trouvons  $^1P$  et  $^3P$  que nous devons alors coupler avec un électron  $d$ . On trouve  $^2P, ^2D, ^2F, ^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D$  et  $^4F$ . Ainsi les termes  $^2P, ^2D$  et  $^2F$  apparaissent chacun deux fois. Par contre, ces deux mêmes termes  $LS$  n'auront pas la même énergie. Il est à noter que les termes, associés à la configuration  $spd$ , pourraient évidemment être obtenus en couplant d'abord les électrons  $p$  et  $d$  puis en couplant avec l'électron  $s$ .

Pour les familles d'atomes suivantes, on peut déterminer le terme  $LS$  associé à leur configuration électronique fondamentale :

- Gaz rare :  $^1S$ .
- Alcalin :  $^2S$ .
- alcalino-terreux :  $^1S$ .
- Halogène :  $^2P$ .

Configuration électronique sans électrons équivalents	Termes LS	Configuration électronique avec électrons équivalents	Termes LS
$sp$	$^1P$ et $^3P$	$s^2$	$^1S$
$pd$	$^1P, ^3P, ^1D, ^3D, ^1F$ et $^3F$	$p^2$	$^1S, ^3P$ et $^1D$
$spd$	$^2P, ^2D, ^2F, ^2P, ^2D, ^2F, ^4P, ^4D$ et $^4F$	$p^3$	$^2P, ^2D$ et $^4S$

TABLE 2.5 – Termes atomiques pour différentes configurations électroniques.

### 2.5.5 Parité d'un terme LS

Nous avons vu que plusieurs termes  $LS$  peuvent être issus d'une même configuration électronique. Tous ces termes auront la même parité, uniquement gouvernée par la configuration électronique comme nous l'avons expliqué précédemment. Par exemple, la configuration  $p^2$  est de parité  $+$ . Il s'ensuit que tous les états quantiques associés aux termes  $^3P, ^1S$  et  $^1D$  seront de parité  $+$ . On les note généralement  $^3P^+, ^1S^+$  et  $^1D^+$ .

### 2.5.6 Règles empiriques de Hund

Jusqu'à présent, nous avons vu comment les propriétés de symétrie de l'hamiltonien pouvaient être utilisées pour mettre en évidence la nouvelle structure électronique quand le terme d'interaction entre électrons est pris en compte. Il s'ensuit une levée de dégénérescence partielle. Pour une configuration donnée, différents termes apparaissent qui auront des énergies différentes. Par contre, aucune information énergétique ne peut être déduite des propriétés de symétrie. Dans la détermination des termes  $LS$ , nous pouvons remarquer que les nombres quantiques principaux  $n$  ne jouent aucun rôle. Comme ces nombres quantiques principaux influent directement sur la densité de probabilité radiale de chaque électron, on s'attend à ce que l'énergie des termes  $LS$  sera en particulier dépendante de ces nombres quantiques individuels.

Basé sur des observations expérimentales, Hund a proposé deux règles empiriques qui permettent de déduire la stabilité relative des différents termes les uns par rapport aux autres. Ces règles empiriques sont les suivantes :

- Pour une configuration électronique donnée, le terme de spin le plus élevé correspond à l'énergie la plus basse.
- Pour une configuration électronique donnée et pour la valeur maximale du spin, le terme de moment cinétique orbital le plus élevé correspond à l'énergie la plus basse.

Par exemple, pour une configuration électronique  $np^2$ , le terme  $LS$  d'énergie minimale sera le terme  $^3P$ . Pour une configuration électronique  $nd^3$ , deux termes avec la valeur maximale de spin  $S = 3/2$  existent, à savoir les termes  $^4F$  et  $^4P$ . Le terme d'énergie minimale sera donc  $^4F$ .

**Exercice 2.1** : Déterminer le nombre de termes  $LS$  pour la configuration  $d^4$ .

**Exercice 2.2** : Déterminer les termes atomiques  $LS$  pour la configuration  $p^2d^2$ .

**Exercice 2.3** : Montrer que le terme de Hund pour la configuration  $d^4$  est  $^5D$ .

**Exercice 2.3** : Pour le terme de Hund  $^5D$  de la configuration  $d^4$ , montrer que la fonction d'onde triélectronique spin-orbitale associée à l'état quantique  $|SM_SLM_L\rangle = |2222\rangle$  s'écrit sous la forme :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) = \alpha(1)\alpha(2)\alpha(3) f(r_1, r_2, r_3) g(\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2, \theta_3, \varphi_3)$$

## Chapitre 3

# Calcul des énergies propres pour un atome polyélectronique

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  $\gamma$ , l'élément de matrice :

$$\begin{aligned} E(\gamma, S, L) &= \langle \gamma, LM_L SM_S | H | \gamma, LM_L SM_S \rangle \\ &= \langle \gamma, LM_L SM_S | H_0 | \gamma, LM_L SM_S \rangle \\ &+ \langle \gamma, LM_L SM_S | H_e | \gamma, LM_L SM_S \rangle \end{aligned} \quad (3.1)$$

avec  $H$  l'hamiltonien défini par l'équation (2.1).

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

### 3.1 Système à 2 électrons

#### 3.1.1 Configuration fondamentale $1s^2$

Considérons le cas d'un atome à 2 électrons dit Héliumöide ( $\text{He}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{C}^{4+}$ ,  $\text{N}^{5+}$ , ... qui caractérise une séquence iso-électronique) dans la configuration électronique fondamentale  $1s^2$ . Comme nous l'avons vu précédemment, un seul terme  $LS$  est associé à cette sous-couche complète, à savoir  $^1S$  (de dégénérescence égale à 1). Nous pouvons chercher à expliciter 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 :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_+(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_-(\vec{r}_1, \sigma_1) \\ \varphi_+(\vec{r}_2, \sigma_2) & \varphi_-(\vec{r}_2, \sigma_2) \end{vmatrix} \quad (3.2)$$

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 mono-électroniques. 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 mono-électroniques seront celles de l'atome hydrogéoïde ( $Z=2$  pour He,  $Z=3$  pour  $\text{Li}^+$ , ...). On trouve alors :

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [R_{10}(r_1)R_{10}(r_2)\mathcal{Y}_{00}(\theta_1, \varphi_1)\mathcal{Y}_{00}(\theta_2, \varphi_2)] \times [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ &= \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} R_{10}(r_1)R_{10}(r_2) \times [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\end{aligned}\quad (3.3)$$

avec  $R_{10}(r)$  la fonction radiale de l'ion hydrogéoïde. Dans ce cas particulier à 2 électrons, le terme  $LS$  peut s'écrire comme un produit d'une fonction radiale symétrique et d'une fonction de spin anti-symétrique.

L'énergie  $E(^1S)$  se déduit alors :

$$\begin{aligned}E(^1S) &= \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle + \langle \Psi | H_e | \Psi \rangle \\ &= -2Z^2 R_\mu \\ &+ \underbrace{\int \int R_{10}^2(r_1) R_{10}^2(r_2) \mathcal{Y}_{00}^2(\theta_1, \varphi_1) \mathcal{Y}_{00}^2(\theta_2, \varphi_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2}_{J>0}\end{aligned}\quad (3.4)$$

en utilisant  $\int_\theta \int_\varphi \sin \theta d\theta d\varphi = 4\pi$ .

De cette dernière relation, on peut noter que si l'on néglige le terme de répulsion entre les deux électrons, on retrouve naturellement l'expression de l'énergie dans le cas du modèle des électrons indépendants (voir équation (2.6)). Si l'on regarde maintenant l'expression de cette double intégrale, notée  $J$  et appelée intégrale de Coulomb, on remarque qu'elle est automatiquement positive, l'intégrande s'exprimant comme un produit de grandeurs positives. Ainsi la prise en compte de cette interaction répulsive déstabilise le système, l'atome se retrouve moins lié. Ce résultat est physiquement acceptable car nous ajoutons une interaction répulsive entre les deux électrons.

Dans le cas de l'atome d'hélium ( $Z=2$ ), l'énergie expérimentale mesurée du niveau fondamental  $^1S$  est égale à  $\approx -78,6$  eV<sup>1</sup>. Quand on fait le calcul dans le modèle des électrons indépendants, on trouve  $E(1s^2)=-108,8$  eV. Le calcul de l'intégrale de Coulomb est analytique et on trouve  $J(1s, 1s)=34$  eV, ce qui donne une énergie égale à  $-74,8$  eV. On voit que cette valeur se rapproche de la valeur expérimentale (erreur relative égale à  $\approx 4,8$  %). Nous verrons plus tard comment il faut procéder pour améliorer l'approche théorique.

Nous pouvons dès à présent identifier un point critique dans l'approche théorique utilisée. En effet, la théorie des perturbations au premier ordre ne peut donner des résultats satisfaisants dans le cas de l'hélium dans la mesure où l'interaction entre les deux électrons n'est pas négligeable devant l'interaction des deux électrons avec le noyau. Il faudrait donc prendre en compte des ordres supérieurs dans la théorie des perturbations, les états propres deviendraient alors des combinaisons linéaires de différentes spin-orbitales (termes  $^1S$  associés à d'autres configurations électroniques) construites à partir des fonctions d'onde mono-électroniques hydrogéoïdes. L'utilisation de l'approche perturbative au premier ordre sera d'autant meilleure que  $Z$  augmentera dans la séquence iso-électronique. 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  $Z$ .

Regardons maintenant le cas d'une configuration électronique excitée du type  $1sns$  (avec  $n > 1$ ).

1. Cette valeur est obtenue à partir de la mesure expérimentale de l'énergie d'ionisation de l'hélium.

### 3.1.2 Configuration électronique excitée $1sns$

Pour cette configuration, deux termes  $LS$  existent, à savoir  $^1S$  et  $^3S$ . Nous avons donc deux énergies à calculer. Commençons par calculer l'énergie de 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  $|LM_LSM_S\rangle = |0011\rangle$  qui sera identique pour les états  $|0010\rangle$  et  $|001-1\rangle$ . Le déterminant de Slater associé à l'état quantique  $|0011\rangle$  est noté  $(0^+, 0^+)$ . La fonction d'onde peut s'écrire :

$$\begin{aligned}\Psi^{\text{triplet}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [R_{10}(r_1)R_{n0}(r_2) - R_{n0}(r_1)R_{10}(r_2)] \times \mathcal{Y}_{00}(\theta_1, \varphi_1)\mathcal{Y}_{00}(\theta_2, \varphi_2) \\ &\times \alpha(1)\alpha(2) \\ &= \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} [R_{10}(r_1)R_{n0}(r_2) - R_{n0}(r_1)R_{10}(r_2)] \times \alpha(1)\alpha(2)\end{aligned}\quad (3.5)$$

On remarque que 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 :

$$\begin{aligned}E(^3S) &= -Z^2R_\infty \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) \\ &+ \underbrace{\int \int R_{10}^2(r_1) R_{n0}^2(r_2) \mathcal{Y}_{00}^2(\theta_1, \varphi_1) \mathcal{Y}_{00}^2(\theta_2, \varphi_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2}_{J(1s, ns)} \\ &- \underbrace{\int \int R_{10}(r_1) R_{n0}(r_1) R_{10}(r_2) R_{n0}(r_2) \mathcal{Y}_{00}^2(\theta_1, \varphi_1) \mathcal{Y}_{00}^2(\theta_2, \varphi_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2}_{K(1s, ns)} \\ &= -Z^2R_\infty \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + J(1s, ns) - K(1s, ns)\end{aligned}\quad (3.6)$$

où  $J(1s, ns)$  et  $K(1s, ns)$  sont appelées les intégrales de Coulomb et d'échange, respectivement. Dans ces deux intégrales, il faut noter que  $r_{12}$  dépend de  $r_1, r_2$  et des 4 variables angulaires via la relation :

$$r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 [\cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \times (\cos \varphi_1 \cos \varphi_2 + \sin \varphi_1 \sin \varphi_2)] \quad (3.7)$$

Comme  $r_{12} \geq 0$ , il est aisé de voir que l'intégrale de Coulomb sera toujours positive. L'interprétation physique de cette intégrale est directe en notant que  $R_{10}^2(r_1)\mathcal{Y}_{00}^2(\theta_1, \varphi_1) d^3\vec{r}_1$  et  $R_{n0}^2(r_2)\mathcal{Y}_{00}^2(\theta_2, \varphi_2) d^3\vec{r}_2$  correspondent aux probabilités de trouver l'électron 1 dans le volume élémentaire  $d^3\vec{r}_1$  et l'électron 2 dans le volume élémentaire  $d^3\vec{r}_2$ , respectivement. Ainsi ce terme de Coulomb peut être vu comme une interaction électrostatique entre deux électrons caractérisés par leur densité de probabilité. La vision classique permet donc d'interpréter ce terme.

Le terme d'échange  $K(1s, ns)$  est par contre 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 cette double intégrale permet de montrer qu'elle est également toujours positive.

Déterminons maintenant l'énergie du terme  $^1S$ , notée  $E(^1S)$ . L'état propre  $|SM_SLM_L\rangle = |0000\rangle$  s'exprime comme une combinaison linéaire des déterminants de Slater  $(0^+, 0^-)$  et  $(0^-, 0^+)$ , à savoir :

$$|0000\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [(0^+, 0^-) - (0^-, 0^+)] \quad (3.8)$$

Après avoir explicité la fonction d'onde normalisée de cet état propre<sup>2</sup>, on obtient :

$$\begin{aligned} E(^1S) &= \langle 0000 | H_0 + H_e | 0000 \rangle \\ &= -Z^2 R_\infty \left(1 + \frac{1}{n^2}\right) + J(1s, ns) + K(1s, ns) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Nous voyons donc que les termes  $^1S$  et  $^3S$  n'ont pas la même énergie, l'état triplet étant plus stable que l'état singulet (car  $K(1s, ns) > 0$ ), ce résultat étant 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. La différence d'énergie entre les deux termes est égale au double de l'intégrale d'échange  $K(1s, ns)$ . Pour la configuration  $1s2s$ , on trouve  $J(1s, 2s) \approx 11,4$  eV et  $K(1s, 2s) \approx 1,2$  eV<sup>3</sup>. La levée de dégénérescence, du fait de l'interaction entre les deux électrons, est schématisée sur la figure 3.1.

Sans faire aucun calcul, on peut se poser la question de l'évolution des termes de Coulomb et d'échange en fonction du nombre quantique principal  $n$ . Les valeurs finies de ces deux intégrales traduisent l'interaction entre les deux électrons. Quand  $n$  augmente les distributions radiales entre les électrons  $1s$  et  $ns$  deviennent très différentes, ce qui tend à augmenter la distance moyenne entre les deux électrons. Ceci a pour conséquence la diminution de l'intégrale de Coulomb du fait de l'interprétation classique de ce terme. La diminution de l'intégrale d'échange peut également se comprendre en analysant le comportement des fonctions radiales  $R_{n0}(r)$  pour différentes valeurs de  $n$ . Quand  $n$  augmente, la fonction radiale  $R_{n0}(r)$  devient de plus en plus oscillante (le nombre de noeuds étant égal à  $n-1$ ) et se décale vers les grandes valeurs de  $r$ . Le recouvrement avec la fonction radiale  $R_{10}(r)$  devient donc moins favorable, comme illustré en figure 3.2, ce qui aura pour conséquence la diminution du terme d'échange quand  $n$  augmentera. On s'attend donc à ce que la différence d'énergie entre les états singulet et triplet diminue quand  $n$  augmente.

Pour illustrer cette évolution, la différence d'énergie entre le  $^1S$  et le  $^3S$  des configurations électroniques excitées  $(1s)(ns)$  de l'atome d'hélium et de l'ion  $\text{Li}^+$  est reportée en fonction de  $n$  dans la Table 3.1.

## 3.2 Modèle du champ central

Une méthode alternative au calcul qui vient d'être mené, est d'introduire un potentiel effectif radial  $V_{\text{eff}}(r)$ , ressenti par chaque électron, qui 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

2.  $\Psi^{\text{singulet}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{8\pi} [R_{10}(r_1)R_{n0}(r_2) + R_{n0}(r_1)R_{10}(r_2)] \times [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$   
 3.  $J(1s, 2s) = \frac{17}{81} \times Z$  u.a. et  $K(1s, 2s) = \frac{16}{729} \times Z$  u.a.

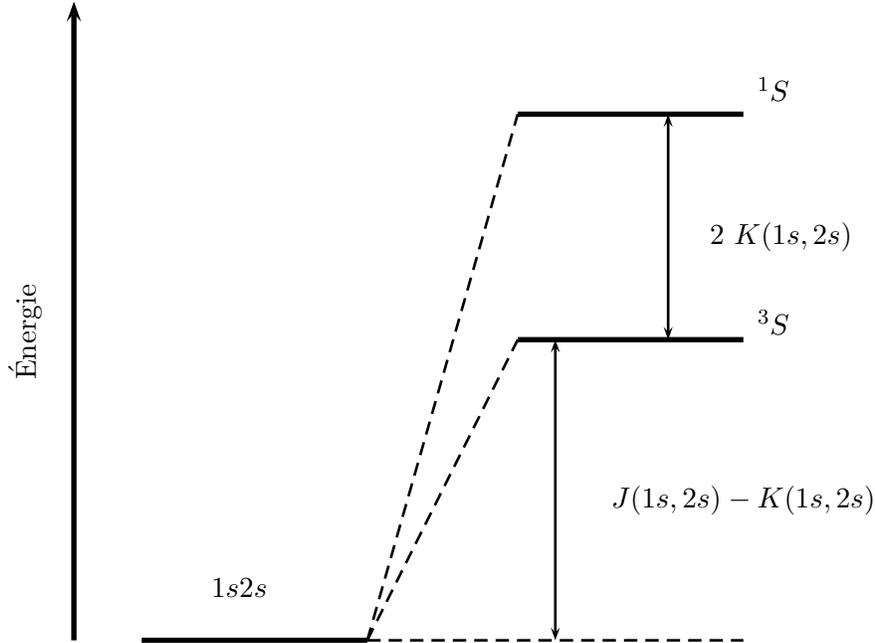


FIGURE 3.1 – Configuration 1s2s.

avec un hamiltonien séparable. Dans cette approche de champ moyen, nous faisons l’hypothèse de la conservation de la symétrie sphérique.

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 (voir figure 3.3 (a)). Ainsi l’électron “voit” une charge  $Z - (n - 1)$  dont la distribution spatiale est approximativement sphérique. Le potentiel électrostatique ressenti par cet électron s’écrit  $U_{\text{eff}}(r) = \frac{[Z - (n - 1)] e}{4\pi\epsilon_0 r}$ . Par contre, quand  $r \rightarrow 0$ , l’électron ne ressent que le potentiel créé par le noyau atomique et ce potentiel s’écrit alors  $U_{\text{eff}}(r) = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r}$ .

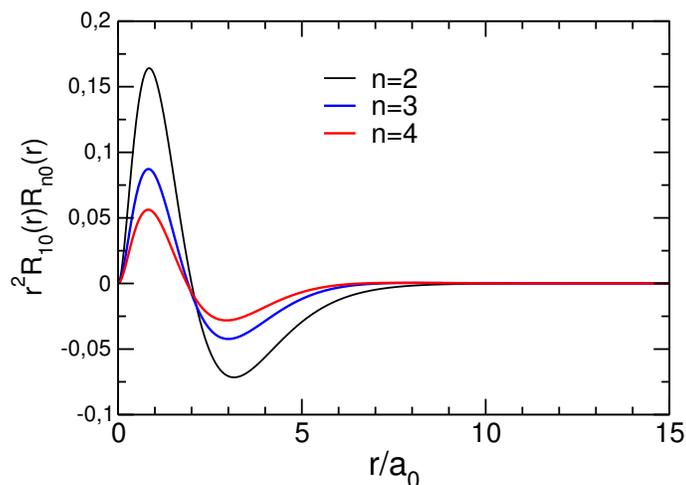
Cette notion de champ moyen peut se comprendre facilement en utilisant le théorème de Gauss. Considérons l’atome d’hélium neutre ( $Z=2$  et  $n=2$ ) dans la configuration électronique fondamentale  $1s^2$ . Calculons le potentiel électrostatique  $V(r)$  ressenti par un électron en fonction de sa distance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

$$U_{\text{eff}}(r) = \frac{e Z_{\text{eff}}(r)}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.10)$$

avec,

$$Z_{\text{eff}}(r) = 2 - \int_0^r r'^2 R_{1s}^2(r') dr' \quad (3.11)$$

Dans ce modèle, l’évolution de la charge en fonction de  $r$  est visualisée en figure 3.4. Sur cette même


 FIGURE 3.2 –  $r^2 R_{10}(r) R_{n0}(r)$  en fonction de  $r/a_0$  pour  $n=2, 3$  et  $4$ .

Configuration électronique	$\Delta E_n$	$\Delta E_n$
	He ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{Li}^+$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
(1s)(2s)	6421,47	15339,62
(1s)(3s)	1628,04	4023,43
(1s)(4s)	642,11	1615,44
(1s)(5s)	316,52	805,29
(1s)(6s)	178,75	458,58
(1s)(7s)	110,66	286,10

 TABLE 3.1 –  $\Delta E_n (=E(^1S)-E(^3S))$  pour les configurations électroniques (1s)(ns) de He et  $\text{Li}^+$ .

figure, l'énergie potentielle  $V(r)$  ( $=-eU(r)$ ) associée à l'interaction entre un électron et le reste du système est comparée au cas coulombien.

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

$$H = H_0 + H_c \quad (3.12)$$

avec,

$$H_0 = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(r_i) \right) \quad (3.13)$$

et,

$$H_c = \sum_{i=1}^n \left( -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} - V_{\text{eff}}(r_i) \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.14)$$

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

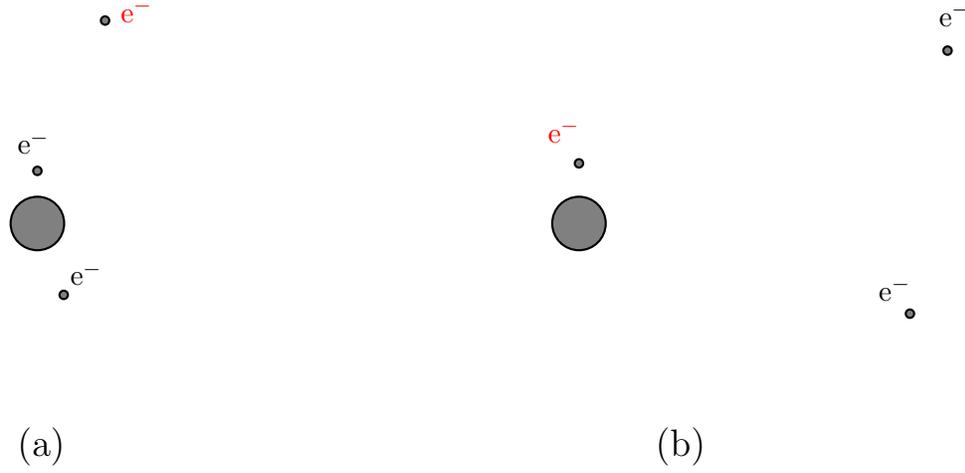


FIGURE 3.3 – Illustration des deux cas limites pour un système atomique à 3 électrons.

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 :

$$\begin{aligned}\varphi_{n,l,m,s,m_s}(\vec{r}, \sigma) &= \phi_{nlm}(\vec{r}) \chi_{m_s}(\sigma) \\ &= R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma)\end{aligned}\quad (3.15)$$

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V_{\text{eff}}(r)\right) \phi_{nlm}(\vec{r}) = \epsilon_{nl} \phi_{nlm}(\vec{r})\quad (3.16)$$

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  $\epsilon_{nl}$  dépendront des nombres quantiques  $n$  et  $l$ , contrairement au cas des atomes hydrogénéoïdes. L'énergie totale s'écrira :

$$E_0 = \sum_{i=1}^n \epsilon_{n_i l_i}\quad (3.17)$$

Pour illustrer la notion de potentiel effectif, prenons l'exemple des atomes alcalins. En 1889, en analysant les spectres de ces atomes, Rydberg a proposé une relation empirique pour décrire l'énergie des niveaux. Cette relation s'écrit sous la forme :

$$E_{nl} = -\frac{\mathcal{R}_\mu}{(n - \delta_{nl})^2}\quad (3.18)$$

avec  $\delta_{nl}$  une grandeur sans dimension, appelée défaut quantique<sup>4</sup>.

4. Ce terme de défaut quantique n'est apparu que plus tard quand cette relation a été démontrée en 1928 par Hartree dans le cadre de la mécanique quantique.

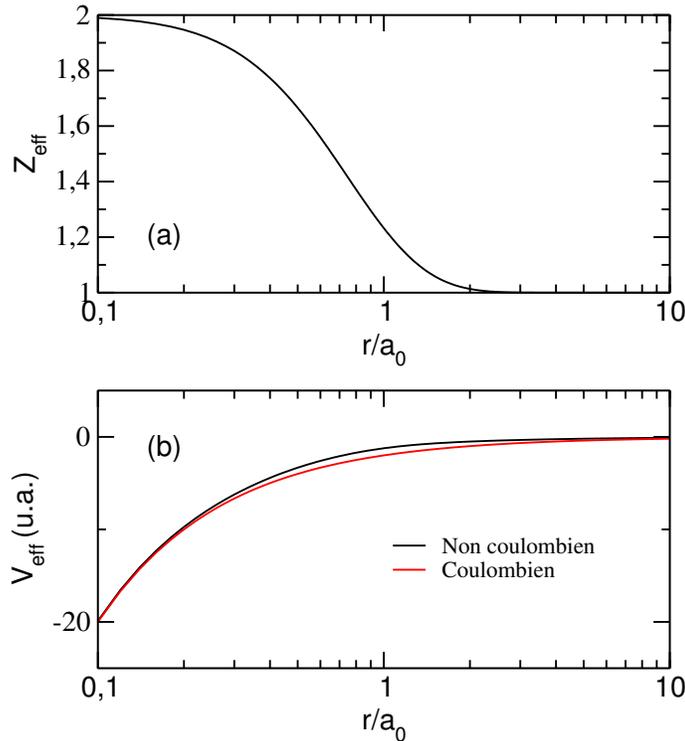


FIGURE 3.4 – (a) Charge effective "vue" par un électron au voisinage de  $\text{He}^+$  (1s); (b) Énergie potentielle électrostatique entre le coeur ionique  $\text{He}^+$  (1s) et un électron. Le potentiel coulombien est calculé avec  $Z=2$ .

Dans l'état fondamental, les atomes d'alcalin peuvent être assimilés à un coeur ionique autour duquel gravite un électron célibataire sur une sous-couche  $ns$ . On se retrouve dans un problème à un électron. Par exemple, l'atome de sodium (Na) aura un coeur ionique  $1s^2 2s^2 2p^6$  et un électron sur la sous-couche (3s). Ainsi cet électron externe se trouve en interaction avec une densité de charge volumique, sphérique en première approximation, qui va créer un potentiel non coulombien. Pour les premières configurations excitées de l'atome de sodium, nous aurons les configurations électroniques [Coeur ionique]3p puis [Coeur ionique]3d puis [Coeur ionique]4s ... On peut modéliser l'énergie potentielle non coulombienne, associée à cette interaction par :

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[ 1 + \frac{\beta}{r} \right] \quad (3.19)$$

avec  $\beta$  une constante positive homogène à une longueur.

En résolvant l'équation de Schrödinger avec ce nouveau potentiel radial  $V_{\text{eff}}(r)$ , l'énergie des états stationnaires se met effectivement sous la forme proposée par Rydberg avec, pour cette forme de potentiel, l'expression suivante pour le défaut quantique :

$$\delta_{nl} = \frac{\beta}{a_0} \times \frac{1}{l + 1/2} \quad (3.20)$$

Ce potentiel modèle permet de mettre en évidence le lien entre le caractère non-coulombien du potentiel et la levée de dégénérescence en  $l$ . On voit également que le défaut quantique diminue quand  $l$

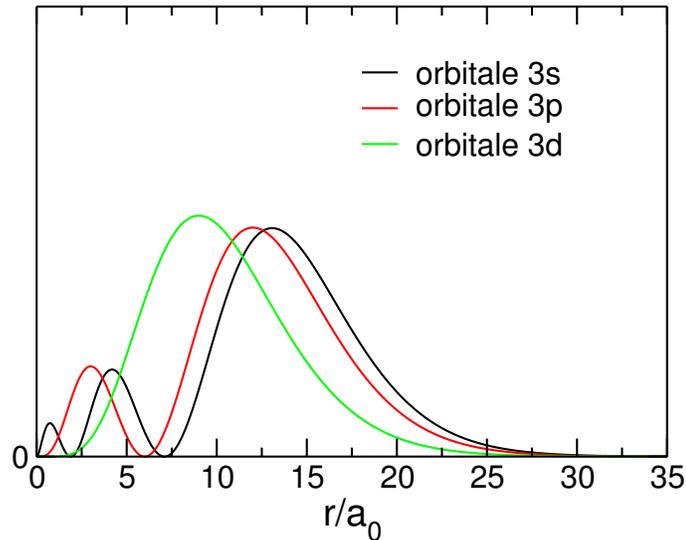


FIGURE 3.5 – Densité de probabilité  $r^2 R_{nl}^2(r)$  en fonction de  $r/a_0$  pour les orbitales  $3s$ ,  $3p$  et  $3d$  de l'atome d'hydrogène.

Orbitales atomiques	n	l	$\delta_{nl}$
2s	2	0	0,411
2p	2	1	0,047
3s	3	0	0,404
3p	3	1	0,044
3d	3	2	0,002

TABLE 3.2 – Défauts quantiques expérimentaux du lithium pour les orbitales 2s, 2p, 3s, 3p et 3d.

augmente. Ceci peut se comprendre facilement en regardant les densités de probabilité radiales pour les orbitales  $3s$ ,  $3p$  et  $3d$  représentées en figure 3.5. Pour une valeur de  $n$  donnée, quand  $l$  augmente, l'électron pénètre de moins en moins au sein du coeur ionique, interagit moins avec celui-ci et le potentiel ressenti par cet électron devient ainsi de plus en plus coulombien. Le défaut quantique sera donc d'autant plus fort que l'orbitale pénétrera dans la région du coeur ionique (petites valeurs de  $l$ ). Les défauts quantiques pour les premières orbitales du lithium, déduits des mesures expérimentales, sont reportés en Table 3.2.

Il est à noter que dans le cas général le défaut quantique dépend de  $n$  et  $l$ . Le raisonnement présenté précédemment peut être suivi pour expliquer la diminution du défaut quantique quand  $n$  augmente pour une même valeur de  $l$ .

Se pose la question de l'optimisation du potentiel effectif pour que le terme  $H_c$  puisse être traité comme une perturbation. Pour que ce dernier terme soit le plus faible possible, il faut donc choisir  $V_{\text{eff}}(r)$  tel que  $\langle \varphi | H_c | \varphi \rangle \ll \langle \varphi | H_0 | \varphi \rangle$ .

Nous allons exposer une méthode alternative basée sur le principe variationnel dont nous allons rappeler les bases.

### 3.3 Principe variationnel

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 problème est de déterminer cette énergie. Nous allons définir une fonction d'onde d'essai  $|\Psi\rangle$  qui dépend d'un certain nombre de paramètres  $\lambda_j$  ( $j=1$  à  $m$ ). Cette fonction n'est pas solution de l'équation de Schrödinger. On peut définir l'énergie moyenne  $\langle E \rangle$ , dépendant paramétriquement des paramètres  $\lambda_j$ , comme :

$$\langle E \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (3.21)$$

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

$$|\Psi\rangle = \sum_i a_i |\Psi_i\rangle \quad (3.22)$$

avec  $\sum_i a_i^2 = 1$ .

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

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_i a_i^2 E_i \\ &= E_0 + \sum_i a_i^2 (E_i - E_0) \end{aligned} \quad (3.23)$$

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  $\lambda_j$ . Cette condition de minimisation s'écrit :

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \lambda_j} = 0 \quad (3.24)$$

pour  $j=1$  à  $m$ .

#### 3.3.1 Application du principe variationnel

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 :

$$\varphi_{1s}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z^*}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Z^*r/a_0} \quad (3.25)$$

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

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{1s}(\vec{r}_1) \varphi_{1s}(\vec{r}_2) \\ &\times [\beta(1)\alpha(2) - \beta(2)\alpha(1)] \end{aligned} \quad (3.26)$$

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

$$\langle E \rangle(Z^*) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (3.27)$$

avec,

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^2 \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \\ &= \sum_{i=1}^2 \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) \\ &+ (Z^* - 2) \sum_{i=1}^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \\ &+ \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \end{aligned} \quad (3.28)$$

L'énergie moyenne s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \langle E \rangle(Z^*) &= -2Z^{*2} R_\mu + 2(Z^* - 2) \int_{r=0}^{\infty} r^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} R_{10}^2(r) dr \\ &+ \underbrace{\int \int R_{10}^2(r_1) R_{10}^2(r_2) \mathcal{Y}_{00}^2(\theta_1, \varphi_1) \mathcal{Y}_{00}^2(\theta_2, \varphi_2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2}_{J(Z^*)} \\ &= -2Z^{*2} R_\mu + 2(Z^* - 2) \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^*}{a_0} + J(Z^*) \end{aligned} \quad (3.29)$$

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

$$\begin{aligned} \langle E \rangle(Z^*) &= -Z^{*2} + 2(Z^* - 2)Z^* + \frac{5Z^*}{8} \\ &= Z^{*2} - \frac{27}{8} Z^* \end{aligned} \quad (3.30)$$

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  $\langle E \rangle = -2,848$  ua =  $-77,5$  eV, à comparer avec la valeur expérimentale égale à  $-78,6$  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  $Z$  ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ , ...) dans la configuration électronique fondamentale  $1s^2$ . On obtient  $Z^* = Z - \frac{5}{16}$  et  $\langle E \rangle = -Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{25}{256}$ .

La méthode variationnelle peut être étendue pour obtenir des résultats encore plus proches de la valeur exacte 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.

### 3.3.2 Méthode Hartree-Fock

Nous allons finalement appliquer une méthode générale, basée sur le principe variationnel, afin de calculer les énergies associées à une configuration électronique pour un atome à  $n$  électrons. Écrivons l'hamiltonien sous la forme générale :

$$H = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n h_{ij} \quad (3.31)$$

avec,

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (3.32)$$

et,

$$h_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.33)$$

Pour une configuration électronique, la fonction d'onde totale s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(n) \\ \varphi_2(1) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_2(n) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (3.34)$$

avec  $\varphi_i(j)$  une fonction spin-orbitale mono-électronique pour l'électron  $j$  avec un jeu de nombres quantiques  $i$ . Ces fonctions seront choisies orthonormées entre elles.

L'énergie Hartree-Fock s'écrit :

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \epsilon_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n (J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \quad (3.35)$$

avec  $\epsilon_i$  une énergie mono-électronique qui s'exprime à partir d'une intégrale mono-électronique :

$$\epsilon_i = \langle \varphi_i(1) | h_1 | \varphi_i(1) \rangle \quad (3.36)$$

et  $J_{ij}$  une intégrale de Coulomb qui s'exprime à partir d'une intégrale bi-électronique :

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | h_{12} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle \quad (3.37)$$

et  $K_{ij}$  une intégrale d'échange qui s'exprime à partir d'une intégrale bi-électronique :

$$K_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | h_{12} | \varphi_i(2)\varphi_j(1) \rangle \quad (3.38)$$

À partir du principe variationnel, nous allons chercher à minimiser l'énergie Hartree-Fock en modifiant les spin-orbitales  $\varphi_i$  en imposant toutefois l'orthonormalisation entre ces spin-orbitales. Ainsi, nous pouvons écrire :

$$\delta E - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \lambda_{ij} \delta(\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle) = 0 \quad (3.39)$$

où les  $\lambda_{ij}$  sont les multiplicateurs de Lagrange, homogènes à une énergie.

Établissons tout d'abord l'expression de  $\delta E$  :

$$\begin{aligned} \delta E &= \sum_{i=1}^n [\langle \delta\varphi_i | h_i | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | h_i | \delta\varphi_i \rangle] \\ &+ \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n [\langle \delta\varphi_i | J_j - K_j | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | J_j - K_j | \delta\varphi_i \rangle] \end{aligned} \quad (3.40)$$

avec les opérateurs de Coulomb  $J_j$  et d'échange  $K_j$  définis par :

$$J_j | \varphi_i(2) \rangle = \langle \varphi_j(1) | h_{12} | \varphi_j(1) \rangle | \varphi_i(2) \rangle \quad (3.41)$$

et,

$$K_j | \varphi_i(2) \rangle = \langle \varphi_j(1) | h_{12} | \varphi_i(1) \rangle | \varphi_j(2) \rangle \quad (3.42)$$

Définissons maintenant l'opérateur mono-électronique de Fock  $F$  comme :

$$F = \sum_{j=1}^n h_j + \sum_{j=1}^n (J_j - K_j) \quad (3.43)$$

On obtient ainsi :

$$\delta E = \sum_{i=1}^n [\langle \delta\varphi_i | F | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | F | \delta\varphi_i \rangle] \quad (3.44)$$

Comme les coefficients de Lagrange sont hermitiques, on trouve :

$$\sum_{i=1}^n \langle \delta\varphi_i | F | \varphi_i \rangle - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \lambda_{ij} \langle \delta\varphi_i | \varphi_j \rangle = 0 \quad (3.45)$$

ce qui permet finalement d'écrire le système de  $n$  équations de Hartree-Fock :

$$F | \varphi_i \rangle = \sum_{j=1}^n \lambda_{ij} | \varphi_j \rangle \quad (3.46)$$

avec  $i = 1, n$ .

Ce système d'équations peut s'écrire sous forme matricielle :

$$\tilde{F} | \vec{\varphi} \rangle = \tilde{\lambda} | \vec{\varphi} \rangle \quad (3.47)$$

À partir d'une transformation unitaire, on peut diagonaliser la matrice des multiplicateurs de Lagrange. On note  $\varphi'_i$  le nouveau jeu d'orbitales moléculaires dont les valeurs propres  $\epsilon'_i$  satisfont :

$$F | \varphi'_i \rangle = \epsilon'_i | \varphi'_i \rangle \quad (3.48)$$

À partir de ce nouveau jeu d'orbitales, les opérateurs de Fock doivent être recalculés (voir équations (3.41) et (3.42)) et un nouveau système d'équations de Hartree-Fock est obtenue. La procédure doit être répétée un certain nombre de fois afin de faire converger l'énergie Hartree-Fock. On parle de méthode auto-cohérente ou SCF (*Self-Consistent-Field*). Cette énergie s'approchera de la valeur exacte par des valeurs supérieures. L'énergie Hartree-Fock finale s'écrira :

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^n \langle \varphi'_i | F | \varphi'_i \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \epsilon'_i \end{aligned} \quad (3.49)$$

Cette méthode tient compte des interactions électron-noyau et électron-électron via un champ moyen.

En pratique, les orbitales mono-électroniques  $\varphi_i$  sont décomposées sur une base d'états  $\chi_p$  et l'optimisation s'effectue sur les coefficients du développement linéaire. Plus la base sera étendue, plus l'énergie Hartree-Fock s'approchera de la valeur exacte de l'énergie électronique, la différence d'énergie étant appelée l'énergie de corrélation.

**Exercice 3.1** : Expliciter la fonction d'onde bi-électronique spin-orbitale associée à l'état quantique  $| LM_L SM_S \rangle = | 4300 \rangle$  de la configuration  $d^2$ .

**Exercice 3.2** : Pour la configuration  $1s^2$  de l'hélium, l'intégrale de Coulomb, notée  $J(1s^2)$  s'écrit en unité atomique :

$$J(1s^2) = \int \int R_{10}^2(r_1) R_{10}^2(r_2) \mathcal{Y}_{00}^2(\theta_1, \varphi_1) \mathcal{Y}_{00}^2(\theta_2, \varphi_2) \frac{1}{r_{12}} d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$$

avec  $R_{10}(r_{1/2}) = 4\sqrt{2} e^{-2r_{1/2}}$ .

Quand deux orbitales  $s$  sont impliquées, cette intégrale peut se mettre sous la forme :

$$J(1s^2) = \int_{r_1=0}^{\infty} \int_{r_2=0}^{\infty} R_{10}^2(r_1) R_{10}^2(r_2) \frac{1}{r_{>}} r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2$$

avec  $r_{>} = \text{Max}(r_1, r_2)$ .

Montrer que  $J(1s^2) = 5/4$  u.a..

## Chapitre 4

# Spin-orbite pour un atome polyélectronique

Nous allons aborder ici le problème de l'interaction de structure fine dans le cas d'un atome à plusieurs électrons.

### 4.1 Hamiltonien de structure fine

L'hamiltonien du système s'écrit maintenant :

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^n \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i=1}^n \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \\ &= H_0 + H_e + H_{SO} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Jusqu'à présent, nous avons vu que la prise en compte de l'hamiltonien  $H_e$  associé à l'interaction électrostatique entre électrons avait pour conséquence, pour une configuration électronique donnée, de lever partiellement la dégénérescence. Les états propres du système sont alors les termes  $LS$ . L'approche théorique suivie pour traiter l'interaction de spin-orbite va dépendre de l'importance de cet hamiltonien de structure fine  $H_{SO}$  par rapport à  $H_e$ . Nous allons tout d'abord nous placer dans une situation physique dans laquelle la contribution du terme de spin-orbite est très faible devant celle associée à l'interaction électrostatique entre électrons. On parlera de couplage  $LS$  ou couplage Russell-Saunders.

#### 4.1.1 Couplage LS

Dans cette approximation, on peut hiérarchiser les hamiltoniens de la façon suivante :

$$H_e \gg H_{SO} \quad (4.2)$$

On résoud tout d'abord le problème en considérant uniquement l'hamiltonien  $H_0 + H_e$  qui admet comme états propres les états  $|\gamma, LM_L SM_S\rangle$ . Comme  $H_0 + H_e$  commute avec  $\vec{S}$  et  $\vec{L}$ , les énergies propres ne dépendent pas des projections  $M_S$  et  $M_L$ . Les règles de commutation précédentes impliquent que  $H_0 + H_e$  commute également avec  $\vec{J}$  et donc avec  $\vec{J}^2$  et  $J_z$ . Ainsi la base couplée  $|\gamma, SLJM\rangle$  peut

également être utilisée et la matrice de  $H_0 + H_e$  sera également diagonale dans cette base. Nous verrons que cette base est parfaitement adaptée pour traiter l'interaction de spin-orbite en couplage LS. Du fait de l'interaction entre électrons, une levée de dégénérescence apparaît et chaque terme  $LS$  va avoir une énergie associée notée  $E(\gamma, {}^{2S+1}L)$ . La notation  $\gamma$  indique la configuration dont est issu le terme  $LS$ .

Dans une seconde étape, l'hamiltonien  $H_{SO}$  va être traité dans le cadre de la théorie des perturbations stationnaires. Du fait de cette interaction, chaque terme  $LS$  va être affecté et une levée de dégénérescence devrait apparaître. Pour calculer cette modification de l'énergie du système, notée  $\Delta E$ , nous allons utiliser la théorie des perturbations stationnaires au premier ordre. Ainsi, nous devons calculer la valeur moyenne de cet hamiltonien :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle \gamma, SLJM | H_{SO} | \gamma, SLJM \rangle \\ &= \sum_{i=1}^n \langle \gamma, SLJM | \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i | \gamma, SLJM \rangle \end{aligned} \quad (4.3)$$

avec  $J$  compris entre  $|L - S|$  et  $L + S$ , et  $M$  compris entre  $-J$  et  $+J$ .

À ce stade du raisonnement, la difficulté réside dans l'estimation de cette intégrale car l'hamiltonien de spin-orbite dépend des moments cinétiques individuels pour chaque électron alors que nous travaillons dans une base dont les états sont états propres des opérateurs  $\vec{L}^2$ ,  $\vec{S}^2$ ,  $\vec{J}^2$  et  $J_z$ . Nous montrerons par la suite que l'hamiltonien de spin-orbite peut être décrit, au sein d'un même terme LS, par un hamiltonien effectif s'écrivant sous une forme simple donnée par :

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^n \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = A(\gamma, SL) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (4.4)$$

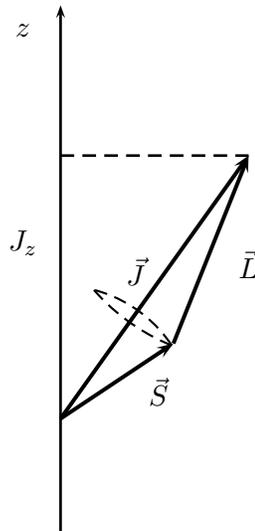


FIGURE 4.1 – Modèle vectoriel dans le cadre du couplage Russell-Saunders. Les vecteurs  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  précessent autour du vecteur constant  $\vec{J}$ .

En acceptant l'expression (4.4), on trouve :

$$\Delta E = A(\gamma, SL) \langle \gamma, SLJM | \vec{L} \cdot \vec{S} | \gamma, SLJM \rangle \quad (4.5)$$

En remarquant que  $\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$ , l'estimation de  $\Delta E$  est directe et on obtient, en se plaçant dans la base couplée  $|\gamma, SLJM\rangle$ , l'expression suivante :

$$\Delta E = \frac{A(\gamma, SL)}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (4.6)$$

La constante  $A(\gamma, SL)$  correspond à la constante de spin-orbite qui dépend de la configuration électronique (symbole  $\gamma$ ) mais également des nombres quantiques  $S$  et  $L$ . D'après l'équation (4.6), on remarque que l'énergie dépend maintenant de  $J$ , il y a donc une levée de dégénérescence en  $J$ . On parle de niveaux, que l'on notera en notation spectroscopique  $^{2S+1}L_J$ . Pour un terme LS donné, le nombre de niveaux sera égal à  $L+S+1-|L-S|$ . Ainsi, quand  $L > S$ , le nombre de niveaux est égal à  $2S+1$ . Par contre, quand  $L \leq S$ , le nombre de niveaux est égal à  $2L+1$ . Comme l'énergie ne dépend pas du nombre quantique  $M$ , la dégénérescence d'un niveau sera égal  $g_J = 2J+1$ . **En couplage LS**, pour un niveau donné, l'énergie s'exprime donc comme :

$$E(\gamma, ^{2S+1}L_J) = E(\gamma, ^{2S+1}L) + \frac{A(\gamma, SL)}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (4.7)$$

Comme exemple, prenons un terme  $^3P$ . Dans ce cas,  $L=1$  et  $S=1$ . En couplant ces deux moments cinétiques, on obtient  $J=0, 1$  et  $2$ . Trois niveaux s'en déduisent, à savoir  $^3P_0, ^3P_1$  et  $^3P_2$ .

On peut noter que pour un terme atomique singulet ( $S=0$ ), on aura  $J=L$  et donc  $\Delta E=0$ . Ce terme ne sera pas affecté par le spin-orbite.

Au sein d'un même terme, on peut exprimer la différence d'énergie entre deux valeurs de  $J$  successives :

$$\begin{aligned} E(J) - E(J-1) &= \frac{A(\gamma, SL)}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \\ &\quad - \frac{A(\gamma, SL)}{2} [J(J-1) - L(L+1) - S(S+1)] \\ &= A(\gamma, SL) \times J \end{aligned} \quad (4.8)$$

On remarque que cette différence d'énergie est proportionnelle à la valeur de  $J$  la plus grande avec le coefficient de proportionnalité égal à la constante  $A(\gamma, SL)$ . On parle de la règle des intervalles de Landé. Nous pouvons noter que les niveaux ne sont pas équidistants entre eux.

Comme illustration, prenons la configuration  $p^2$  en nous focalisant sur les niveaux  $^3P_{0,1,2}$ . On aura :

$$\frac{E(J=2) - E(J=1)}{2} = \frac{E(J=1) - E(J=0)}{1} = A(p^2, ^3P) \quad (4.9)$$

L'établissement de cette règle est directement lié au fait que le terme de spin-orbite a été traité comme une perturbation de  $H_0 + H_e$ , traitée au premier ordre de la théorie des perturbations stationnaires. Si les données expérimentales contredisent cette règle, cela révélera que le couplage LS pur n'est pas parfaitement adapté pour cet atome. On parlera de couplage LS approché. Dans ce cas les états propres ne sont plus exactement les états  $|\gamma, SLJM\rangle$ . L'utilisation de la théorie des perturbations à l'ordre supérieur modifierait l'énergie des états et mélangerait les états  $|\gamma, SLJM\rangle$ . En particulier un

état étiqueté comme un état d'une multiplicité de spin donnée serait en fait une combinaison linéaire d'états de multiplicité de spin différente. Par exemple, pour une configuration  $p^2$ , un état triplet serait en fait une combinaison d'états triplet et singulet.

On peut facilement montrer, à partir de la relation (4.7), que l'énergie du barycentre d'un multiplet est égale à l'énergie du terme LS non perturbé par le spin-orbite, c'est-à-dire :

$$\frac{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} g_J \times E(\gamma, {}^{2S+1}L_J)}{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} g_J} = E(\gamma, {}^{2S+1}L) \quad (4.10)$$

Quand  $A(\gamma, SL) > 0$ , on parle d'un multiplet normal et l'énergie des niveaux est alors croissante avec  $J$ . Ceci est obtenu lorsque le nombre d'électrons sur la sous-couche incomplète est inférieur à la moitié du nombre maximal d'occupation de cette sous-couche. On parle de remplissage pre-médian. Dans le cas contraire ( $A(\gamma, SL) < 0$ ), on dit que le multiplet est inversé et on parle alors de remplissage post-médian. Les configurations complémentaires  $np^2$  et  $np^4$  donnent les mêmes termes  $LS$ . Le terme le plus bas en énergie est le  ${}^3P$  dans les deux cas. Pour ce terme  $LS$ , le niveau le plus bas sera  ${}^3P_0$  et  ${}^3P_2$  pour les configurations  $np^2$  et  $np^4$ , respectivement. Pour une sous-couche ( $p^3, d^5, \dots$ ), la constante de spin-orbite est nulle et aucune levée de dégénérescence n'est produite par l'interaction de spin-orbite.

Pour résumer la philosophie du couplage  $LS$ , prenons comme exemple la configuration électronique du silicium neutre ( $Z=14$ ) qui se note  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ . Voici les différentes étapes du raisonnement :

1. En considérant uniquement l'hamiltonien  $H_0$  (électrons indépendants), une seule énergie est associée à cette configuration. La dégénérescence est alors égale à  $g_{nl} = C_6^2 = 15$ .
2. La prise en compte de l'interaction entre électrons (hamiltonien  $H_0 + H_e$ ) engendre une première levée de dégénérescence et un éclatement en 3 multiplets  ${}^3P, {}^1S$  et  ${}^1D$  de dégénérescences égales à 9, 1 et 5, respectivement. Ces termes LS sont déterminés en considérant uniquement les deux électrons équivalents  $3p$  car les sous-couches  $1s, 2s, 2p$  et  $3s$  sont complètes et génère  $S = 0$  et  $L = 0$  (terme spectroscopique  ${}^1S$ ).
3. Finalement la prise en compte de l'interaction de spin-orbite lève la dégénérescence des termes LS et engendre une structure en niveau. Dans le cas du silicium ( $3p^2$ ), seul le terme  ${}^3P$  va être affecté pour donner 3 niveaux d'énergie différente, comme représenté en figure 4.2. Sur cette même figure il apparaît clairement que la différence d'énergie entre les niveaux à l'intérieur d'un multiplet (de l'ordre de grandeur de la constante  $A(\gamma, SL)$ ) est très faible devant la différence d'énergie entre les termes LS d'une même configuration. Dans le cas présenté ici, la différence d'énergie entre termes  $LS$  est de l'ordre de plusieurs milliers de  $\text{cm}^{-1}$  ( $\approx 6000 \text{ cm}^{-1}$  et  $\approx 9000 \text{ cm}^{-1}$ ) alors que la différence d'énergie entre les niveaux est de l'ordre de la centaine de  $\text{cm}^{-1}$ . On peut finalement vérifier la règle des intervalles de Landé pour la configuration fondamentale du silicium. À partir des données expérimentales, nous obtenons :

$$\frac{E(J=2) - E(J=1)}{E(J=1) - E(J=0)} = 1,89 \quad (4.11)$$

Cette valeur est relativement proche de la valeur théorique égale à 2 dans le cas d'un couplage  $LS$  pur. On parlera d'un couplage  $LS$  approché.

Il est à noter que le couplage Russell-Saunders est généralement bien vérifié pour les atomes légers ( $Z$  inférieur à typiquement 40). Pour mettre en évidence l'importance relative des hamiltoniens  $H_e$  et

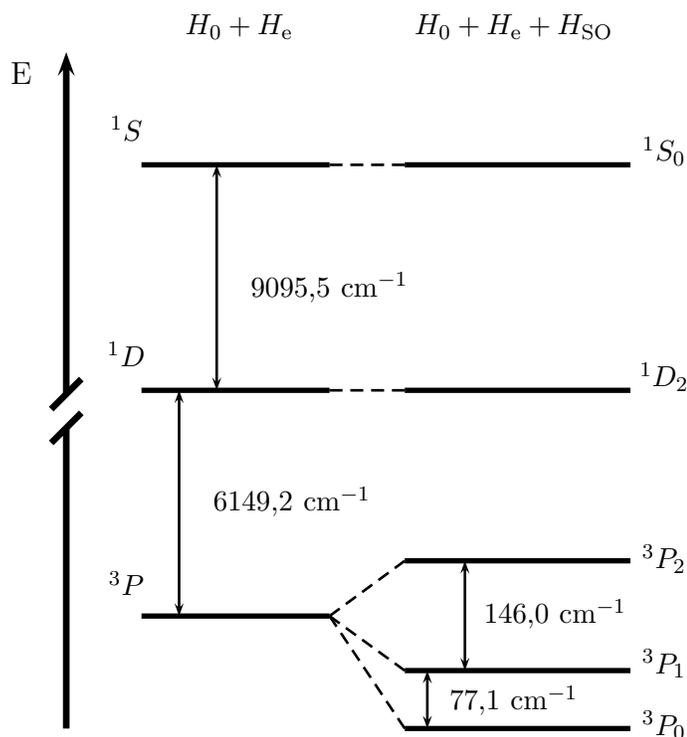


FIGURE 4.2 – Configuration électronique fondamentale  $3p^2$  de l'atome neutre de silicium.

$H_{SO}$ , nous reportons en Table 4.1 les données spectroscopiques pour la série iso-électronique du silicium dans la configuration électronique fondamentale  $3p^2$ . Quand  $Z$  augmente, la différence d'énergie entre les niveaux  $^1S_0$  et  $^3P_0$ , différence d'énergie sensible à l'interaction électrostatique entre électrons, augmente. De même la différence d'énergie entre  $J=1$  et  $J=0$  dans le multiplet  $^3P$ , sensible à l'interaction spin-orbite, augmente également mais plus fortement. Ainsi, on s'attend à ce que le couplage  $LS$  devienne de moins en moins bon lorsque  $Z$  augmente dans cette série isoélectronique. Ceci est effectivement observé expérimentalement en analysant l'écart à la règle de Landé (voir dernière ligne de la Table 4.1). Ce rapport, égal à 2 dans le cas d'un couplage LS pur, diminue quand  $Z$  augmente.

Nous allons maintenant analyser un second schéma théorique adapté aux situations physiques dans lesquelles le terme spin-orbite devient largement dominant par rapport au terme d'interaction entre électrons. Ceci est un cas limite qui pourra se rencontrer dans les atomes lourds.

#### 4.1.2 Couplage j-j

Dans cette nouvelle situation, nous pouvons résumer la hiérarchie des hamiltoniens par :

$$H_{SO} \gg H_e \quad (4.12)$$

Ainsi une première étape consistera à déterminer les états propres de l'hamiltonien  $H_0 + H_{SO}$  puis de traiter l'hamiltonien  $H_e$  comme une perturbation de  $H_0 + H_{SO}$ . Cette situation physique se rencontrera

	Si	P <sup>+</sup>	S <sup>2+</sup>	Cl <sup>3+</sup>
$Z$	14	15	16	17
$E(^1S_0) - E(^3P_0)$ (cm <sup>-1</sup> )	15394,4	21576,6	27161,0	32547,8
$E(J=1) - E(J=0)$ (cm <sup>-1</sup> )	77,1	164,9	298,7	492,0
$\frac{E(J=2) - E(J=1)}{E(J=1) - E(J=0)}$	1,89	1,84	1,79	1,73

TABLE 4.1 – Données spectroscopiques expérimentales pour les espèces isoélectroniques Si, P<sup>+</sup>, S<sup>2+</sup> et Cl<sup>3+</sup> dans la configuration électronique fondamentale 3p<sup>2</sup>.

dans le cas d'atomes lourds pour lesquels l'interaction de spin-orbite (constante de spin-orbite  $\propto Z^4$  dans le cas d'un système hydrogénoïde, voir équation (1.74)) devient forte.

Regardons tout d'abord les règles de commutation de  $H_0 + H_{SO}$  avec les différents opérateurs de moment cinétique.  $H_0$  est un hamiltonien associé à un système de  $n$  électrons indépendants. Donc  $H_0$  commute avec  $\vec{s}_i$  et  $\vec{l}_i$  pour  $i=1, n$ . Par contre l'hamiltonien  $H_{SO}$  commute uniquement avec  $\vec{s}_i^2$  et  $\vec{l}_i^2$  mais également avec  $\vec{j}_i$  et donc avec  $\vec{j}_i^2, j_{iz}$ . L'hamiltonien  $H_0 + H_{SO}$  est un hamiltonien séparable et peut donc s'écrire sous la forme  $\sum_i^n h_i$  avec l'hamiltonien mono-électronique  $h_i$  donné par :

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Z e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (4.13)$$

Au vu des règles de commutation, les états propres de cet hamiltonien mono-électronique  $h_i$  sont les états couplés  $|n_i s_i l_i j_i m_i\rangle$ ,  $j_i$  prenant des valeurs demi-entières comprises entre  $|l_i - 1/2|$  et  $l_i + 1/2$  car  $s_i=1/2$ . Si  $l_i=0$  (électron  $s$ ), on aura une seule valeur  $j_i = 1/2$ . Par contre si  $l_i > 0$ , on aura deux valeurs possibles pour  $j_i$ , c'est-à-dire  $j_i=l_i-1/2$  et  $l_i+1/2$ .

Comme  $h_i$  commute avec  $\vec{j}_i$ , les énergies propres de  $h_i$  ne dépendront pas de la projection  $m_i$ . L'hamiltonien étant séparable, les états propres de  $H_0 + H_{SO}$  s'écriront sous la forme d'un produit tensoriel des états propres mono-électroniques.

Par exemple, pour une configuration  $(n_1 l_1)(n_2 l_2)$  à deux électrons non équivalents, les états propres pourront s'écrire sous la forme :

$$|n_1 s_1 l_1 j_1 m_1\rangle \otimes |n_2 s_2 l_2 j_2 m_2\rangle \equiv |\gamma, j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \quad (4.14)$$

Dans cette expression, la notation  $\gamma$  englobe le jeu de nombres quantiques  $(n_1, l_1, n_2, l_2)$  associé à la configuration électronique étudiée, les spins  $s_1$  et  $s_2$  étant omis car toujours égaux à  $1/2$ . Du fait des règles de commutation données précédemment, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \langle \gamma, j_1 m_1 j_2 m_2 | H_0 + H_{SO} | \gamma, j'_1 m'_1 j'_2 m'_2 \rangle &= E(\gamma, j_1, j_2) \times \delta(j_1, j'_1) \times \delta(j_2, j'_2) \\ &\times \delta(m_1, m'_1) \times \delta(m_2, m'_2) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Le terme  $jj$ , noté  $(j_1, j_2)$ , sera donc  $(2j_1 + 1) \times (2j_2 + 1)$  dégénérés. L'énergie  $E(\gamma, j_1, j_2)$  peut s'écrire :

$$E(\gamma, j_1, j_2) = \underbrace{\langle \gamma, j_1 m_1 j_2 m_2 | H_0 | \gamma, j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle}_{E_0} + \langle \gamma, j_1 m_1 j_2 m_2 | H_{SO} | \gamma, j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle \quad (4.16)$$

À ce stade du raisonnement, l'énergie  $E_0$  (valeur propre de  $H_0$ ) sera donnée par :

$$E_0 = -Z^2 R_\infty \left[ \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right] \quad (4.17)$$

La seconde étape consiste à traiter l'hamiltonien  $H_{SO}$ . Il nous suffit d'utiliser les résultats obtenus sur l'interaction de spin-orbite dans un système hydrogénoïde. Ainsi, si les nombres quantiques  $l_1$  et  $l_2$  sont supérieurs strictement à zéro, on obtient un éclatement en 4 niveaux d'énergie chacun caractérisés par le couple  $(j_1, j_2)$ , à savoir  $(l_1 + 1/2, l_2 + 1/2)$ ,  $(l_1 + 1/2, l_2 - 1/2)$ ,  $(l_1 - 1/2, l_2 + 1/2)$  et  $(l_1 - 1/2, l_2 - 1/2)$ . En notant  $E(j_1, j_2)$  l'énergie du niveau caractérisé par le couple  $(j_1, j_2)$ , on trouve :

$$\begin{cases} E(l_1 + 1/2, l_2 + 1/2) = E_0 + \frac{A_{SO}(n_1, l_1)}{2} \times l_1 + \frac{A_{SO}(n_2, l_2)}{2} \times l_2 \\ E(l_1 + 1/2, l_2 - 1/2) = E_0 + \frac{A_{SO}(n_1, l_1)}{2} \times l_1 - \frac{A_{SO}(n_2, l_2)}{2} \times (l_2 + 1) \\ E(l_1 - 1/2, l_2 + 1/2) = E_0 - \frac{A_{SO}(n_1, l_1)}{2} \times (l_1 + 1) + \frac{A_{SO}(n_2, l_2)}{2} \times l_2 \\ E(l_1 - 1/2, l_2 - 1/2) = E_0 - \frac{A_{SO}(n_1, l_1)}{2} \times (l_1 + 1) - \frac{A_{SO}(n_2, l_2)}{2} \times (l_2 + 1) \end{cases}$$

avec la constante de spin-orbite, exprimée en unité atomique,  $A_{SO}(n, l) = \frac{Z^4 \alpha^2}{2n^3(l+1)(l+\frac{1}{2})l} (> 0)$  dans le cas d'un potentiel coulombien.

Considérons la configuration électronique composée de deux électrons  $p$  non équivalents notée  $(n_1 p)(n_2 p)$ . Dans ce cas, on a  $l_1 = l_2 = 1$ . On trouve donc :

$$\begin{cases} E(3/2, 3/2) = E_0 + \frac{1}{2} A_{SO}(n_1 p) + \frac{1}{2} A_{SO}(n_2 p) \\ E(3/2, 1/2) = E_0 + \frac{1}{2} A_{SO}(n_1 p) - A_{SO}(n_2 p) \\ E(1/2, 3/2) = E_0 - A_{SO}(n_1 p) + \frac{1}{2} A_{SO}(n_2 p) \\ E(1/2, 1/2) = E_0 - A_{SO}(n_1 p) - A_{SO}(n_2 p) \end{cases}$$

Le schéma énergétique est représenté en figure 4.3.

Il est à noter que, dans le cas d'une configuration  $np^2$  à 2 électrons équivalents, les deux niveaux  $(1/2, 3/2)$  et  $(3/2, 1/2)$  seraient dégénérés. De plus, quand  $j_1 = j_2$ , les projections  $m_1$  et  $m_2$  doivent être différentes afin de satisfaire au principe de Pauli. Les 15 états quantiques sont reportés dans la Table 4.2. On aurait donc :

$$\begin{cases} E(3/2, 3/2) = E_0 + A_{SO}(np) \\ E(1/2, 3/2) = E_0 - \frac{1}{2} A_{SO}(np) \\ E(1/2, 1/2) = E_0 - 2 A_{SO}(np) \end{cases}$$

Pour une configuration du type  $(n_1 s)(n_2 l)$  avec  $l > 0$ , nous avons  $l_1 = 0$  et donc une seule valeur pour  $j_1$ , à savoir  $j_1 = 1/2$ . Il en découle l'apparition de 2 niveaux tels que le couple  $(j_1, j_2)$  prend les valeurs  $(1/2, l + 1/2)$  et  $(1/2, l - 1/2)$ . Les énergies de ces deux niveaux sont données par :

$$\begin{cases} E(1/2, l + 1/2) = E_0 + \frac{1}{2} A_{SO}(n_2, l) \times l \\ E(1/2, l - 1/2) = E_0 - \frac{1}{2} A_{SO}(n_2, l) \times (l + 1) \end{cases}$$

Il nous faut maintenant considérer le terme d'interaction électron-électron. L'hamiltonien  $H_e$  va être alors traité par la théorie des perturbations au premier ordre. La contribution énergétique sera

$j_1$	$m_1$	$j_2$	$m_2$	M
1/2	1/2	1/2	-1/2	0
3/2	3/2	3/2	1/2	2
3/2	3/2	3/2	-1/2	1
3/2	3/2	3/2	-3/2	0
3/2	1/2	3/2	-1/2	0
3/2	1/2	3/2	-3/2	-1
3/2	-1/2	3/2	-3/2	-2
3/2	-3/2	1/2	-1/2	-2
3/2	-3/2	1/2	1/2	-1
3/2	-1/2	1/2	-1/2	-1
3/2	-1/2	1/2	1/2	0
3/2	1/2	1/2	-1/2	0
3/2	1/2	1/2	1/2	1
3/2	3/2	1/2	-1/2	1
3/2	3/2	1/2	1/2	2

TABLE 4.2 – 15 états quantiques possibles pour la configuration  $p^2$  dans le couplage  $j - j$ . La valeur de  $M$  ( $=m_1 + m_2$ ) est également reportée.

donc obtenue en calculant la valeur moyenne de  $H_e$  dans la base  $|\gamma j_1 m_1 j_2 m_2\rangle$ . Alors que les électrons étaient indépendants jusqu'à présent, la prise en compte de l'interaction répulsive entre électrons fait que l'hamiltonien n'est plus séparable. On définit le moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$ . Comme le système est isolé, l'hamiltonien total  $H_0 + H_{SO} + H_e$  commute avec  $\vec{J}$  et donc avec  $\vec{J}^2$  et  $J_z$ . Pour calculer la valeur moyenne de  $H_e$ , nous allons nous placer dans la base couplée  $|\gamma, j_1 j_2 JM\rangle$  avec  $J = |j_1 - j_2|, |j_1 - j_2| + 1, \dots, j_1 + j_2$ . Nous devons donc calculer :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle \gamma, j_1 j_2 JM | H_e | \gamma, j_1 j_2 JM \rangle \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \gamma, j_1 j_2 JM | \frac{1}{r_{12}} | \gamma, j_1 j_2 JM \rangle \end{aligned} \quad (4.18)$$

Sans faire aucun calcul et en utilisant un argument de symétrie, nous pouvons dire que cet élément de matrice ne dépendra pas de la projection  $M$ , ceci étant la conséquence que  $H_e$  commute avec  $\vec{J}$ . Il n'y a pas de direction privilégiée dans l'espace et l'énergie du système ne peut pas dépendre de la projection de  $\vec{J}$  suivant un axe de quantification. En fait, on peut montrer que cet hamiltonien peut être remplacé par un opérateur effectif dans le sous-espace  $|j_1 j_2 JM\rangle$  dont l'expression est donnée par :

$$H_e = A' \vec{j}_1 \cdot \vec{j}_2 \quad (4.19)$$

La constante  $A'$  dépend de la configuration électronique et des nombres quantiques  $j_1$  et  $j_2$ . On la notera  $A'(\gamma, j_1, j_2)$ . Elle peut s'exprimer en fonction des intégrales de Coulomb et d'échange, explicitées

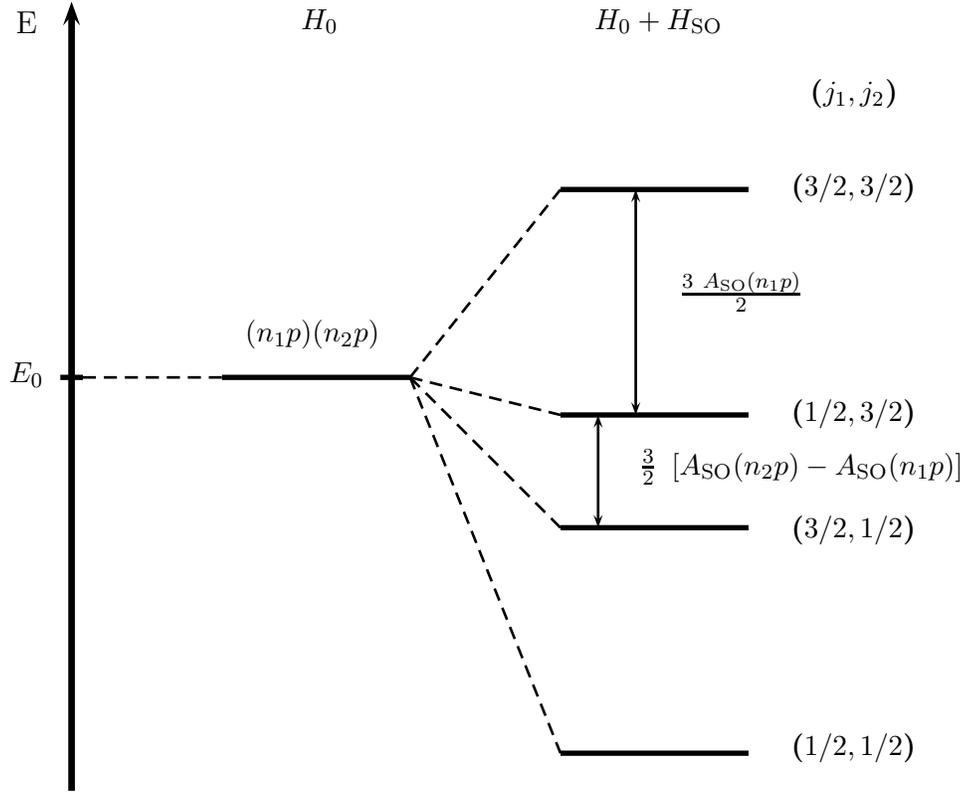


FIGURE 4.3 – Schéma énergétique en couplage  $j - j$  dans le cas d'une configuration électronique  $(n_1p)(n_2p)$  en supposant  $0 < A_{SO}(n_1p) < A_{SO}(n_2p)$ .

dans le chapitre précédent. Finalement, on obtient :

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= A'(\gamma, j_1, j_2) \langle \gamma, j_1 j_2 J M | \vec{j}_1 \cdot \vec{j}_2 | \gamma, j_1 j_2 J M \rangle \\
 &= \frac{A'(\gamma, j_1, j_2)}{2} \langle \gamma, j_1 j_2 J M | (\vec{J}^2 - \vec{j}_1^2 - \vec{j}_2^2) | \gamma, j_1 j_2 J M \rangle \\
 &= \frac{A'(\gamma, j_1, j_2)}{2} \times [J(J+1) - j_1(j_1+1) - j_2(j_2+1)]
 \end{aligned} \tag{4.20}$$

De cette dernière relation, il apparaît que pour un terme  $(j_1, j_2)$  donné, une nouvelle levée de dégénérescence va apparaître, l'énergie étant maintenant dépendante de  $J$ . On obtient une structure en niveaux qui seront notées  $(j_1, j_2)_J$  pour une configuration électronique à deux électrons.

Reprenons le cas d'une configuration électronique  $(n_1s)(n_2l)$  avec  $l > 0$ . Deux termes avaient été déterminés  $(j_1, j_2) = (1/2, l + 1/2)$  et  $(1/2, l - 1/2)$ .

Pour le premier terme  $(1/2, l + 1/2)$ , on obtient deux valeurs différentes de  $J$ , à savoir  $J = l$  et  $J = l + 1$ . On obtient :

$$\begin{cases} \Delta E(J = l) = -\frac{A'_1}{2}(l + \frac{3}{2}) \\ \Delta E(J = l + 1) = \frac{A'_1}{2}(l + \frac{1}{2}) \end{cases}$$

Pour le second terme  $(1/2, l-1/2)$ , on obtient deux valeurs différentes de  $J$ , à savoir  $J = l$  et  $J = l-1$ . On obtient :

$$\begin{cases} \Delta E(J = l) = \frac{A'_2}{2}(l - \frac{1}{2}) \\ \Delta E(J = l - 1) = -\frac{A'_2}{2}(l + \frac{1}{2}) \end{cases}$$

En figure 4.4, nous reportons la structure énergétique pour une configuration  $n_1s n_2d$  obtenue en couplage  $jj$ . Pour cette même configuration, les énergies sont données en Table 4.3.

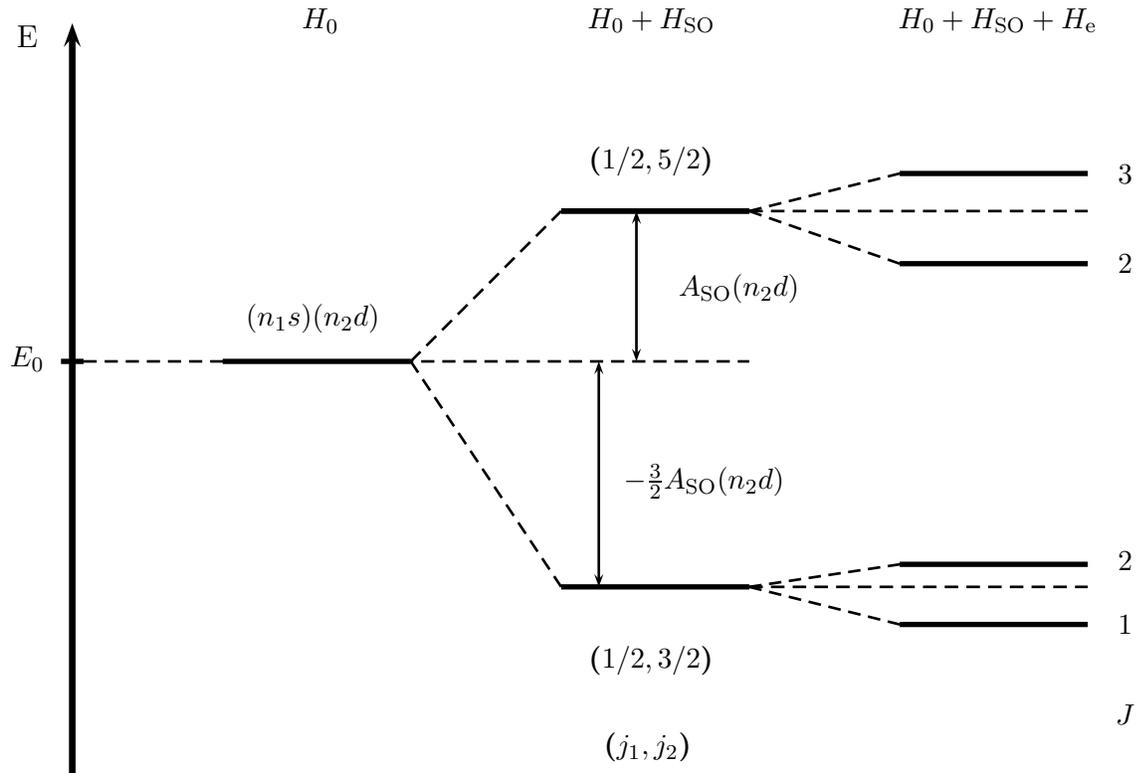


FIGURE 4.4 – Schéma énergétique en couplage  $j - j$  dans le cas d'une configuration électronique  $n_1s n_2d$ .

Pour une configuration à électrons équivalents, le principe de Pauli doit être pris en considération pour déterminer les valeurs possibles du moment cinétique total  $J$ . Illustrons ceci en regardant la configuration  $p^2$ . Dans la Table 4.2, nous avons reporté les valeurs possibles de  $M$  pour les différents couples  $(j_1, j_2)$ . Nous pouvons en déduire que les niveaux  $(j_1, j_2)_J$  possibles sont  $(1/2, 1/2)_0$ ,  $(3/2, 3/2)_0$ ,  $(3/2, 3/2)_2$ ,  $(1/2, 3/2)_1$  et  $(1/2, 3/2)_2$ . On retrouve bien une dégénérescence égale à 15.

### 4.1.3 Discussion sur le couplage intermédiaire

Pour la grande majorité des atomes, les termes de spin-orbite et d'interaction entre électrons vont être du même ordre de grandeur. Les deux schémas de couplage proposés précédemment deviennent

$j_1$	$j_2$	$J$	Notation	dégénérescence	$E(j_1, j_2, J) - E_0$
1/2	5/2	2	$(1/2, 5/2)_2$	5	$+ A_{\text{SO}}(n_2d) - \frac{7}{4}A'_1$
1/2	5/2	3	$(1/2, 5/2)_3$	7	$+ A_{\text{SO}}(n_2d) + \frac{5}{4}A'_1$
1/2	3/2	1	$(1/2, 3/2)_1$	3	$-\frac{3}{2}A_{\text{SO}}(n_2d) - \frac{5}{4}A'_2$
1/2	3/2	2	$(1/2, 3/2)_2$	5	$-\frac{3}{2}A_{\text{SO}}(n_2d) + \frac{3}{4}A'_2$

TABLE 4.3 – Énergie associée à une configuration  $n_1sn_2d$ , de dégénérescence  $g = C_2^1 \times C_{10}^1 = 20$ , dans le couplage  $j - j$ .

alors caduques et on parle de couplage intermédiaire. Dans cette nouvelle situation, les deux hamiltoniens  $H_e$  et  $H_{\text{SO}}$  doivent être traités au même niveau. Il va falloir se placer dans une base et diagonaliser alors la matrice représentative de l'hamiltonien  $H = H_0 + H_{\text{SO}} + H_e$  afin d'obtenir les énergies propres et les états propres.

Pour une configuration électronique donnée ( $\gamma$ ), nous pouvons utiliser la base  $|\gamma, LSJM\rangle$ . Comme  $H$  commute avec  $\vec{J}$ , les éléments de matrice seront donc donnés par :

$$\langle \gamma, LSJM | H | \gamma, L'S'J'M' \rangle = E(\gamma, S, L, S', L', J) \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \quad (4.21)$$

avec  $E(\gamma, S, L, S', L', J)$  indépendant de  $M$ .

Comme aucun élément de matrice ne dépendent de  $M$ , on peut les calculer pour les valeurs de  $M$  qui facilitent le calcul des éléments de matrice. De plus, comme les éléments de matrice entre deux valeurs différentes de  $J$  seront nuls, la matrice peut être organisée en rassemblant les niveaux  $^{2S+1}L_J$  de même valeur de  $J$ . Cette matrice sera alors diagonale par bloc.

Comme exemple, prenons la configuration  $p^2$  qui engendre les niveaux  $^1S_0$ ,  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^1D_2$  et  $^3P_2$ . Pour cette configuration, seuls les éléments de matrice hors-diagonaux  $\langle ^3P_0 | H | ^1S_0 \rangle$  et  $\langle ^1D_2 | H | ^3P_2 \rangle$  seront non nuls. On peut montrer que  $\langle ^3P_0 | H | ^1S_0 \rangle = \langle ^3P_0 | H_{\text{SO}} | ^1S_0 \rangle = -2\sqrt{2}A$  et  $\langle ^1D_2 | H | ^3P_2 \rangle = \langle ^1D_2 | H_{\text{SO}} | ^3P_2 \rangle = \sqrt{2}A$  avec  $A$  la constante de spin-orbite du terme atomique  $^3P$ . Notons tout d'abord que le niveau  $^3P_1$  n'est couplé à aucun autre niveau, son énergie ne sera pas modifiée et on aura  $E(^3P_1) = E(^3P) - A$ .

Pour  $J=0$ , on écrit l'hamiltonien dans la base formée par les niveaux  $^1S_0$  et  $^3P_0$ . Cette matrice s'écrit :

$$\begin{pmatrix} E(^1S) & -2\sqrt{2}A \\ -2\sqrt{2}A & E(^3P) - 2A \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

La diagonalisation de cette matrice permet d'obtenir deux énergies propres. Les états propres seront des combinaisons linéaires de  $^1S_0$  et  $^3P_0$ .

Pour  $J=2$ , on écrit l'hamiltonien dans la base formée par les niveaux  $^1D_2$  et  $^3P_2$ . Cette matrice s'écrit :

$$\begin{pmatrix} E(^1D) & \sqrt{2}A \\ \sqrt{2}A & E(^3P) + A \end{pmatrix} \quad (4.23)$$

La diagonalisation de cette matrice permet d'obtenir les deux dernières énergies propres. Les états propres seront des combinaisons linéaires de  $^1D_2$  et  $^3P_2$ . Il est à noter que, suite aux deux diagonalisations, les états propres seront des combinaisons d'états singulet et triplet.

En figure 4.5 sont reportées les 5 énergies propres en fonction du paramètre sans dimension  $A/\Delta E(^1S - ^3P)$  avec  $\Delta E(^1S - ^3P) = E(^1S) - E(^3P)$ . Quand ce paramètre augmente, la contribution spin-orbite devient de plus en plus importante par rapport à l'interaction entre électrons et nous passons d'un couplage LS à un couplage jj.

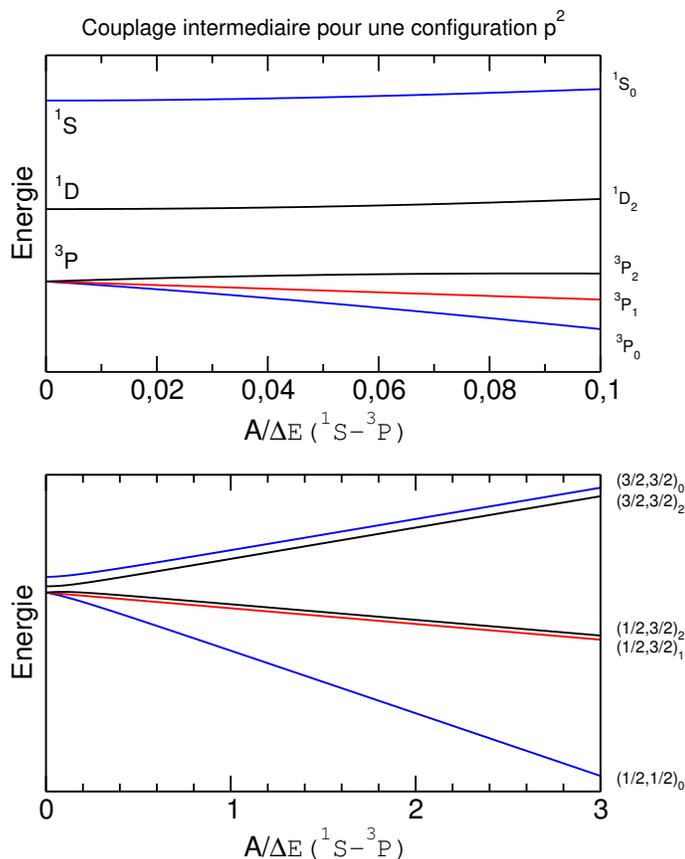


FIGURE 4.5 – Énergie des 5 niveaux associés à la configuration  $p^2$  en fonction du paramètre  $A/\Delta E(^1S - ^3P)$ .

## 4.2 Détermination des opérateurs effectifs

Comme nous l'avons vu précédemment, nous avons souvent fait appel à la notion d'opérateurs effectifs dans un sous-espace réduit. Nous allons montrer que ces propriétés découlent d'un théorème fondamental, appelé théorème de Wigner-Eckart. Définissons tout d'abord la notion d'opérateur vectoriel.

### 4.2.1 Opérateurs vectoriels

Soit un opérateur  $\vec{A}$ , de composantes  $A_x$ ,  $A_y$  et  $A_z$ . Définissons les composantes  $A_q$  ( $q=-1,0,1$ ) telles que :

$$\begin{cases} A_0 = A_z \\ A_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(A_x - iA_y) \\ A_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(A_x + iA_y) \end{cases}$$

Soit un opérateur de moment cinétique  $\vec{J}$ , de composantes  $J_x$ ,  $J_y$  et  $J_z$ . Définissons de même les composantes  $J_q$  telles que :

$$\begin{cases} J_0 = J_z \\ J_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(J_x - iJ_y) \\ J_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(J_x + iJ_y) \end{cases}$$

L'opérateur  $\vec{A}$  sera un opérateur vectoriel si les relations de commutation suivantes avec l'opérateur de moment cinétique  $\vec{J}$  sont vérifiées :

$$\begin{cases} [J_0, A_q] = \hbar q A_q \\ [J_{-1}, A_q] = \hbar \sqrt{1 - \frac{q(q-1)}{2}} A_{q-1} \\ [J_1, A_q] = -\hbar \sqrt{1 - \frac{q(q+1)}{2}} A_{q+1} \end{cases}$$

De cette définition, on remarque que  $\vec{J}$  est un opérateur vectoriel.

Notons  $|JM\rangle$  les états propres des opérateurs  $\vec{J}^2$  et  $J_z$ . En utilisant les règles de commutation précédentes, nous allons chercher à établir les expressions des éléments de matrice  $\langle JM | A_q | J'M'\rangle$ .

### 4.2.2 Théorème de Wigner-Eckart

Comme  $[J_0, A_1] = \hbar A_1$ , on en déduit que :

$$\hbar \langle \alpha, JM | A_1 | \alpha, JM'\rangle = \langle JM | J_0 A_1 - A_1 J_0 | JM'\rangle \quad (4.24)$$

L'action de  $J_0$  ( $=J_z$ ) sur  $|JM\rangle$  est telle  $J_0 |JM\rangle = M\hbar |JM\rangle$  et on obtient donc :

$$\langle JM | A_1 | JM'\rangle (1 - M + M') = 0 \quad (4.25)$$

Ainsi, l'élément de matrice  $\langle JM | A_1 | JM'\rangle$  sera non nul seulement si  $M' = M + 1$ .

En partant de la relation de commutation  $[J_0, A_{-1}] = -\hbar A_{-1}$ , on en déduit que l'élément de matrice  $\langle JM | A_{-1} | JM'\rangle$  sera non nul si et seulement si  $M' = M - 1$ .

Partons maintenant de la relation de commutation  $[J_1, A_1] = 0$ . On obtient :

$$\langle JM | J_1 A_1 | JM'\rangle = \langle JM | A_1 J_1 | JM'\rangle \quad (4.26)$$

ce qui peut s'écrire, en utilisant la relation de fermeture  $\sum_{M''} |JM''\rangle \langle JM''| = 1$ , sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle JM + 2 | J_1 | JM + 1\rangle \langle JM + 1 | A_1 | JM\rangle &= \langle JM + 2 | A_1 | JM + 1\rangle \\ &\times \langle JM + 1 | J_1 | JM\rangle \end{aligned} \quad (4.27)$$

Cette dernière relation, vraie quelle que soit la valeur de  $M$ , permet d'affirmer que les éléments de matrice de l'opérateur  $A_1$  sont proportionnels à ceux de l'opérateur  $J_1$ , le coefficient de proportionnalité étant indépendant de  $M$ . Ce résultat peut s'écrire :

$$\langle JM + 1 | A_1 | JM \rangle = C \langle JM + 1 | J_1 | JM \rangle \quad (4.28)$$

avec  $C$  une constante indépendante de  $M$ .

En utilisant la relation de commutation,  $[J_{-1}, A_{-1}] = 0$  et en suivant la même démarche, on obtient :

$$\langle JM - 1 | A_{-1} | JM \rangle = C' \langle JM - 1 | J_{-1} | JM \rangle \quad (4.29)$$

avec  $C'$  une constante indépendante de  $M$ .

Finalement en utilisant les relations de commutation  $[J_1, A_0] = -\hbar A_1$  et  $[J_{-1}, A_0] = \hbar A_{-1}$  ainsi que les résultats obtenus précédemment, on montre que :

$$\langle JM | A_0 | JM \rangle = C \langle JM | J_0 | JM \rangle = C' \langle JM | J_0 | JM \rangle \quad (4.30)$$

Ainsi les constantes de proportionalité  $C$  et  $C'$  sont égales et les éléments de matrice de l'opérateur vectoriel  $\vec{A}$  sont donc proportionnels à ceux de  $\vec{J}$ .

Ce résultat fondamental s'écrit :

$$\langle JM | \vec{A} | JM' \rangle = C \langle JM | \vec{J} | JM' \rangle \quad (4.31)$$

avec  $C$  une constante indépendante de  $M$  et  $M'$ .

Nous allons maintenant chercher à déterminer l'expression de cette constante. Pour cela nous allons exprimer le produit scalaire entre les opérateurs  $\vec{A}$  et  $\vec{J}$  :

$$\begin{aligned} \vec{A} \cdot \vec{J} &= A_x J_x + A_y J_y + A_z J_z \\ &= A_0 J_0 - A_1 J_{-1} - A_{-1} J_1 \end{aligned} \quad (4.32)$$

Calculons la valeur moyenne de ce produit scalaire :

$$\begin{aligned} \langle JM | \vec{A} \cdot \vec{J} | JM \rangle &= \langle JM | A_0 J_0 + A_1 J_{-1} + A_{-1} J_1 | JM \rangle \\ &= C [\langle JM | J_0^2 | JM \rangle - \langle JM | J_1 J_{-1} | JM \rangle - \langle JM | J_{-1} J_1 | JM \rangle] \\ &= C \langle JM | \vec{J}^2 | JM \rangle \\ &= C J(J+1) \end{aligned} \quad (4.33)$$

Ainsi nous en déduisons la relation entre les deux opérateurs dans le sous-espace  $| JM \rangle$  :

$$\vec{A} = \frac{\langle JM | \vec{A} \cdot \vec{J} | JM \rangle}{\langle JM | \vec{J}^2 | JM \rangle} \vec{J} \quad (4.34)$$

Ce résultat est fondamental et va nous permettre d'établir l'expression des opérateurs effectifs utilisés dans les sections précédentes.

### 4.2.3 Applications du théorème de Wigner-Eckart

Analysons le problème de l'hamiltonien effectif de spin-orbite en couplage  $LS$ . Nous avons accepté que l'hamiltonien de spin-orbite pouvait être remplacé, au sein d'un terme  $LS$ , par l'opérateur :

$$H_{SO} = A(\gamma, LS) \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (4.35)$$

À partir du théorème de Wigner-Eckart, nous pouvons écrire :

$$\vec{l}_i = \frac{\langle LM_L | \vec{l}_i \cdot \vec{L} | LM_L \rangle}{\langle LM_L | \vec{L}^2 | LM_L \rangle} \vec{L} \quad (4.36)$$

et,

$$\vec{s}_i = \frac{\langle SM_S | \vec{s}_i \cdot \vec{S} | SM_S \rangle}{\langle SM_S | \vec{S}^2 | SM_S \rangle} \vec{S} \quad (4.37)$$

Le produit scalaire entre les moments cinétiques individuels peut alors s'exprimer simplement comme :

$$\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = \frac{\langle LM_L | \vec{l}_i \cdot \vec{L} | LM_L \rangle}{\langle LM_L | \vec{L}^2 | LM_L \rangle} \times \frac{\langle SM_S | \vec{s}_i \cdot \vec{S} | SM_S \rangle}{\langle SM_S | \vec{S}^2 | SM_S \rangle} \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (4.38)$$

Finalement, l'hamiltonien de spin-orbite s'écrit :

$$\begin{aligned} H_{SO} &= \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \\ &= \underbrace{\left\{ \sum_i \frac{\langle LM_L | \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{L} | LM_L \rangle}{L(L+1)} \times \frac{\langle SM_S | \vec{s}_i \cdot \vec{S} | SM_S \rangle}{S(S+1)} \right\}}_{A(\gamma, S, L)} \vec{L} \cdot \vec{S} \end{aligned} \quad (4.39)$$

**Exercice 4.1 :** On note  $\mathcal{O}$  un opérateur qui s'écrit comme une somme d'opérateurs mono-électroniques  $\mathcal{O}(i)$ , c'est-à-dire  $\mathcal{O} = \sum_i \mathcal{O}(i)$ . Dans le cas d'un système à 2 électrons, montrer que l'action d'un tel opérateur sur un déterminant de Slater satisfait la relation suivante :

$$\mathcal{O}(m_1^{m_{s1}}, m_2^{m_{s2}}) = (\mathcal{O} m_1^{m_{s1}}, m_2^{m_{s2}}) + (m_1^{m_{s1}}, \mathcal{O} m_2^{m_{s2}})$$

Pour la configuration électronique  $p^2$ , en déduire l'action de l'opérateur  $\sum_{i=1}^2 \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i$  sur le déterminant de Slater  $(1^-, -1^+)$ .

Même question pour la configuration  $d^2$

**Exercice 4.2 :** Pour une configuration  $n_1 l_1 n_2 l_2$  et quels que soient les nombres quantiques  $m_1, m_2, m_{s1}$  et  $m_{s2}$ , montrer que :

$$\left( \sum_{i=1}^2 \vec{l}_i^2 \right) (m_1^{m_{s1}}, m_2^{m_{s2}}) = [l_1(l_1+1) + l_2(l_2+1)] (m_1^{m_{s1}}, m_2^{m_{s2}}) \quad (4.40)$$

En déduire l'action de l'opérateur  $\sum_{i=1}^2 \vec{l}_i^2$  sur un état quantique  $|LM_L SM_S\rangle$ .

**Exercice 4.3 :** Déterminer les niveaux  $(j_1, j_2)_J$  pour la configuration  $pd$ . Vérifier que vous retrouvez la dégénérescence de la configuration.



## Chapitre 5

# Structure électronique d'une molécule à un seul électron

Une molécule est un assemblage d'atomes stabilisé principalement par les interactions électrostatiques. Contrairement au cas des atomes, la présence de plusieurs noyaux apporte une petite difficulté supplémentaire dans la mesure où chaque noyau est un centre de force pour les électrons, ces différents centres de force n'étant pas localisés spatialement en un même point. La belle symétrie sphérique, point de départ de toutes les approches théoriques en physique atomique, est maintenant perdue. Dans le cadre de ce cours de physique moléculaire, nous nous restreindrons au cas de molécules diatomiques.

### 5.1 Hamiltonien du système

Précisons tout d'abord les notations que nous utiliserons par la suite. On note  $\vec{R}_A$  et  $\vec{R}_B$  les vecteurs positions des noyaux A et B, respectivement de masse  $M_A$  et  $M_B$  et de charge  $Z_A$  et  $Z_B$ . On note  $R = \|\vec{R}_A - \vec{R}_B\|$  la distance entre les deux noyaux. On parlera de distance internucléaire ou interatomique.

On note  $m$  la masse des électrons repérés dans l'espace par le vecteur position  $\vec{r}_i$ . Les distances entre l'électron  $i$  et les noyaux A et B seront notées respectivement  $r_i^{(A)}$  et  $r_i^{(B)}$ . La distance entre les électrons  $i$  et  $j$  est notée  $r_{ij}$ . Le nombre d'électrons est noté  $n$ . Dans une molécule neutre, on aura bien évidemment  $n = Z_A + Z_B$ . L'ensemble des notations est résumé sur la figure 5.1 dans le cas où  $n=2$ .

L'hamiltonien non relativiste de la molécule, somme des opérateurs d'énergie cinétique et poten-

tielle, peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned}
 H &= \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2M_A}\vec{\nabla}_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B}\vec{\nabla}_B^2 + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\right)}_{H_N} \\
 &+ \underbrace{\sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_A}{r_i^{(A)}} + \frac{Z_B}{r_i^{(B)}}\right)\right)}_{H_0} \\
 &+ \underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{H_e}
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Les états stationnaires, solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, seront caractérisés par la fonction d'onde  $\Psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  qui dépendra dans le cas général des coordonnées nucléaires et des coordonnées électroniques.

Comme la masse des protons est très grande devant celle de l'électron, nous allons procéder à une approximation fondamentale en physique moléculaire, appelée approximation de Born-Oppenheimer ou approximation adiabatique, qui consiste à traiter les électrons pour une configuration fixe des noyaux. En effet, du fait de la grande différence de masse entre ces particules, la dynamique des noyaux est beaucoup plus lente que celle des électrons. Nous allons donc tout d'abord résoudre le problème électronique, c'est-à-dire déterminer la fonction d'onde électronique de la molécule, pour une configuration figée des noyaux. En notant  $T_N$  l'opérateur d'énergie cinétique des deux noyaux, l'hamiltonien  $H$  peut se scinder en deux termes :

$$H = H^{(0)} + \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2M_A}\vec{\nabla}_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B}\vec{\nabla}_B^2\right)}_{T_N} \tag{5.2}$$

avec,

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{Z_A}{r_i^{(A)}} + \frac{Z_B}{r_i^{(B)}} \right) \right] + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \tag{5.3}$$

Comme les noyaux sont figés, nous allons tout d'abord résoudre l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien  $H^{(0)}$ .

Par contre, il est important de noter que la fonction d'onde électronique, solution de l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien Born-Oppenheimer  $H^{(0)}$ , dépendra de la distance internucléaire via les distances  $r_i^{(A)}$  et  $r_i^{(B)}$ . On parlera de dépendance paramétrique par rapport à la distance internucléaire  $R$ . La fonction d'onde électronique du système, solution de  $H^{(0)}$ , s'écrira  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R)$ . Cette fonction d'onde satisfait donc à l'équation de Schrödinger :

$$H^{(0)}\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) = E(R) \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) \tag{5.4}$$

avec  $E(R)$  l'énergie propre associée à l'état stationnaire. Cette énergie dépendra de la distance internucléaire  $R$ .

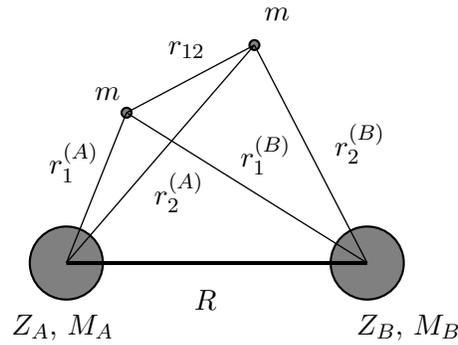
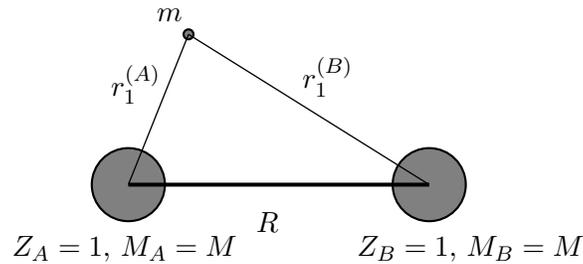


FIGURE 5.1 – Molécule diatomique avec deux électrons.

Comme en physique atomique, nous allons tout d'abord étudier le cas d'une molécule possédant un seul électron, permettant ainsi de s'affranchir du terme de répulsion entre électrons, puis nous construirons un formalisme pour traiter le cas de molécules diatomiques possédant plusieurs électrons. Un système moléculaire possédant un seul électron ne peut être bien évidemment qu'un système ionisé. Partons du système moléculaire le plus simple, à savoir l'ion  $H_2^+$ , composé de deux protons (masse notée  $M$ ) et d'un électron. Dans ce cas, les deux noyaux sont identiques, on parlera de molécule diatomique homonucléaire. Dans le cas contraire, on parlera de molécule diatomique hétéronucléaire. L'ion  $H_2^+$  est représenté schématiquement sur la figure 5.2.

FIGURE 5.2 – Représentation schématique de l'ion  $H_2^+$ .

L'hamiltonien Born-Oppenheimer pour l'ion  $H_2^+$  s'écrit alors :

$$H^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_1^{(A)}} + \frac{1}{r_1^{(B)}} - \frac{1}{R} \right) \quad (5.5)$$

## 5.2 Règles de commutation et symétrie moléculaire

Analysons tout d'abord les règles de commutation de l'hamiltonien avec les opérateurs de moment cinétique. Comme l'hamiltonien non relativiste ne dépend pas du spin, l'hamiltonien commute avec  $\vec{s}$

et donc avec  $\vec{s}^2$  et  $s_z$ .

Le système physique, du fait de la perte de la symétrie sphérique, ne commute plus avec l'opérateur vectoriel  $\vec{l}$ . Prenons l'axe ( $Oz$ ) coïncidant avec l'axe internucléaire engendré par les deux noyaux. Le système physique est invariant par rotation autour de cet axe. De cette symétrie cylindrique, il s'ensuit que l'hamiltonien commute avec  $l_z$  et donc bien évidemment avec  $l_z^2$ , ce qui sera important par la suite.

On note  $O$  le milieu du segment reliant les deux noyaux. Considérons l'opérateur d'inversion, noté  $\mathcal{I}$ , qui transforme le vecteur position de l'électron  $\vec{r}$  en  $-\vec{r}$ . Lors de cette transformation, le système physique est inchangé, comme il apparaît sur la figure 5.3. Cela veut dire que l'opérateur  $\mathcal{I}$  commute avec l'hamiltonien et que les états propres moléculaires devront être états propres de l'opérateur d'inversion. Comme  $\mathcal{I}^2$  est égal à l'opérateur identité, les états propres de l'hamiltonien devront être symétriques (valeur propre égale à  $+1$ ) ou antisymétriques (valeur propre égale à  $-1$ ) par rapport à l'inversion. Pour un état symétrique, on parlera d'états *gerade* (notation  $g$ ) alors que pour un état antisymétrique, on parlera d'états *ungerade* (notation  $u$ ).

Il apparaît également que l'application de cet opérateur d'inversion transforme  $\vec{r}_1^A$  en  $-\vec{r}_1^B$  et  $\vec{r}_1^B$  en  $-\vec{r}_1^A$ , ce qui aura des conséquences importantes comme nous le verrons par la suite.

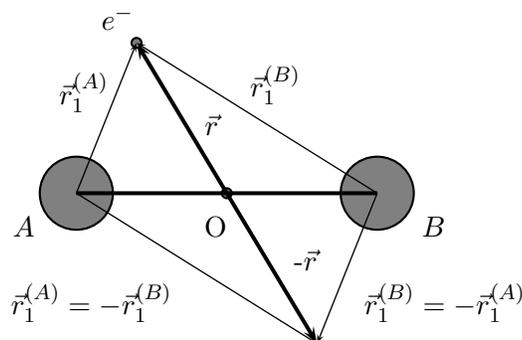


FIGURE 5.3 – Action de l'opérateur d'inversion dans une molécule diatomique homonucléaire où  $A$  et  $B$  sont deux noyaux identiques.

Nous pouvons également noter que tous les plans passant par l'axe internucléaire seront plans de symétrie. L'axe ( $Oz$ ) sera pris le long de l'axe internucléaire. Prenons les plans ( $yz$ ) et ( $xz$ ) comme plans de symétrie et notons  $\sigma_{yz}$  et  $\sigma_{xz}$  les opérateurs de symétrie par rapport à ces deux plans. Comme le système physique est invariant dans ces deux opérations de symétrie, l'hamiltonien commute avec les opérateurs  $\sigma_{yz}$  et  $\sigma_{xz}$ . Les états propres moléculaires seront donc symétrique ou antisymétrique par rapport à ces opérations de symétrie. Comme  $\sigma_{yz}^2 = \sigma_{xz}^2 = 1$ , les valeurs propres seront égales à  $+1$  (état symétrique avec la notation  $+$ ) ou  $-1$  (état antisymétrique avec la notation  $-$ ).

### 5.3 Action des opérateurs de symétrie sur les orbitales atomiques

Les fonctions d'onde électroniques connues sont les fonctions d'onde atomiques. Elles seront utilisées pour construire les fonctions d'onde moléculaires. La notation générale de la partie spatiale d'une orbitale atomique est  $\phi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) \mathcal{Y}_{lm}(\theta, \varphi) = R_{nl}(r) g_{lm}(\theta) e^{im\varphi}$ . Nous allons nous intéresser à l'action des opérateurs commutant avec l'hamiltonien sur une orbitale atomique centrée sur le noyau

$A$ , à savoir  $\phi_{nlm}(\vec{r}^{(A)})$ . En notation de Dirac, nous noterons cet état atomique centré sur  $A$  (respectivement sur  $B$ ) comme  $|nlm\rangle_A$  (respectivement  $|nlm\rangle_B$ ).

1.  $l_z \phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)}) = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)}) = m \hbar \phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)})$ . Ainsi, nous pouvons écrire :

$$l_z |nlm\rangle_{A/B} = m \hbar |nlm\rangle_{A/B} \quad (5.6)$$

On en déduit que :

$$l_z^2 |nlm\rangle_{A/B} = m^2 \hbar^2 |nlm\rangle_{A/B} = \lambda^2 \hbar^2 |nlm\rangle_{A/B} \quad (5.7)$$

avec  $\lambda = |m|$ .

2.  $\mathcal{I} \phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)}) = \phi_{nlm}(-\vec{r}^{(B/A)}) = (-1)^l \phi_{nlm}(\vec{r}^{(B/A)})$ . Ainsi, nous pouvons écrire :

$$\mathcal{I} |nlm\rangle_{A/B} = (-1)^l |nlm\rangle_{B/A} \quad (5.8)$$

Cet opérateur de symétrie est à considérer uniquement dans le cas des molécules homonucléaires.

3. Analysons l'action de l'opérateur  $\sigma_{xz}$  sur  $\phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)})$  :

$$\begin{aligned} \sigma_{xz} \phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)}) &= \sigma_{xz} \phi_{nlm}(r^{(A/B)}, \theta^{(A/B)}, \varphi^{(A/B)}) \\ &= \phi_{nlm}(r^{(A/B)}, \theta^{(A/B)}, -\varphi^{(A/B)}) \\ &= R_{nl}(r^{(A/B)}) \mathcal{Y}_{lm}^*(\theta^{(A/B)}, \varphi^{(A/B)}) \end{aligned} \quad (5.9)$$

Comme  $\mathcal{Y}_{lm}^*(\theta^{(A/B)}, \varphi^{(A/B)}) = (-1)^m \mathcal{Y}_{l-m}(\theta^{(A/B)}, \varphi^{(A/B)})$ , on en déduit :

$$\begin{aligned} \sigma_{xz} \phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)}) &= (-1)^m R_{nl}(r^{(A/B)}) \mathcal{Y}_{l-m}(\theta^{(A/B)}, \varphi^{(A/B)}) \\ &= (-1)^m \phi_{nl-m}(\vec{r}^{(A/B)}) \end{aligned} \quad (5.10)$$

Ainsi, nous pouvons écrire :

$$\sigma_{xz} |nlm\rangle_{A/B} = (-1)^m |nl-m\rangle_{A/B} \quad (5.11)$$

On notera  $\sigma_V$  cet opérateur de symétrie.

4. Pour l'action de  $\sigma_{yz}$  sur  $\phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)})$ , nous avons :

$$\begin{aligned} \sigma_{yz} \phi_{nlm}(\vec{r}^{(A/B)}) &= \sigma_{yz} \phi_{nlm}(r^{(A/B)}, \theta^{(A/B)}, \varphi^{(A/B)}) \\ &= \phi_{nlm}(r^{(A/B)}, \theta^{(A/B)}, \pi - \varphi^{(A/B)}) \\ &= (-1)^m \times (-1)^m \phi_{nl-m}(\vec{r}^{(A/B)}) \\ &= \phi_{nl-m}(\vec{r}^{(A/B)}) \end{aligned} \quad (5.12)$$

Ainsi, nous pouvons écrire :

$$\sigma_{yz} |nlm\rangle_{A/B} = |nl-m\rangle_{A/B} \quad (5.13)$$

On notera  $\sigma'_V$  cet opérateur de symétrie.

Comme l'hamiltonien ne dépend pas des coordonnées de spin et comme les opérateurs de symétrie n'agissent pas dans l'espace des spins, on en déduit que  $\vec{s}^2$  et  $s_z$  commutent avec  $H$ ,  $l_z$ ,  $l_z^2$ ,  $\sigma_V$ ,  $\sigma'_V$  et  $\mathcal{I}$ . Les opérateurs  $\sigma_V$  et  $\sigma'_V$  jouent le même rôle, seul l'opérateur  $\sigma'_V$  sera retenu par convention. L'opérateur  $l_z$  ne commute pas avec  $\sigma'_V$  alors que  $l_z^2$  commute avec  $\sigma'_V$ .

À partir de l'ensemble de ces résultats, on remarque que  $H$ ,  $\vec{s}^2$ ,  $s_z$ ,  $l_z^2$ ,  $\sigma'_V$  et  $\mathcal{I}$  constituent un ensemble complet d'opérateurs qui commutent entre eux (ECOC) pour une molécule diatomique homonucléaire. Les bons nombres quantiques qui caractériseront un état moléculaire mono-électronique seront  $s$ ,  $m_s$ ,  $\lambda$  et les nombres quantiques associés aux opérateurs de symétrie  $\sigma'_V$  et  $\mathcal{I}$ .

Dans le cas d'une molécule hétéronucléaire, l'ECOC sera composé de  $H$ ,  $\vec{s}^2$ ,  $s_z$ ,  $l_z^2$  et  $\sigma'_V$ . Les bons nombres quantiques qui caractériseront un état moléculaire mono-électronique seront  $s$ ,  $m_s$ ,  $\lambda$  et le nombre quantique associé à l'opérateur de symétrie  $\sigma'_V$ .

Notons finalement que  $s$  pourra être omis car il sera toujours égal à  $1/2$ .

## 5.4 Construction des états moléculaires par la méthode CLOA

Nous allons chercher à construire des orbitales moléculaires mono-électroniques pour une molécule diatomique avec un seul électron comme  $H_2^+$ ,  $\text{HeH}^{2+}$ ... Comme ce système est composé de deux centres  $A$  et  $B$ , il est naturel de construire ces états comme combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA) centrées sur  $A$  et  $B$ . Notons  $|\varphi_A\rangle$  et  $|\varphi_B\rangle$  deux orbitales atomiques normalisées centrées respectivement sur  $A$  et  $B$ . L'état moléculaire va s'écrire dans ce formalisme comme :

$$|\varphi\rangle = c_A |\varphi_A\rangle + c_B |\varphi_B\rangle \quad (5.14)$$

Les fonctions d'onde atomiques ainsi que les coefficients  $c_A$  et  $c_B$  seront pris réels. L'énergie du système moléculaire va s'écrire comme :

$$E = \frac{\langle \varphi | H^{(0)} | \varphi \rangle}{\langle \varphi | \varphi \rangle} \quad (5.15)$$

On en déduit la relation suivante :

$$(c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B \mathcal{S}_{AB}) E = c_A^2 \mathcal{H}_{AA} + c_B^2 \mathcal{H}_{BB} + 2c_A c_B \mathcal{H}_{AB} \quad (5.16)$$

Dans cette dernière expression, on a  $\mathcal{H}_{AA} = \langle \varphi_A | H^{(0)} | \varphi_A \rangle$ ,  $\mathcal{H}_{BB} = \langle \varphi_B | H^{(0)} | \varphi_B \rangle$ ,  $\mathcal{H}_{AB} = \langle \varphi_A | H^{(0)} | \varphi_B \rangle$  et finalement  $\mathcal{S}_{AB} = \langle \varphi_A | \varphi_B \rangle$ , appelée l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques centrées sur  $A$  et  $B$ . Notons que  $\mathcal{H}_{AB} = \mathcal{H}_{BA}$  quand les fonctions d'onde atomiques sont réelles et que  $\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB}$  si les deux fonctions d'onde atomiques sont identiques, ce qui implique alors que la molécule est homonucléaire et que les deux orbitales soient identiques.

Analysons tout d'abord la dépendance de l'intégrale de recouvrement en fonction de la distance internucléaire  $R$ , en explicitant cette intégrale à deux centres :

$$\mathcal{S}_{AB}(R) = \int \varphi_A(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R}) \varphi_B(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R}) d^3\vec{r} \quad (5.17)$$

De cette expression, on remarque que  $\lim_{R \rightarrow \infty} \mathcal{S}_{AB}(R) = 0$  et  $\lim_{R \rightarrow 0} \mathcal{S}_{AB}(R) = 1$  (si les deux fonctions d'ondes atomiques sont identiques).  $\mathcal{S}_{AB}(R)$  sera une fonction monotone décroissante.

En utilisant les coordonnées elliptiques, cette intégrale à deux centres se calcule facilement. Dans ce nouveau système de coordonnées, les 3 coordonnées sont  $\eta = (r^{(A)} + r^{(B)})/R$ ,  $\nu = (r^{(A)} - r^{(B)})/R$  et l'angle azimutal  $\varphi$ . La coordonnée  $\eta$  varie entre 1 et  $+\infty$ . La coordonnée  $\nu$  varie entre -1 et +1 alors que  $\varphi$  est comprise entre 0 et  $2\pi$ . L'élément de volume  $d^3\vec{r}$  est égale à  $\frac{1}{8} R^3(\eta^2 - \nu^2) d\eta d\nu d\varphi$ . Dans le cas de deux orbitales 1s, l'intégrale de recouvrement en fonction de la distance  $R$  s'écrit :

$$\begin{aligned} S_{AB}(R) &= \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_1^\infty d\eta \int_{-1}^1 d\nu \frac{1}{8} R^3(\eta^2 - \nu^2) e^{-\eta R/a_0} \\ &= \left[ 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3} \left( \frac{R}{a_0} \right)^2 \right] e^{-R/a_0} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Cette intégrale de recouvrement entre les orbitales 1s de l'hydrogène est reproduite en figure 5.4.

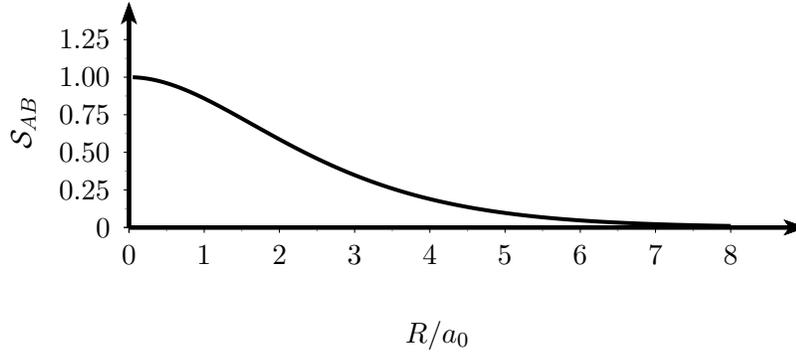


FIGURE 5.4 – Intégrale de recouvrement entre deux orbitales 1s de l'hydrogène en fonction de la distance internucléaire.

On peut également expliciter les intégrales de Coulomb  $\mathcal{H}_{AA}$  et  $\mathcal{H}_{BB}$  qui seront une fonction de la distance  $R$ . Pour l'élément de matrice  $\mathcal{H}_{AA}$ , nous trouvons :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{AA}(R) &= \langle \varphi_A | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^{(A)}} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r^{(B)}} - \frac{1}{R} \right) | \varphi_A \rangle \\ &= E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \varphi_A | \frac{1}{r^{(B)}} | \varphi_A \rangle \\ &= E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_A^* \left( \vec{r} - \frac{1}{2} \vec{R} \right) \frac{1}{r^{(B)}} \varphi_A \left( \vec{r} - \frac{1}{2} \vec{R} \right) d^3\vec{r} \\ &= E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \left| \varphi_A \left( \vec{r} - \frac{1}{2} \vec{R} \right) \right|^2 \frac{1}{r^{(B)}} d^3\vec{r}}_{\mathcal{I}_{AA>0}} \end{aligned} \quad (5.19)$$

avec  $r^{(B)} = \left\| \vec{r} + \frac{1}{2} \vec{R} \right\|$ .

De cette expression, on remarque que  $\mathcal{H}_{AA}$  tend vers l'énergie atomique  $E_A$  quand  $R$  tend vers l'infini. L'intégrale  $\mathcal{I}_{AA}$ , toujours positive, augmente quand  $R$  diminue mais moins vite que le terme de répulsion entre les deux noyaux. Ainsi  $\mathcal{H}_{AA}(R)$  et  $\mathcal{H}_{BB}(R)$  sont des fonctions monotones décroissantes (voir figure 5.5). Le calcul exact en coordonnées elliptiques entre deux orbitales 1s de l'hydrogène

donne :

$$\mathcal{H}_{AA}(R) = E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{a_0}{R}\right) e^{-2R/a_0} \quad (5.20)$$

En considérant le cas  $|\varphi\rangle_A = |\varphi\rangle_B$  (possible uniquement dans le cas d'une molécule homonucléaire), on aura  $\mathcal{H}_{AA}(R) = \mathcal{H}_{BB}(R)$ .

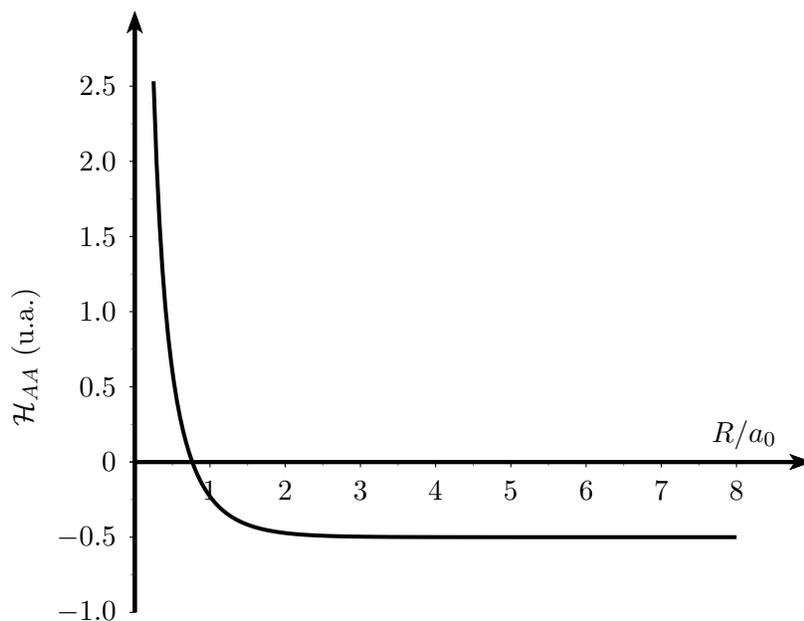


FIGURE 5.5 – L'élément de matrice  $\mathcal{H}_{AA}$  entre deux orbitales  $1s$  de l'hydrogène en fonction de la distance internucléaire.

Finalement, on peut expliciter les intégrales de résonance  $\mathcal{H}_{AB}$  et  $\mathcal{H}_{BA}$  qui seront une fonction de la distance  $R$  entre les deux noyaux. Pour  $\mathcal{H}_{AB}$ , on a :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{AB}(R) &= \langle \varphi_A | \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r^{(B)}} \right) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r^{(A)}} - \frac{1}{R} \right) | \varphi_B \rangle \\ &= E_B S_{AB} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \varphi_A | \frac{1}{r^{(A)}} - \frac{1}{R} | \varphi_B \rangle \\ &= \left( E_B + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \right) S_{AB} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \varphi_A^* \left( \vec{r} - \frac{1}{2} \vec{R} \right) \frac{1}{r^{(A)}} \varphi_B \left( \vec{r} + \frac{1}{2} \vec{R} \right) d^3 \vec{r}}_{\mathcal{I}_{AB} > 0 \text{ ou } < 0} \quad (5.21) \end{aligned}$$

avec  $r^{(A)} = \left\| \vec{r} - \frac{1}{2} \vec{R} \right\|$ .

De cette expression, on remarque que cette intégrale de résonance tend vers zéro quand  $R$  tend vers l'infini. Par contre, l'intégrale  $\mathcal{I}_{AB}$  apparaissant dans l'équation (5.21) peut être positive ou négative. Notons que dans le cas d'orbitales atomiques  $ns$ , cette intégrale sera toujours positive quand  $R \gg a_0$ .

Les fonctions  $\mathcal{H}_{AB}(R)$  et  $\mathcal{H}_{BA}(R)$  sont des fonctions qui admettent un minimum pour une valeur particulière de  $R$  (voir figure 5.6). Le calcul exact en coordonnées elliptiques entre orbitales 1s de l'hydrogène donne :

$$\mathcal{H}_{AB}(R) = \left(E_B + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}\right) \left[1 + \frac{R}{a_0} + \frac{1}{3}\left(\frac{R}{a_0}\right)^2\right] e^{-R/a_0} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left[\left(1 + \frac{R}{a_0}\right) e^{-R/a_0}\right] \quad (5.22)$$

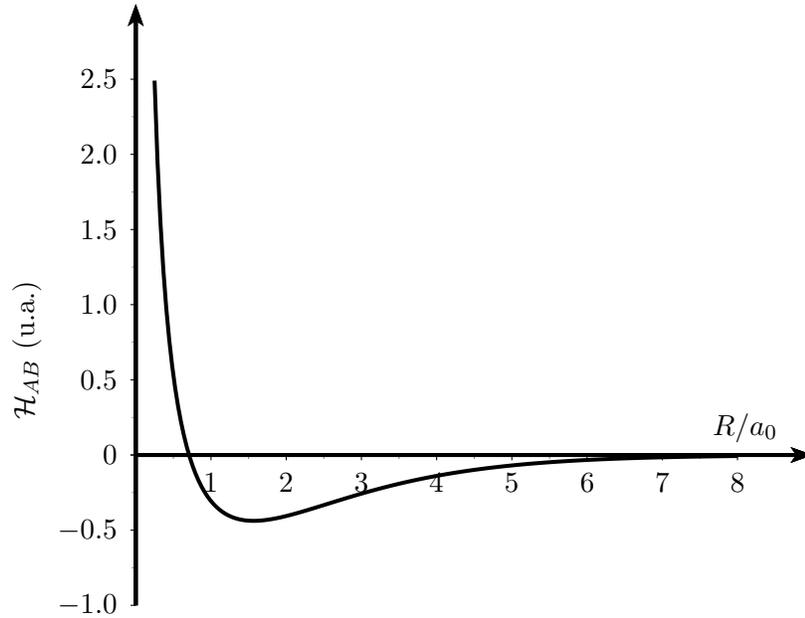


FIGURE 5.6 – L'élément de matrice  $\mathcal{H}_{AB}$  entre deux orbitales 1s de l'hydrogène en fonction de la distance internucléaire.

Afin de déterminer les coefficients  $c_A$  et  $c_B$ , l'énergie  $E$  doit être minimale, c'est-à-dire  $\frac{\partial E}{\partial c_A} = \frac{\partial E}{\partial c_B} = 0$ . On trouve alors deux équations :

$$\begin{cases} (\mathcal{H}_{AA} - E) c_A + (\mathcal{H}_{AB} - E S_{AB}) c_B = 0 \\ (\mathcal{H}_{AB} - E S_{AB}) c_A + (\mathcal{H}_{BB} - E) c_B = 0 \end{cases}$$

Une solution non-triviale de ce système de deux équations à deux inconnues est obtenue pour :

$$(\mathcal{H}_{AA} - E)(\mathcal{H}_{BB} - E) - (\mathcal{H}_{AB} - ES_{AB})^2 = 0 \quad (5.23)$$

$$E = \frac{1}{2} \left( \mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{BB} \pm \sqrt{(\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{BB})^2 + 4(\mathcal{H}_{AB} - ES_{AB})^2} \right) \quad (5.24)$$

• Si  $|\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{BB}| \gg |\mathcal{H}_{AB} - ES_{AB}|$ , on trouve  $E_1 \approx \mathcal{H}_{AA}$  et  $E_2 \approx \mathcal{H}_{BB}$ . Les états propres associés seront  $|\varphi_1\rangle \approx |\varphi_A\rangle$  et  $|\varphi_2\rangle \approx |\varphi_B\rangle$ . Les orbitales moléculaires coïncident approximativement avec les

fonctions d'onde atomiques. Dans cette situation, l'électron est fortement localisé soit sur le noyau A soit sur le noyau B. On parlera de liaison ionique.

• Si  $|\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{BB}| \approx |\mathcal{H}_{AB}|$ , l'électron sera délocalisé sur les deux centres et on parlera de liaison covalente.

À partir de l'équation (5.23), on obtient alors une équation du second degré par rapport à  $E$  :

$$(1 - \mathcal{S}_{AB}^2) E^2 + (2\mathcal{S}_{AB}\mathcal{H}_{AB} - \mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{BB})E + (\mathcal{H}_{AA}\mathcal{H}_{BB} - \mathcal{H}_{AB}^2) = 0 \quad (5.25)$$

La résolution de cette équation donne deux valeurs d'énergie qui dépendront paramétriquement de  $R$ , à travers les grandeurs  $\mathcal{H}_{AA}$ ,  $\mathcal{H}_{BB}$ ,  $\mathcal{H}_{AB}$  et  $\mathcal{S}_{AB}$ .

Dans le cas d'une molécule homonucléaire, on a  $|\varphi\rangle_A = |\varphi\rangle_B$  et donc  $\mathcal{H}_{AA} = \mathcal{H}_{BB}$ . On en déduit alors deux valeurs pour les énergies propres :

$$\begin{cases} E_1 = \frac{\mathcal{H}_{AA} + \mathcal{H}_{AB}}{1 + \mathcal{S}_{AB}} = E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \left(\frac{\mathcal{I}_{AA} + \mathcal{I}_{AB}}{1 + \mathcal{S}_{AB}}\right) \\ E_2 = \frac{\mathcal{H}_{AA} - \mathcal{H}_{AB}}{1 - \mathcal{S}_{AB}} = E_A + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \left(\frac{\mathcal{I}_{AA} - \mathcal{I}_{AB}}{1 - \mathcal{S}_{AB}}\right) \end{cases}$$

avec les vecteur propres associés donnés par :

$$\begin{cases} |\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \mathcal{S}_{AB})}} [|\varphi_A\rangle + |\varphi_B\rangle] \\ |\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 - \mathcal{S}_{AB})}} [|\varphi_A\rangle - |\varphi_B\rangle] \end{cases}$$

Examinons les énergies  $E_1$  et  $E_2$  des deux orbitales moléculaires ainsi construites. Quand  $R \rightarrow +\infty$ , les énergies  $E_1$  et  $E_2$  tendent vers  $E_A (=E_B)$ . L'électron se trouve alors soit sur A soit sur B et l'énergie du système est égale à l'énergie de l'atome A ou B. Quand  $R \rightarrow 0$ , on a  $\lim_{R \rightarrow 0} E_1 = \lim_{R \rightarrow 0} E_2 = +\infty$  du fait du terme de répulsion coulombienne entre les deux noyaux.

À partir des expressions précédentes pour  $E_1$  et  $E_2$  dans le cas d'une molécule homonucléaire, on en déduit :

$$E_2 - E_1 = \frac{2}{\underbrace{1 - \mathcal{S}_{AB}^2}_{>0}} (\underbrace{\mathcal{I}_{AB}}_{>0} - \underbrace{\mathcal{S}_{AB}\mathcal{I}_{AA}}_{>0}) \quad (5.26)$$

Analysons le comportement asymptotique de ces deux états, c'est-à-dire quand  $R \gg a_0$ , et distinguons deux cas.

• Cas  $\mathcal{I}_{AB} > 0$  : Comme  $|\mathcal{I}_{AB}| > \mathcal{I}_{AA} > \mathcal{S}_{AB}\mathcal{I}_{AA}$ , on aura toujours  $E_1 < E_2$ . On constate que l'énergie propre  $E_2$  sera toujours supérieure à  $E_A$ . On parlera d'**état moléculaire non-liant** ou d'**état moléculaire dissociatif**. L'énergie de cet état moléculaire  $|\varphi_2\rangle$  est une fonction monotone décroissante quand la distance internucléaire augmente. Regardons maintenant le comportement de l'énergie  $E_1$  en fonction de  $R$ . Quand  $R/a_0 \gg 1$ , on a  $E_1 < E_A$  alors que  $E_1$  tend vers  $+\infty$  quand  $R$  tend vers zéro. La fonction  $E_1(R)$  est donc une fonction non monotone, elle passera par un minimum pour une certaine distance  $R$ , appelée distance d'équilibre pour la molécule. Pour cette distance particulière, l'énergie  $E_1$  sera inférieure à  $E_A$ , on parlera d'**état moléculaire liant** ou d'**état moléculaire stable**.

• Cas  $\mathcal{I}_{AB} < 0$  : On aura toujours  $E_1 > E_2$ . Asymptotiquement  $E_2 < E_A$ . L'état moléculaire  $|\varphi_2\rangle$  sera l'état liant et la fonction  $E_2(R)$  présentera un minimum. Comme  $|\mathcal{I}_{AB}| > \mathcal{I}_{AA}$ , on aura  $E_1 > E_A$  et l'état moléculaire  $|\varphi_1\rangle$  sera l'état anti-liant.

Si la molécule est homonucléaire, ces états propres doivent être états propres de l'opérateur d'inversion  $\mathcal{I}$ . À partir des résultats obtenus précédemment, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}\mathcal{I} | \varphi_1 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}} [\mathcal{I} | \varphi_A \rangle + \mathcal{I} | \varphi_B \rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{AB})}} [(-1)^{l_B} | \varphi_B \rangle + (-1)^{l_A} | \varphi_A \rangle]\end{aligned}\tag{5.27}$$

et,

$$\begin{aligned}\mathcal{I} | \varphi_2 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}} [\mathcal{I} | \varphi_A \rangle - \mathcal{I} | \varphi_B \rangle] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{AB})}} [(-1)^{l_B} | \varphi_B \rangle - (-1)^{l_A} | \varphi_A \rangle]\end{aligned}\tag{5.28}$$

Pour que  $| \varphi_1 \rangle$  et  $| \varphi_2 \rangle$  soient états propres de l'opérateur d'inversion, il faut automatiquement que  $(-1)^{l_A} = (-1)^{l_B}$ . Considérons des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques de même valeur du nombre quantique orbital. Notons  $l$  cette valeur commune. On obtient alors :

$$\begin{cases} \mathcal{I} | \varphi_1 \rangle = (-1)^l | \varphi_1 \rangle \\ \mathcal{I} | \varphi_2 \rangle = (-1)^{l+1} | \varphi_2 \rangle \end{cases}$$

Si  $l$  est pair, les états moléculaires  $| \varphi_1 \rangle$  et  $| \varphi_2 \rangle$  seront respectivement symétriques et anti-symétriques par rapport à l'opérateur d'inversion  $\mathcal{I}$ . Par contre, Si  $l$  est impair, les états moléculaires  $| \varphi_1 \rangle$  et  $| \varphi_2 \rangle$  seront respectivement antisymétriques et symétriques par rapport à l'opérateur d'inversion  $\mathcal{I}$ .

#### 5.4.1 Combinaison linéaire d'orbitales $ns$

Considérons le cas de deux orbitales atomiques  $s$ , c'est-à-dire caractérisées par  $l=0$ . Dans ce cas, l'état moléculaire liant  $| \varphi_1 \rangle$  est symétrique par rapport à l'opérateur  $\mathcal{I}$ . Ce sera un état *gerade* (caractère g). L'état moléculaire anti-liant  $| \varphi_2 \rangle$  sera par contre *ungerade* (caractère u). On trouve également que  $| \varphi_1 \rangle$  et  $| \varphi_2 \rangle$  sont états propres de  $l_z$  et de  $l_z^2$  avec la valeur propre 0 car  $m=0$ . On parlera d'états moléculaires  $\sigma$ , correspondant à  $\lambda = | m | = 0$ . Comme  $m = 0$ , on remarque également que  $| \varphi_1 \rangle$  et  $| \varphi_2 \rangle$  sont des états propres des opérateurs de symétrie  $\sigma_{xz}$  et  $\sigma_{yz}$ . Ils sont de plus symétriques par rapport à ces opérations de symétrie car  $\sigma_{xz} | \varphi_1 \rangle = +1 | \varphi_1 \rangle$  et  $\sigma_{yz} | \varphi_2 \rangle = +1 | \varphi_2 \rangle$ .

Ainsi l'état moléculaire  $| \varphi_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S_{AB})}} [| ns \rangle_A + | ns \rangle_B]$  pourra être noté, en notation spectroscopique,  $\sigma_g^+$  alors que l'état moléculaire  $| \varphi_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-S_{AB})}} [| ns \rangle_A - | ns \rangle_B]$  pourra être noté, en notation spectroscopique,  $\sigma_u^{*+}$ . Par convention, les états anti-liants sont notés avec une étoile. Comme les états  $\sigma$  ont automatiquement un caractère +, ce symbole pourra être omis. Comme  $E(1s) < E(2s) < E(3s) \dots$ , les états moléculaires de plus basse énergie seront formés à partir des orbitales  $1s$ . Pour une distance  $R$  fixée, la représentation schématique des deux états moléculaires est montrée en figure 5.7.

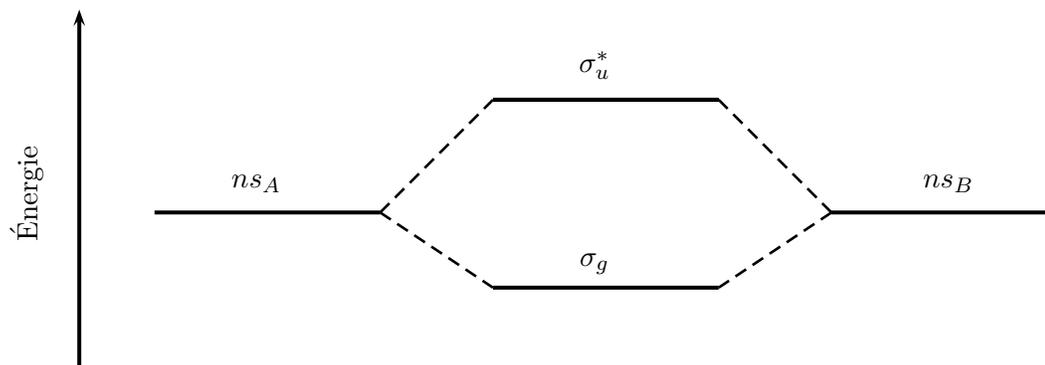


FIGURE 5.7 – Orbitales liante et anti-liante issues des orbitales atomiques  $n s_A$  et  $n s_B$  centrées sur les noyaux A et B, respectivement. Cette situation correspond au cas d'une molécule diatomique homonucléaire.

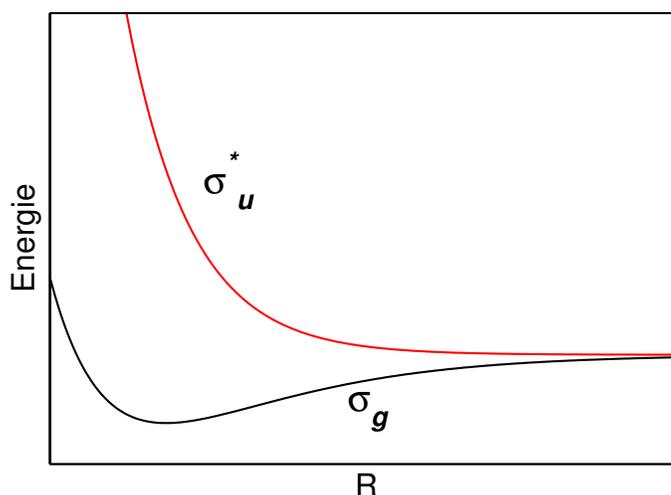


FIGURE 5.8 – Énergie des états moléculaires  $\sigma_g$  et  $\sigma_u^*$  en fonction de la distance interatomique  $R$ .

En fonction de la distance internucléaire, les énergies propres  $E_1(= E(\sigma_g))$  et  $E_2(= E(\sigma_u^*))$  sont reportées en figure 5.8. Pour interpréter le caractère liant et anti-liant, nous pouvons analyser la densité électronique liée au module au carré de la fonction d'onde électronique. Avant de les calculer explicitement, nous pouvons analyser la symétrie de la fonction d'onde par rapport au plan  $(xy)$  passant par le point O, milieu du segment reliant les deux noyaux. Cette opération de symétrie, notée  $\sigma_{xy}$ , s'écrit comme  $\sigma_{xy} = \sigma_{xz} \sigma_{yz} \mathcal{I}$ . On obtient :

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} |\varphi_1\rangle &= ((+1) \times (+1) \times (+1)) |\varphi_1\rangle \\ &= |\varphi_1\rangle \end{aligned} \quad (5.29)$$

et

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} |\varphi_2\rangle &= ((+1) \times (+1) \times (-1)) |\varphi_2\rangle \\ &= -|\varphi_2\rangle \end{aligned} \quad (5.30)$$

On en déduit que  $\varphi_1(x, y, z) = \varphi_1(x, y, -z)$  et  $\varphi_2(x, y, z) = -\varphi_2(x, y, -z) \forall x, y$  et  $z$ . Il s'ensuit que la fonction d'onde est automatiquement nulle dans le plan  $(Oxy)$ , perpendiculaire à l'axe internucléaire, pour l'état anti-liant  $|\varphi_2\rangle$ . Pour cet état, la densité électronique  $\rho_2(x, y, z=0) = |\varphi_2(x, y, z=0)|^2 = 0$ , ce qui n'est pas le cas pour l'état moléculaire liant.

La densité de probabilité de présence de l'électron pour les deux états moléculaires peut facilement se calculer explicitement. On trouve :

$$\begin{cases} |\varphi_1(\vec{r})|^2 = \frac{1}{2(1+S_{AB})} [|\varphi_{1s}(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R})|^2 + |\varphi_{1s}(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R})|^2 + 2\varphi_{1s}(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R})\varphi_{1s}(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R})] \\ |\varphi_2(\vec{r})|^2 = \frac{1}{2(1-S_{AB})} [|\varphi_{1s}(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R})|^2 + |\varphi_{1s}(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R})|^2 - 2\varphi_{1s}(\vec{r} - \frac{1}{2}\vec{R})\varphi_{1s}(\vec{r} + \frac{1}{2}\vec{R})] \end{cases}$$

Ces densités électroniques sont reproduites en figure 5.9.

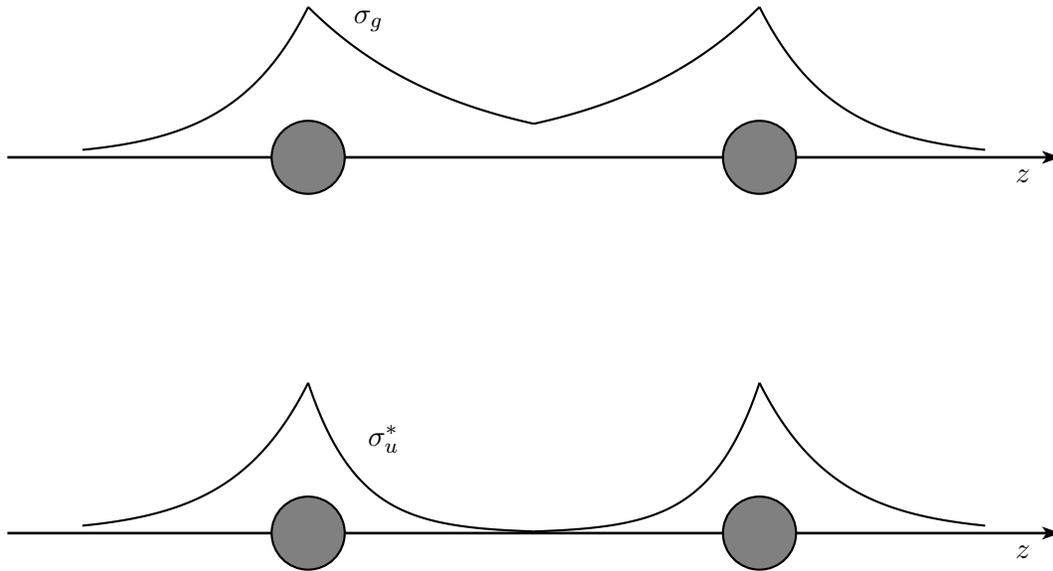


FIGURE 5.9 – Densité électronique pour les états moléculaires  $\sigma_g$  et  $\sigma_u^*$ .

À partir du principe d'antisymétrie, chaque état moléculaire pourra contenir deux électrons qui différeront par la valeur de  $m_s$  ( $=\pm 1/2$ ).

Dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire, pour mener à bien les calculs présentés précédemment, il faut calculer les grandeurs  $\mathcal{S}_{AB}$ ,  $\mathcal{H}_{AB}$ ,  $\mathcal{H}_{AA}$  ( $=\mathcal{H}_{BB}$ ). Pour les deux états moléculaires de la molécule  $\text{H}_2^+$  issus des orbitales atomiques  $1s$ , les fonctions d'onde atomiques peuvent être prises égales aux fonctions d'onde atomiques  $1s$  de l'atome d'hydrogène. Le minimum de l'énergie pour l'état liant est obtenu pour  $R=2,5 a_0$  et la profondeur du puits est égale à  $D_0=1,76$  eV. Un calcul exact donne  $R=2,0 a_0$  et  $D_0=2,79$  eV.

Pour améliorer les performances de ce calcul CLOA, nous pouvons suivre une approche variationnelle. En effet quand  $R \rightarrow 0$ , l'électron gravite autour d'un noyau d'hélium et la fonction d'onde électronique devrait tendre vers une fonction d'onde hydrogénoïde de charge  $Z=2$ . Par contre, quand

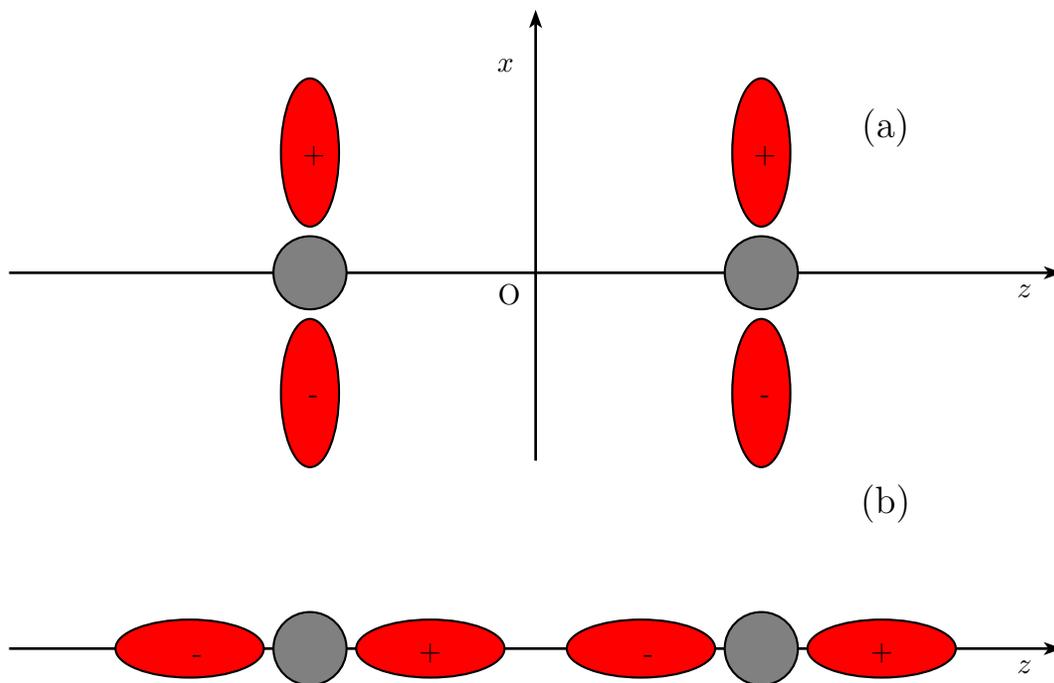


FIGURE 5.10 – Intégrale de résonance  $\mathcal{H}_{AB}$  : (a) entre deux orbitales  $np_x$  ; (b) entre deux orbitales  $np_z$ .

$R \rightarrow +\infty$ , l'électron gravite autour d'un noyau d'hydrogène et la fonction d'onde électronique doit tendre vers la fonction d'onde de l'atome d'hydrogène. Ainsi, en fonction de la distance  $R$ , la charge effective de la fonction hydrogénoïde évolue. On peut ainsi prendre comme fonctions de base des fonctions d'onde hydrogénoïdes de charge  $Z_{eff}$  qui sera un paramètre variationnel pour chaque valeur de  $R$ . Ces fonctions d'onde  $1s$  s'écrivent :

$$\varphi_{1s}(r_{A/B}) = \mathcal{N} e^{-Z_{eff}r/a_0} \quad (5.31)$$

avec  $\mathcal{N}$  un facteur de normalisation qui dépendra du paramètre variationnel  $Z_{eff}$ .

L'énergie  $E_1$  de l'état liant est calculée pour chaque valeur de  $R$  pour la valeur de  $Z_{eff}$  telle que  $\frac{\partial E_1}{\partial Z_{eff}} = 0$ . En suivant cette procédure, on trouve  $R=2,0 a_0$  et  $D_0=2,25$  eV. On peut encore améliorer ce modèle en remarquant que la présence du proton  $A$  va déformer le nuage électronique autour du proton  $B$  qui n'aura plus la symétrie sphérique. On parle d'effet de polarisation. Ceci peut se prendre en compte d'un point de vue variationnel en écrivant les fonctions d'onde atomique centrées sur  $A$  et  $B$  comme :

$$\varphi_{1s}(r_{A/B}) = \mathcal{N}(1 + \lambda z) e^{-Z_{eff}r/a_0} \quad (5.32)$$

avec  $\lambda$  un second paramètre variationnel tel que  $\lambda \rightarrow 0$  quand  $R \rightarrow +\infty$ . Le facteur de normalisation

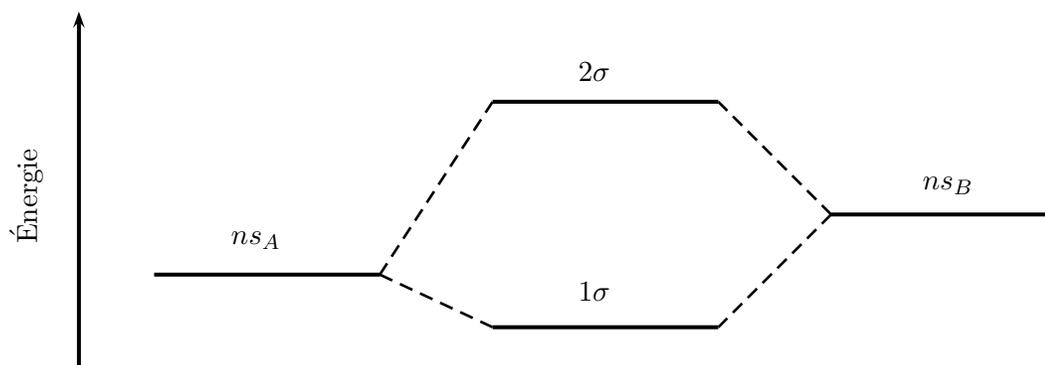


FIGURE 5.11 – Orbitales liante et anti-liante issues des orbitales atomiques  $ns_A$  et  $ns_B$  centrées sur les noyaux A et B, respectivement. Cette situation correspond au cas d'une molécule diatomique hétéronucléaire.

$\mathcal{N}$  dépend maintenant de  $\lambda$  et  $Z_{\text{eff}}$ .

L'énergie  $E_1$  de l'état liant est calculée pour chaque valeur de  $R$  pour les valeurs de  $Z_{\text{eff}}$  et  $\lambda$  telles que  $\frac{\partial E_1}{\partial Z_{\text{eff}}} = 0$  et  $\frac{\partial E_1}{\partial \lambda} = 0$ . En suivant cette nouvelle procédure, on trouve  $R=2,0 a_0$  et  $D_0=2,6 \text{ eV}$ , ce qui est relativement proche des valeurs exactes  $R=2,0 a_0$  et  $D_0=2,79 \text{ eV}$ .

#### 5.4.2 Combinaison linéaire d'orbitales $np$

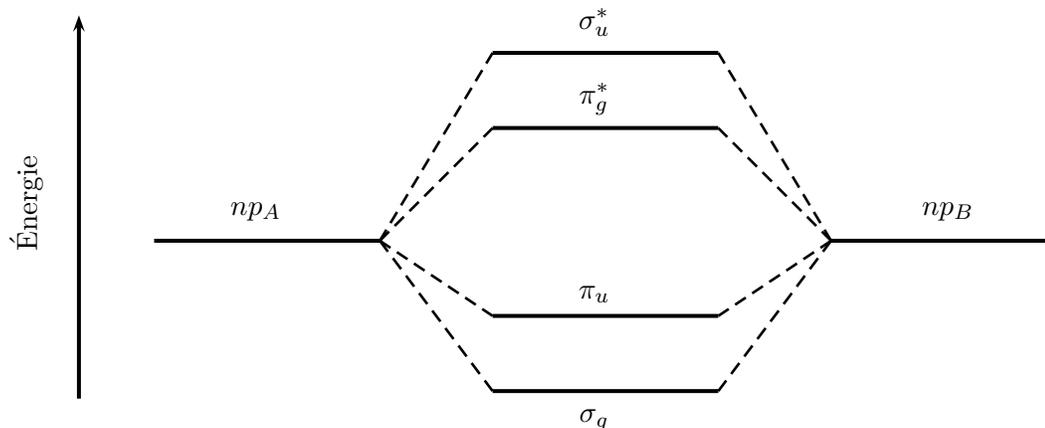


FIGURE 5.12 – Orbitales moléculaires issues des orbitales atomiques  $np_A$  et  $np_B$  centrées sur les noyaux A et B, respectivement.

Considérons le cas de deux orbitales atomiques  $np$ , c'est-à-dire caractérisées maintenant par  $l=1$ . Dans ce cas, pour une molécule diatomique homonucléaire, l'état moléculaire  $|\varphi_1\rangle$  est antisymétrique par rapport à l'opérateur  $\mathcal{I}$ . Ce sera un état *ungerade* (symbole u). L'état moléculaire  $|\varphi_2\rangle$  sera par contre *gerade* (symbole g). Quand  $l = 1$ , la projection du moment cinétique orbital peut être égale à  $0, \pm 1$ .

• Quand  $m = 0$ , les orbitales atomiques peuvent se noter  $np_z$  et les états moléculaires peuvent se construire comme dans le cas des orbitales  $ns$  pour donner des états  $\sigma_g$  et  $\sigma_u$ . Ainsi on aura :

$$|\sigma_u\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+\mathcal{S}_{AB})}} [ |np_z\rangle_A + |np_z\rangle_B ] \quad (5.33)$$

et,

$$|\sigma_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-\mathcal{S}_{AB})}} [ |np_z\rangle_A - |np_z\rangle_B ] \quad (5.34)$$

Ces états moléculaires sont états propres des opérateurs de symétrie  $\sigma_{xz}$  et  $\sigma_{yz}$ . Dans le cas d'orbitales moléculaires construites à partir d'orbitales atomiques  $np_z$ , l'intégrale  $\mathcal{I}_{AB}$  sera négative (voir figure 5.10) contrairement au cas des orbitales  $ns$ . Ainsi l'état  $\sigma_g$  sera liant et l'état  $\sigma_u$  sera non-liant et donc  $E(\sigma_g) < E(\sigma_u^*)$ .

• Quand  $m \neq 0$ , on voit que les états atomiques  $|nlm\rangle$  ne sont plus états propres des opérateurs de symétrie par rapport aux plans  $(Oxz)$  et  $(Oyz)$  contenant l'axe internucléaire (voir équations (5.11) et (5.13)). On note  $\lambda = |m|$ . Pour construire des états propres de cet opérateur, il suffit de prendre une combinaison linéaire d'états  $|nlm\rangle$  et  $|nl-m\rangle$  de la forme :

$$\begin{cases} |\varphi_\lambda^+\rangle_{A/B} = |nlm\rangle_{A/B} + |nl-m\rangle_{A/B} \\ |\varphi_\lambda^-\rangle_{A/B} = |nlm\rangle_{A/B} - |nl-m\rangle_{A/B} \end{cases}$$

Pour les états atomiques  $np$ , on note  $|np_x\rangle_{A/B} = |np1\rangle_{A/B} - |np-1\rangle_{A/B} \propto \sin\theta_{A/B} \cos\varphi_{A/B}$  et  $|np_y\rangle_{A/B} = |np1\rangle_{A/B} + |np-1\rangle_{A/B} \propto \sin\theta_{A/B} \sin\varphi_{A/B}$ .

$|np_x\rangle_{A/B}$  et  $|np_y\rangle_{A/B}$  sont des états propres de ces deux opérateurs de symétrie. En effet, on a :

$$\begin{aligned} \sigma_{xz} |np_x\rangle_{A/B} &= \sigma_{xz} |np1\rangle_{A/B} - \sigma_{xz} |np-1\rangle_{A/B} \\ &= -|np-1\rangle_{A/B} + |np1\rangle_{A/B} \\ &= |np_x\rangle_{A/B} \end{aligned} \quad (5.35)$$

et,

$$\begin{aligned} \sigma_{xz} |np_y\rangle_{A/B} &= \sigma_{xz} |np1\rangle_{A/B} + \sigma_{xz} |np-1\rangle_{A/B} \\ &= -|np-1\rangle_{A/B} - |np1\rangle_{A/B} \\ &= -|np_y\rangle_{A/B} \end{aligned} \quad (5.36)$$

De même, on trouve  $\sigma_{yz} |np_x\rangle_{A/B} = -|np_x\rangle_{A/B}$  et  $\sigma_{yz} |np_y\rangle_{A/B} = +|np_y\rangle_{A/B}$ .

Les états  $|np_x\rangle_{A/B}$  et  $|np_y\rangle_{A/B}$  sont états propres de l'opérateur  $l_z^2$  avec la valeur propre égale à 1. Ces états sont donc caractérisés par  $\lambda=1$  pour le cas d'orbitales  $np$  car les seules valeurs non nulles sont  $m = \pm 1$ . On parlera d'états moléculaires  $\pi$ .

À partir de ces états moléculaires, on peut former deux états moléculaires *gerade* tels que :

$$|\pi_g^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-\mathcal{S}_{AB})}} [ |np_y\rangle_A - |np_y\rangle_B ] \quad (5.37)$$

$$|\pi_g^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1-\mathcal{S}_{AB})}} [ |np_x\rangle_A - |np_x\rangle_B ] \quad (5.38)$$

et deux états moléculaires *ungerade* :

$$|\pi_u^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+\mathcal{S}_{AB})}} [np_y\rangle_A + np_y\rangle_B] \quad (5.39)$$

$$|\pi_u^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+\mathcal{S}_{AB})}} [np_x\rangle_A + np_x\rangle_B] \quad (5.40)$$

Les deux états moléculaires *gerade* sont dégénérés, c'est-à-dire ont la même énergie. De même pour les états moléculaires *ungerade*. On a donc :

$$\langle\pi_g^+ | H | \pi_g^+\rangle = \langle\pi_g^- | H | \pi_g^-\rangle \quad (5.41)$$

et,

$$\langle\pi_u^+ | H | \pi_u^+\rangle = \langle\pi_u^- | H | \pi_u^-\rangle \quad (5.42)$$

Les intégrales  $\mathcal{I}_{AB}$  entre les orbitales  $|np_{x/y}\rangle_A$  et  $|np_{x/y}\rangle_B$  sont positives (voir figure 5.10). Il s'ensuit que les deux états moléculaires  $|\pi_g\rangle$  sont des états moléculaires anti-liants alors que les états moléculaires  $|\pi_u\rangle$  sont des états moléculaires liants. Ceci est représenté en figure 5.12. On peut vérifier que :

$$\sigma_{xy} |\pi_u^\pm\rangle = \sigma_V \sigma'_V I |\pi_u^\pm\rangle = |\pi_u^\pm\rangle \quad (5.43)$$

et,

$$\sigma_{xy} |\pi_g^\pm\rangle = -|\pi_g^\pm\rangle \quad (5.44)$$

À partir du principe d'antisymétrie, on en déduit que 4 électrons pourront se placer dans les orbitales  $\pi_g$  (idem pour  $\pi_u$ ).

### 5.4.3 Généralisation pour les combinaisons linéaires d'orbitales $nl$

Pour les orbitales atomiques  $nl$ , le nombre quantique  $\lambda$  ( $=|m|$ ) peut prendre les valeurs 0, 1, 2, ...  $|l|$ . Pour  $\lambda = 0$  (état  $\sigma$ ), il y aura un état *gerade* et un état *ungerade*. Pour chaque valeur de  $\lambda \neq 0$ , on aura des états moléculaires *gerade* et *ungerade*, chacun doublement dégénérés. Ceci est résumé en Table 5.1.

Nous avons vu comment les orbitales moléculaires mono-électroniques d'une molécule homonucléaire pouvaient être construites. Cependant les écarts d'énergie entre les états moléculaires dépendent de la distance interatomique et l'ordre énergétique des orbitales peut être affecté. L'approche développée jusqu'à présent permet d'ordonner les orbitales moléculaires les unes par rapport aux autres dans le cas limite des atomes séparés, c'est-à-dire quand la distance interatomique est relativement grande. Dans cette approximation dite des atomes séparés, les états moléculaires sont notés par exemple  $\pi_u 2p$  (la notation moléculaire à gauche de la notation atomique). L'ordre des orbitales, dans le cas des atomes séparés, est :

$$E(\sigma_g 1s) < E(\sigma_u^* 1s) < E(\sigma_g 2s) < E(\sigma_u^* 2s) < E(\sigma_g 2p) < E(\pi_u 2p) < E(\pi_g^* 2p) < E(\sigma_u^* 2p) < \dots \quad (5.45)$$

Il est intéressant maintenant de regarder le second cas limite, appelé limite des atomes unis, dans lequel la distance interatomique tend vers zéro. Nous allons analyser ce cas limite dans la prochaine section.

Orbitales atomiques	Orbitales moléculaires	dégénérescence	Nombre maximal d'électrons
$ns$	$\sigma_g$	1	2
	$\sigma_u^*$	1	2
$np$	$\sigma_g$	1	2
	$\sigma_u^*$	1	2
	$\pi_g^*$	2	4
	$\pi_u$	2	4
$nd$	$\sigma_g$	1	2
	$\sigma_u^*$	1	2
	$\pi_g^*$	2	4
	$\pi_u$	2	4
	$\delta_g$	2	4
	$\delta_u^*$	2	4

TABLE 5.1 – Construction des orbitales moléculaires dans l'approche CLAO.

## 5.5 Diagramme de corrélation

Considérons l'ion moléculaire  $H_2^+$ . Si la distance entre les deux protons devient négligeable devant la distance caractéristique entre l'électron et les noyaux, le système retrouve sa symétrie sphérique. Le système moléculaire est alors assimilable à un électron gravitant autour d'un noyau de charge  $Z = 2$ . Ce système coïncide avec l'ion hydrogénoïde  $He^+$  dans le cas où  $R = 0$ . Les énergies des niveaux sont pris dans l'ordre hydrogénoïde, à savoir  $E(1s) < E(2s) < E(2p) < E(3s) < E(3p)$ . La parité des orbitales atomiques  $nl$  est la parité atomique. Comme O coïncide avec le noyau composé de deux protons, l'opérateur d'inversion est équivalent avec l'opérateur de parité atomique. Ainsi le caractère  $g/u$  sera donné pour une orbitale  $nl$  par la valeur de  $(-1)^l$ . Si  $l$  est pair (respectivement  $l$  impair), on aura un caractère  $g$  (respectivement  $u$ ).

Si nous déformons légèrement le noyau, ce qui revient à imposer une valeur faible mais non nulle de  $R$ , la symétrie sphérique est brisée au profit d'une symétrie cylindrique. L'électron est soumis alors à un champ électrostatique avec une composante non nulle le long de l'axe interatomique (Oz), ce qui peut être vu comme un effet Stark. Ainsi une levée de dégénérescence apparaît et les niveaux d'énergie dépendent maintenant de  $|m| = \lambda$ . D'un point de vue du modèle vectoriel, le moment cinétique orbital précesse autour de l'axe interatomique (Oz), la projection  $m$  étant conservée. Une orbitale ( $ns$ ) ne générera qu'une orbitale  $\sigma_g$ . On la notera  $ns\sigma_g$ . Cet état moléculaire sera doublement dégénéré (2 valeurs possibles de la projection du spin  $m_s$ ). Pour une orbitale  $np$ , les états moléculaires seront de symétrie  $u$  car  $l = 1$ . De plus, le nombre quantique  $\lambda$  peut prendre deux valeurs égales à 0 ou 1. Les états moléculaires seront donc  $np\sigma_u$  (de dégénérescence égale à 2) et  $np\pi_u$  (de dégénérescence égale à 4).

En suivant le même raisonnement, on trouve que les états moléculaires issus d'une orbitale  $nd$  seront alors  $nd\sigma_g$  (de dégénérescence égale à 2),  $nd\pi_g$  (de dégénérescence égale à 4) et  $nd\delta_g$  (de dégénérescence égale à 4). Pour tous les états moléculaires tels que  $\lambda \neq 0$ , la dégénérescence sera égale

à 4 ( $m_s = \pm 1/2$  et  $m_l = \pm \lambda$ ).

Sur la figure 5.13 on remarque que l'ordre des orbitales moléculaires est différent dans les deux cas limites. L'ordre des orbitales moléculaires va donc dépendre de la distance interatomique de la molécule. Quand on diminue la distance interatomique, on va passer de la limite "atomes séparés" à la limite "atome uni". Pour corréler les orbitales moléculaires, il faut utiliser **la règle de non croisement** qui impose que des états de même symétrie (caractère  $u/g$  et valeur de  $\lambda$ ) ne peuvent pas se croiser. Ceci revient à "relier" les orbitales de même symétrie les plus basses en énergie. On en déduit le diagramme de corrélation schématisé en figure 5.13 pour les orbitales moléculaires de plus basse énergie dans le cas d'une molécule homonucléaire.

Pour les molécules diatomiques hétéronucléaires, le diagramme de corrélation en figure 5.14 pour les orbitales moléculaires de plus basse énergie.

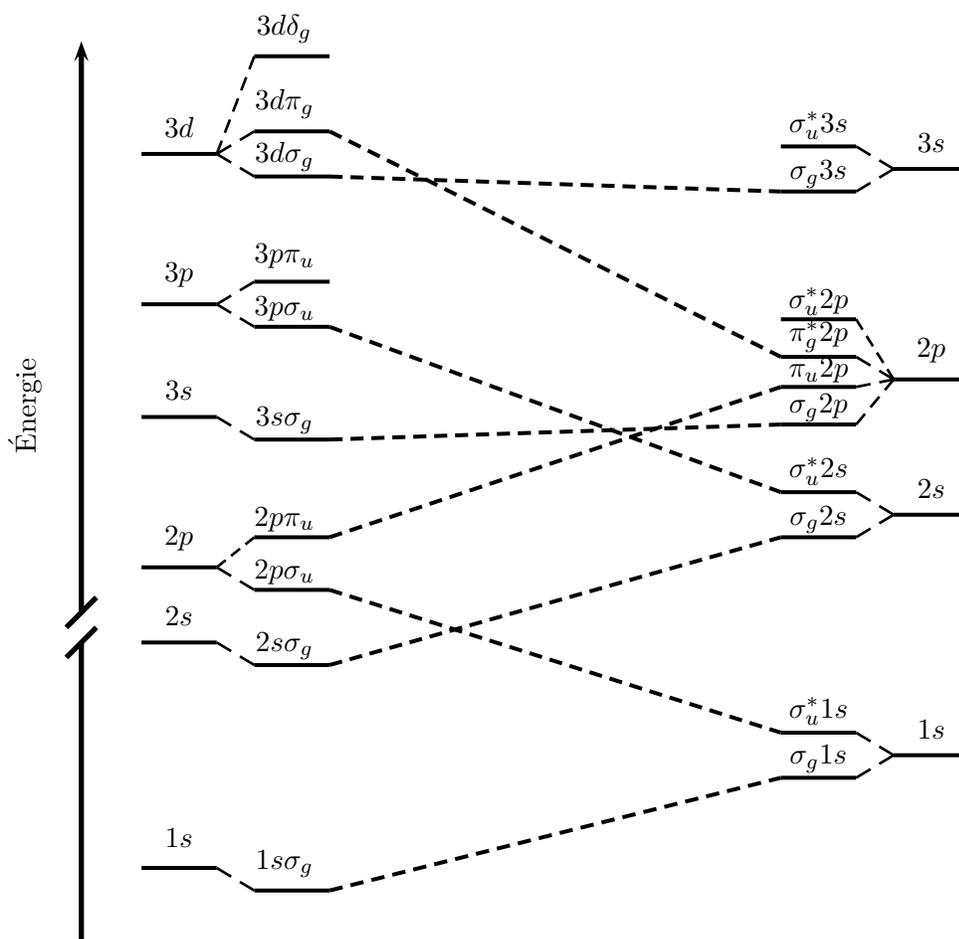


FIGURE 5.13 – Diagramme de corrélation pour une molécule diatomique homonucléaire.

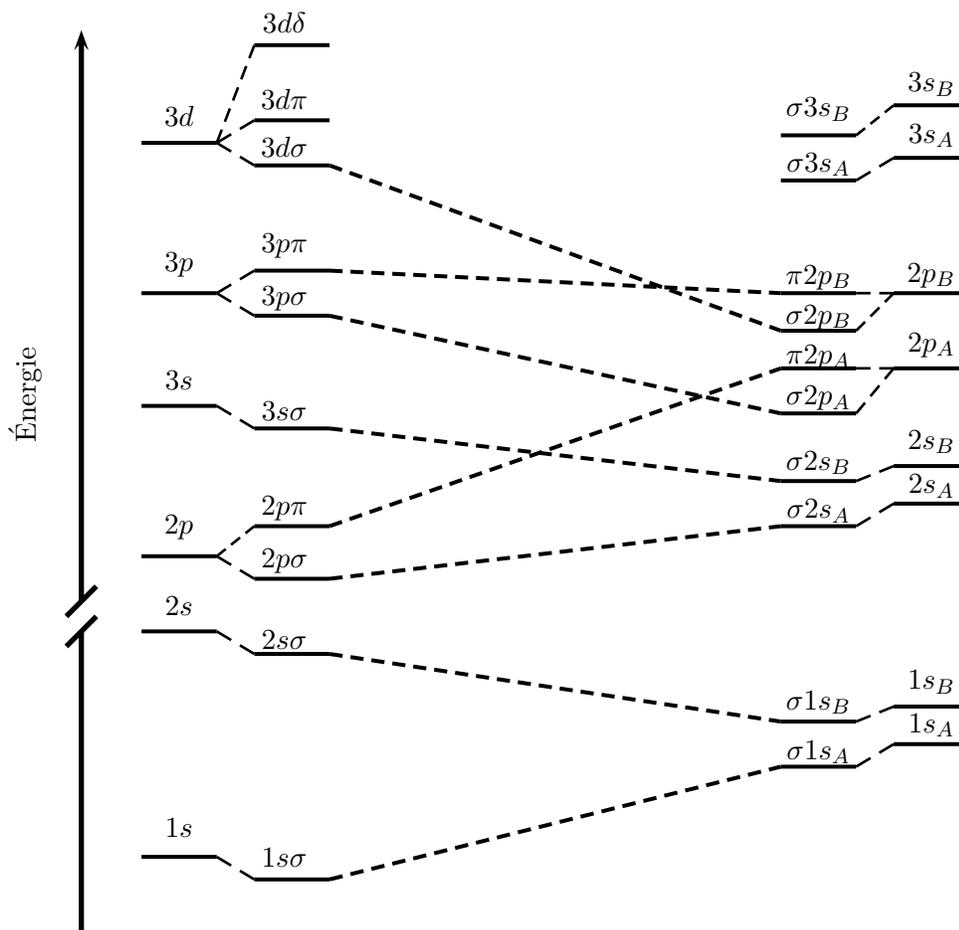


FIGURE 5.14 – Diagramme de corrélation pour une molécule diatomique hétéronucléaire.

## Chapitre 6

# Structure électronique d'une molécule polyélectronique

Dans le cas d'une molécule à plusieurs électrons, l'interaction entre électrons doit maintenant être prise en compte. Nous pouvons partir d'un hamiltonien d'ordre zéro séparable construit comme une somme d'hamiltonien monoélectronique en négligeant cette interaction entre électrons.

### 6.1 Configuration électronique

Comme dans le cas des atomes, nous allons effectuer un remplissage des électrons dans les différentes orbitales moléculaires, par ordre croissant des énergies mono-électroniques, en tenant compte du principe d'antisymétrie. Cette dernière contrainte impose un nombre maximal d'électrons dans chaque orbitale moléculaire. Les états moléculaires, comme dans le cas des atomes, s'écriront sous la forme de déterminants de Slater.

Nous avons vu au chapitre précédent qu'un état moléculaire tel que  $\lambda \neq 0$  était doublement dégénéré sans prendre en compte le spin de l'électron. En considérant deux états possibles de spin ( $m_s = \pm 1/2$ ), une telle orbitale moléculaire pourra contenir au maximum 4 électrons. Pour une orbitale  $\sigma$  ( $\lambda = 0$ ), le nombre maximal d'électrons sera par contre égal à 2.

Prenons l'exemple de la molécule  $H_2$ . Sa configuration électronique fondamentale s'écrit simplement  $(\sigma_g 1s)^2$ . Comme les deux électrons se trouvent sur la même orbitale moléculaire, on parlera d'électrons équivalents. Dans ce cas, les deux électrons sont caractérisés par  $m = 0$ . Pour satisfaire au principe de Pauli, les deux projections de spin doivent être opposées. Un seul déterminant de Slater est associé à cette configuration électronique et il s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(\vec{r}_1)\alpha(1) & \sigma_g 1s(\vec{r}_2)\alpha(2) \\ \sigma_g 1s(\vec{r}_1)\beta(1) & \sigma_g 1s(\vec{r}_2)\beta(2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma_g 1s(\vec{r}_1)\sigma_g 1s(\vec{r}_2) \times [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]\end{aligned}\quad (6.1)$$

Ce déterminant de Slater peut s'écrire sous forme compacte  $(0^+, 0^-)$ . La configuration électronique fondamentale de  $H_2$  est une configuration électronique à couche complète.

Pour la molécule  $Li_2$ , on obtient  $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2$ . On aura également un seul déterminant de Slater car les trois orbitales moléculaires sont complètes.

Molécule	Configuration électronique
H <sub>2</sub>	$(\sigma_g 1s)^2$
Li <sub>2</sub>	$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2$
Be <sub>2</sub>	$[\text{Li}_2] (\sigma_u^* 2s)^2$
B <sub>2</sub>	$[\text{Li}_2] (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^2$
C <sub>2</sub>	$[\text{Li}_2] (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$
N <sub>2</sub>	$[\text{Li}_2] (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4 (\sigma_g 2p)^2$
O <sub>2</sub>	$[\text{Li}_2] (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^2$
F <sub>2</sub>	$[\text{Li}_2] (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g^* 2p)^4$
BH	$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2$
CO	$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^4 (\sigma 2p)^2$
CO <sup>+</sup>	$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^4 (\sigma 2p)$
NO	$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p)^2 (\pi 2p)^4 (\pi^* 2p)$
NO <sup>+</sup>	$(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\pi 2p)^4 (\sigma 2p)^2$

TABLE 6.1 – Configuration électronique la plus stable pour différentes molécules diatomiques homo-nucléaires et hétéronucléaires.

Si nous considérons maintenant la molécule B<sub>2</sub>, nous remarquons que la dernière orbitale peuplée ( $\pi_u 2p$ ) n'est pas entièrement remplie car cette orbitale contient 2 électrons alors qu'elle peut en contenir au maximum 4. Cette configuration électronique est donc dégénérée et le nombre d'états moléculaires associé sera égal à  $C_4^2 = 6$ . Les déterminants de Slater peuvent s'écrire sous forme compacte  $(-1^+, -1^-)$ ,  $(+1^+, +1^-)$ ,  $(-1^-, +1^-)$ ,  $(-1^+, +1^+)$ ,  $(-1^-, +1^+)$  et  $(-1^+, +1^-)$ .

D'un point de vue général, pour une configuration moléculaire  $(\lambda_{u/g})^x$  tel que  $\lambda \neq 0$ , le nombre d'états moléculaires (ou de déterminants de Slater) sera égale à  $C_x^4$  (avec  $1 \leq x \leq 4$ ). En Table 6.1, les configurations électroniques fondamentales de différentes molécules sont reportées.

Les configurations électroniques excitées des molécules seront construites en prenant un électron de la dernière orbitale peuplée vers une orbitale plus haute en énergie. Par exemple, une configuration excitée de la molécule Li<sub>2</sub> pourra être  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s) (\sigma_g 2p)$ .

On peut définir un critère de stabilité d'une configuration électronique, basé sur le paramètre empirique  $\chi_s$  défini par :

$$\chi_s = (\mathcal{N} - \mathcal{N}^*)/2 \quad (6.2)$$

avec  $\mathcal{N}$  et  $\mathcal{N}^*$  le nombre d'électrons sur les orbitales moléculaires liante et anti-liante.

La configuration moléculaire sera stable si  $\chi_s > 0$ . Plus ce paramètre prendra une valeur importante, plus la liaison chimique sera forte, c'est-à-dire plus l'énergie de liaison (profondeur du puits de potentiel) sera grande. Basé sur ce critère, on voit que la molécule H<sub>2</sub>, de configuration fondamentale  $(\sigma_g 1s)^2$ , est stable alors que la molécule Ne<sub>2</sub>, de configuration fondamentale  $(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u^* 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4$ , n'est pas stable<sup>1</sup>.

1. Le dimère de Ne présente en fait un puits de potentiel de faible profondeur ( $D_0 \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ ) dû aux interactions de dispersion à longue portée (interactions de van der Waals).

Les valeurs du paramètre  $\chi_s$  pour les molécules B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> sont respectivement égales à 1, 2 et 3. Pour ces trois molécules, les distances d'équilibre sont respectivement égales à 1,59, 1,31 et 1,10 Å. Le raccourcissement de la distance d'équilibre est généralement corrélé à l'augmentation de  $\chi_s$  reflétant l'augmentation de la liaison chimique.

## 6.2 Détermination des termes moléculaires

### 6.2.1 À partir des configurations moléculaires

En négligeant l'interaction entre électrons, une configuration électronique peut être dégénérée. En physique atomique, nous avons vu que la prise en compte de l'interaction électrostatique entre électrons levait partiellement cette dégénérescence pour donner une structure en termes atomiques appelés les termes *LS* ou termes Russell-Saunders. Nous allons suivre la même idée pour déterminer les termes moléculaires.

Pour procéder ainsi, nous devons nous poser la question des bons nombres quantiques qui pourront caractériser le système moléculaire. Comme aucune interaction impliquant le spin des électrons n'a été introduite (hamiltonien non relativiste), l'hamiltonien commutera avec  $\vec{S}^2$  et  $S_z$ . Ainsi un terme moléculaire pourra être étiqueté par sa valeur de  $S$ . Comme en physique atomique, on désignera un terme moléculaire par la valeur de la multiplicité de spin, égale à  $2S+1$ . Comme le système est invariant par rotation autour de l'axe interatomique, l'hamiltonien commutera avec  $L_z = \sum_i l_{i,z}$  et donc avec  $L_z^2$  dont la valeur propre est  $|M|^2$ . Un terme moléculaire sera donc étiqueté par  $\Lambda = |M|$ . Quand  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  on parlera d'états  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Gamma \dots$

L'hamiltonien commute également avec l'opérateur  $\sigma'_v$  de symétrie par rapport au plan ( $yz$ ). Ainsi le caractère  $+/-$  pourra caractériser un terme moléculaire. Cependant, on peut montrer que l'action de l'opérateur  $\sigma'_v$  sur un état  $|\Lambda\rangle$  est telle que  $\sigma'_v |\Lambda\rangle = \pm |-\Lambda\rangle$ . Ainsi seuls les états  $\Sigma$  ( $\Lambda=0$ ) auront un caractère  $+$  ou  $-$ . Quand  $\Lambda \neq 0$ , on aura deux états dégénérés, l'un de symétrie  $+$ , l'autre de symétrie  $-$ .

Finalement, pour une molécule diatomique homonucléaire, l'hamiltonien commutera avec l'opérateur d'inversion et donc le caractère  $u/g$  caractérisera également un terme moléculaire. En posant  $\mathcal{N}_u$  le nombre d'électrons sur les orbitales *ungerade*, les termes moléculaires seront *gerade* (respectivement *ungerade*) si  $(-1)^{\mathcal{N}_u} = +1$  (respectivement  $-1$ ).

Un ensemble complet d'opérateurs qui commutent entre eux pour une molécule diatomique homonucléaire sera composé de  $H, \vec{S}^2, S_z, L_z^2, \sigma'_V$  et  $\mathcal{I}$ . Dans le cas d'une molécule diatomique hétéronucléaire l'ECOC sera composé de  $H, \vec{S}^2, S_z, L_z^2$  et  $\sigma'_V$ .

En notation spectroscopique, un terme moléculaire s'écrira alors  $^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{+/-}$  si  $\Lambda = 0$  et  $^{2S+1}\Lambda_{g/u}$  si  $\Lambda \neq 0$ . La dégénérescence d'un terme moléculaire  $^{2S+1}\Lambda_{g/u}$  sera égale à  $1 \times (2S+1)$  si  $\Lambda=0$  et à  $2 \times (2S+1)$  si  $\Lambda \neq 0$ .

Comme pour la détermination des termes atomiques, nous devons différencier le cas des électrons équivalents et non-équivalents du fait du principe d'antisymétrisation de la fonction d'onde multi-électronique. Tout d'abord, posons nous le problème des termes moléculaires associés à une orbitale moléculaire complète du type  $\sigma^2, \pi^4, \delta^4, \dots$  Dans le cas de la molécule H<sub>2</sub>, nous avons écrit le déterminant de Slater associé à la configuration fondamentale  $(\sigma_g 1s)^2$ . Les deux électrons sont caractérisés par  $m = 0$  donc automatiquement on aura  $\Lambda = |M| = 0$ . Les deux projections de spin

Configuration électronique	Termes moléculaires
$\sigma\sigma'$	${}^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^+$
$\pi\pi'$	${}^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^+, {}^1\Sigma^-, {}^3\Sigma^-, {}^1\Delta, {}^3\Delta$
$\sigma\pi$	${}^1\Pi, {}^3\Pi$
$\sigma\sigma'\sigma''$	${}^2\Sigma^+, {}^2\Sigma^+, {}^4\Sigma^+$
$\pi\pi'\pi''$	${}^2\Pi(6), {}^2\Phi(2), {}^4\Pi(3), {}^4\Phi$
$\sigma\pi\pi'$	${}^2\Sigma^+(2), {}^4\Sigma^+, {}^2\Sigma^-(2), {}^4\Sigma^-, {}^2\Delta(2), {}^4\Delta$

TABLE 6.2 – Termes moléculaires pour des électrons non équivalents. Les nombres entre parenthèses indiquent la prévalence du terme moléculaire.

doivent être opposées donc automatiquement  $M_S=0$  donc automatiquement  $S = 0$  (état singulet). Cette configuration engendrera le terme moléculaire  ${}^1\Sigma$ .

Par rapport à la parité, la forme du déterminant de Slater nous montre que la fonction d'onde se met sous la forme d'un produit de deux fonctions spatiales *gerade*. Ainsi la fonction d'onde bi-électronique sera automatiquement *gerade*. Pour la symétrie par rapport à l'opérateur  $\sigma'_V$ , nous avons vu au chapitre précédent que les orbitales moléculaires  $\sigma$  sont automatiquement symétriques (caractère +). Ainsi le produit des deux fonctions d'ondes mono-électroniques  $\sigma$  sera automatiquement symétrique. Ainsi le terme moléculaire d'une configuration  $(\sigma_g 1s)^2$  complète pour une molécule diatomique homonucléaire sera  ${}^1\Sigma_g^+$ . Ce même raisonnement peut être suivi pour les configurations à couche complète du type  $\pi^4$ ,  $\delta^4$  ... Si la molécule n'est pas homonucléaire, le terme moléculaire sera  ${}^1\Sigma^+$ , le caractère *u/g* n'ayant plus de raison d'être.

Nous allons maintenant chercher à déterminer les termes moléculaires issus d'une configuration possédant des électrons non équivalents. La plus simple est la configuration  $\sigma\sigma'$  dont la dégénérescence est égale à  $C_2^1 \times C_2^1 (=4)$ . Pour cette configuration, on aura automatiquement des termes tels que  $M = 0$  et donc des états  $\Sigma$ . Les deux électrons n'étant pas équivalents, les couples possibles pour les projections de spin individuels sont  $(1/2, 1/2)$ ,  $(1/2, -1/2)$ ,  $(-1/2, 1/2)$  et  $(-1/2, -1/2)$ . Pour ces 4 couples, on aura respectivement  $M_S=1, 0, 0$  et  $-1$ . Cela va donner lieu à un état singulet ( $S=0$ ) et à un état triplet ( $S=1$ ). On aura deux termes moléculaires  ${}^1\Sigma$  et  ${}^3\Sigma$ . Par rapport aux opérateurs de symétrie, on peut suivre le même raisonnement que celui suivi pour la configuration fondamentale de  $H_2$ . On en déduit que les termes moléculaires seront  ${}^1\Sigma_{g/u}^+$  et  ${}^3\Sigma_{g/u}^+$  pour une molécule homonucléaire ou  ${}^1\Sigma^+$  et  ${}^3\Sigma^+$  pour une molécule hétéronucléaire. Les termes moléculaires  ${}^1\Sigma^+$  ou  ${}^1\Sigma_{g/u}^+$  sont une fois dégénéré ( $M_S=0$ ) alors que les termes moléculaires  ${}^3\Sigma^+$  ou  ${}^3\Sigma_{g/u}^+$  sont trois fois dégénérés ( $M_S=0, \pm 1$ ).

Prenons comme second exemple, la configuration  $\pi\pi'$  dont la dégénérescence est égale à  $C_4^1 \times C_4^1 (=16)$ . Comme  $m$  et  $m'$  sont égaux à  $\pm 1$ , on en déduit que les différents couples possibles  $(m, m')$  sont  $(1,1)$ ,  $(1,-1)$ ,  $(-1,1)$  et  $(-1,-1)$  donnant respectivement  $\Lambda=2, 0, 0$  et  $2$ . Pour le spin, on peut suivre le raisonnement utilisé précédemment et on trouve deux états de spin différents, à savoir  $S=0$  et  $S=1$ . Ainsi, la configuration  $\pi\pi'$  va donner deux fois les termes moléculaires  ${}^1\Sigma, {}^3\Sigma$  et une fois les termes  ${}^1\Delta$  et  ${}^3\Delta$ . Pour les deux termes  ${}^1\Sigma$  (respectivement  ${}^3\Sigma$ ) on aura un terme  ${}^1\Sigma^+$  (respectivement  ${}^3\Sigma^+$ ) et un terme  ${}^1\Sigma^-$  (respectivement  ${}^3\Sigma^-$ ). Les termes moléculaires  ${}^1\Delta$  et  ${}^3\Delta$  sont chacun doublement dégénérés mais ne sont pas symétriques ou antisymétriques par rapport à l'opérateur  $\sigma'_V$ . Pour résumer, on trouve

$^1\Sigma^+$  (1),  $^1\Sigma^-$  (1),  $^3\Sigma^+$  (3),  $^3\Sigma^-$  (3),  $^1\Delta$  (2) et  $^3\Delta$  (6), les nombres entre parenthèses correspondant à la dégénérescence. La somme des dégénérescences est bien égale à 16.

Les termes moléculaires pour différentes configurations à électrons non équivalents sont reportés en Table 6.2.

Regardons maintenant la situation pour une configuration à électrons équivalents. On s'attend, comme en physique atomique, à ce que le nombre de termes moléculaires soit plus faible que pour une configuration à électrons non équivalents du fait du principe de Pauli. Prenons la configuration  $\pi^2$  dont la dégénérescence est égale à  $C_4^2$  (=6) et dressons le tableau avec les valeurs des nombres quantiques individuels (voir Table 6.3). On remarque que pour les états moléculaires  $\Delta$ , seul l'état singulet est possible. Pour les états  $\Sigma$ , on aura un seul état singulet (de symétrie +) et un seul état triplet (de symétrie -). On aura ainsi les termes moléculaires  $^1\Delta$  (2),  $^1\Sigma^+$  (1) et  $^3\Sigma^-$  (3), les nombres entre parenthèses correspondant à la dégénérescence. La somme des dégénérescences est bien égale à 6.

Pour cette configuration électronique, nous avons reporté en Table 6.3 les 6 déterminants de Slater. Focalisons nous tout d'abord sur l'état du  $^3\Sigma$  avec  $M_S=+1$ . Ce déterminant de Slater s'écrit :

$$|\pi_1^+\pi_{-1}^+\rangle = \frac{R_{n,1}(r_1)R_{n,1}(r_2)}{\sqrt{2}} [\mathcal{Y}_{11}(\vec{r}_1)\mathcal{Y}_{1-1}(\vec{r}_2) - \mathcal{Y}_{11}(\vec{r}_2)\mathcal{Y}_{1-1}(\vec{r}_1)] \alpha(1)\alpha(2) \quad (6.3)$$

la notation  $|\pi_1^+\pi_{-1}^+\rangle$  correspondant à l'état quantique associé au déterminant de Slater atomique  $(1^+, -1^+)$ .

À partir de l'expression (6.3), on trouve que  $\sigma'_V |\pi_1^+\pi_{-1}^+\rangle = -|\pi_1^+\pi_{-1}^+\rangle$ . Ainsi ce terme moléculaire aura un caractère -. Par application de  $S^-$  ( $=s_1^-+s_2^-$ ), on trouve que l'état moléculaire  $|^3\Sigma, M_S=0\rangle$  s'écrit :

$$|^3\Sigma, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\pi_1^-\pi_{-1}^+\rangle + |\pi_1^+\pi_{-1}^-\rangle] \quad (6.4)$$

Regardons maintenant l'état  $^1\Sigma$  qui doit être orthogonal à  $|^3\Sigma, M_S=0\rangle$ . On obtient ainsi :

$$|^1\Sigma, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\pi_1^-\pi_{-1}^+\rangle - |\pi_1^+\pi_{-1}^-\rangle] \quad (6.5)$$

À partir de cette expression, on trouve que  $\sigma'_V |^1\Sigma, M_S=0\rangle = +|^1\Sigma, M_S=0\rangle$ . Ainsi ce terme moléculaire aura un caractère +.

Par contre les déterminants de Slater associés aux deux états  $^1\Delta$  ne sont pas états propres de  $\sigma'_V$ . On ne peut pas leur associer le caractère +/--. En effet  $\sigma'_V |\pi_1^+\pi_1^-\rangle = |\pi_{-1}^+\pi_{-1}^-\rangle$  et  $\sigma'_V |\pi_{-1}^+\pi_{-1}^-\rangle = |\pi_1^+\pi_1^-\rangle$ . L'état  $^1\Delta^+$  sera donné par  $\frac{1}{\sqrt{2}} [|\pi_1^+\pi_1^-\rangle + |\pi_{-1}^+\pi_{-1}^-\rangle]$  et l'état  $^1\Delta^-$  sera donné par  $\frac{1}{\sqrt{2}} [|\pi_1^-\pi_1^+\rangle - |\pi_{-1}^-\pi_{-1}^+\rangle]$ . Les états quantiques moléculaires pour la configuration  $\pi^2$  sont résumés en Table 6.4.

Les termes moléculaires pour différentes configurations à électrons équivalents sont reportées en Table 6.5. Si la molécule est homonucléaire, nous devons préciser le caractère  $u/g$ . Pour une configuration à  $x$  électrons équivalents sur une orbitale  $g$ , les termes moléculaires seront, quelle que soit la valeur de  $x$ , *gerade*. Pour des électrons sur une orbitale moléculaire  $u$ , le caractère  $g/u$  dépendra de la valeur de  $x$ . Si  $x$  est pair (respectivement impair), on aura des termes de symétrie  $g$  (respectivement  $u$ ).

$m$	$m'$	M	$\Lambda$	$m_s$	$m'_s$	$M_S$	Déterminants de Slater
1	1	2	2	1/2	-1/2	0	$(\pi_1^+ \pi_1^-)$
-1	-1	-2	2	1/2	-1/2	0	$(\pi_{-1}^+ \pi_{-1}^-)$
1	-1	0	0	1/2	1/2	1	$(\pi_1^+ \pi_{-1}^+)$
1	-1	0	0	1/2	-1/2	0	$(\pi_1^+ \pi_{-1}^-)$
1	-1	0	0	-1/2	-1/2	-1	$(\pi_1^- \pi_{-1}^-)$
1	-1	0	0	-1/2	1/2	0	$(\pi_1^- \pi_{-1}^+)$

 TABLE 6.3 – Méthode du tableau pour la configuration  $\pi^2$ .

Termes moléculaires	États moléculaires
${}^1\Delta^+$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [(\pi_1^+ \pi_1^-) + (\pi_{-1}^+ \pi_{-1}^-)]$
${}^1\Delta^-$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [(\pi_1^+ \pi_1^-) - (\pi_{-1}^+ \pi_{-1}^-)]$
${}^1\Sigma^+$	$\frac{1}{\sqrt{2}} [(\pi_1^- \pi_{-1}^+) - (\pi_1^+ \pi_{-1}^-)]$
${}^3\Sigma^-$	$ {}^3\Sigma^-, M_S = +1\rangle = (\pi_1^+ \pi_{-1}^+)$ $ {}^3\Sigma^-, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\pi_1^- \pi_{-1}^+) + (\pi_1^+ \pi_{-1}^-)]$ $ {}^3\Sigma^-, M_S = -1\rangle = (\pi_1^- \pi_{-1}^-)$

 TABLE 6.4 – Déterminants de Slater pour la configuration  $\pi^2$ .

Configuration électronique	Termes moléculaires
$\sigma^2$	${}^1\Sigma^+$
$\pi^2$	${}^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^-, {}^1\Delta$
$\delta^2$	${}^1\Sigma^+, {}^3\Sigma^-, {}^1\Gamma$
$\pi^3$	${}^2\Pi$
$\delta^3$	${}^2\Delta$
$\pi^4$	${}^1\Sigma^+$
$\delta^4$	${}^1\Sigma^+$

TABLE 6.5 – Termes moléculaires pour des électrons équivalents.

Pour des configurations à 3 électrons équivalents, le calcul est très rapide en remarquant que cette configuration est le complémentaire d'une configuration à un seul électron. Par exemple, la configuration  $(\pi)^3$  donnera les mêmes termes moléculaires que  $(\pi)$ , c'est-à-dire un terme moléculaire  ${}^2\Pi$  de dégénérescence égale à  $2 \times 2 = 4$ .

Prenons un exemple concret, à savoir la molécule  $\text{Li}_2$ . Sa configuration électronique fondamentale est  $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2$  qui donne le terme moléculaire  ${}^1\Sigma_g^+$ . Considérons les premières configurations électroniques excitées :

- $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)(\sigma_u^* 2s)$  qui donnera  ${}^1\Sigma_u^+$  et  ${}^3\Sigma_u^+$ .
- $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)(\sigma_g 2p)$  qui donnera  ${}^1\Sigma_g^+$  et  ${}^3\Sigma_g^+$ .
- $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)(\pi_u 2p)$  qui donnera  ${}^1\Pi_u$  et  ${}^3\Pi_u$ .
- $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)(\pi_g^* 2p)$  qui donnera  ${}^1\Pi_g$  et  ${}^3\Pi_g$ .

Pour la molécule isoélectronique  $\text{BH}$ , les mêmes configurations électroniques et les mêmes termes moléculaires seront obtenus. Seul le caractère  $g/u$  disparaît car la molécule est hétéronucléaire.

En physique moléculaire, l'état électronique fondamental est noté par la lettre X. Les états électroniques excités de même multiplicité que l'état fondamental X sont identifiés par convention par les lettres majuscules A, B, C, .. par ordre croissant des énergies. Pour les états de multiplicité différente, on les étiquette par les lettres minuscules a, b, c, .. par ordre croissant des énergies.

Nous avons vu qu'une configuration moléculaire peut engendrer différents termes moléculaires qui pourront avoir des énergies différentes, du fait de l'interaction entre électrons. Pour connaître la position en énergie des différents termes moléculaires, il faudrait calculer la valeur moyenne de l'hamiltonien dans chacun des termes moléculaires. Pour illustrer ce propos, la position en énergie des trois termes moléculaires associés à la configuration fondamentale  $(\pi_g)^2$  de la molécule  $\text{O}_2$  est reportée en figure 6.1. Dans ce cas, le terme moléculaire  ${}^3\Sigma_g^-$  correspond à l'état électronique fondamental.

### 6.2.2 À partir des règles de corrélation

Les termes moléculaires peuvent également être déterminés à partir des règles de corrélation, appelées règle de corrélation de Wigner-Witmer, déjà analysé dans le cas des orbitales moléculaires mono-électroniques.

Dans le cadre des atomes unis, considérons le cas général d'une molécule AB composée d'un atome A (de numéro atomique  $Z_A$ ) et d'un atome B (de numéro atomique  $Z_B$ ). Dans la limite des atomes unis, nous avons à considérer un atome C (de numéro atomique  $Z_C = Z_A + Z_B$ ). Cet atome C sera caractérisé par une configuration électronique. En couplage  $LS$ , différents termes seront associés à cette configuration. Pour un terme  $LS$  donné, si l'on sépare légèrement les atomes A et B, on perd la symétrie sphérique et ce terme  $LS$  va générer  $L+1$  termes moléculaires, c'est-à-dire  $\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L$ . Comme l'interaction électrostatique n'agit pas sur le spin des électrons, dans la limite non relativiste, le nombre quantique  $S$  sera conservé. Ainsi un terme  ${}^3P$  de l'atome uni va générer les termes moléculaires  ${}^3\Sigma$  et  ${}^3\Pi$ . On peut montrer que pour les états  $\Sigma$ , le caractère  $+/-$ , associé à la symétrie par rapport

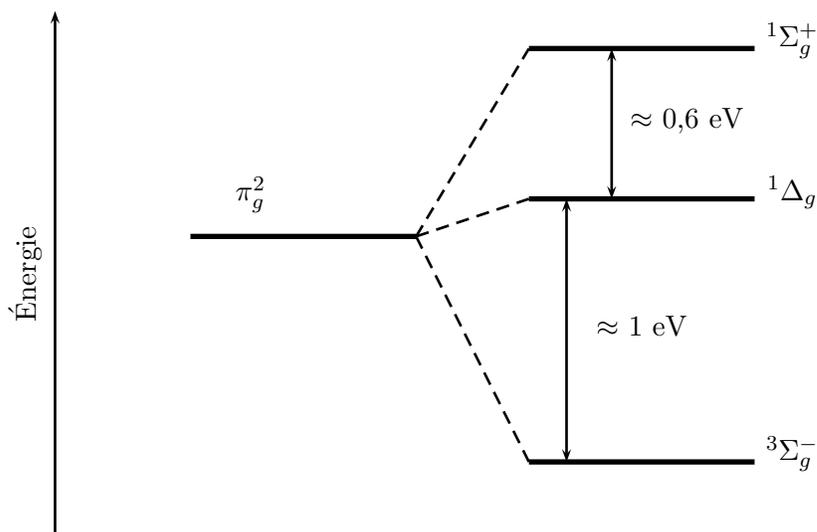


FIGURE 6.1 – Schéma énergétique de la configuration électronique fondamentale  $(\pi_g)^2$  de la molécule d'oxygène  $O_2$ .

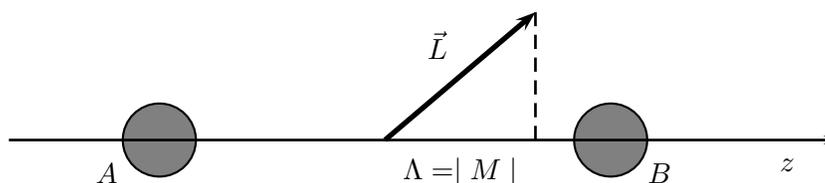


FIGURE 6.2 – Précession du moment cinétique orbital  $\vec{L}$  autour de l'axe internucléaire.

au plan passant par l'axe internucléaire, est lié à la valeur de  $L + \sum_i l_i$ . Si cette valeur est paire (respectivement impaire), on aura un état moléculaire  $\Sigma^+$  (respectivement  $\Sigma^-$ ).

Finalement, dans le cas d'une molécule diatomique ( $A \equiv B$ ), l'opérateur d'inversion doit être prise en compte. Le caractère  $u/g$  sera donné par la parité atomique ( $= \sum_i l_i$ ) de l'atome uni, liée à sa configuration électronique. Si la configuration est paire (respectivement impaire), les états moléculaires seront de type  $g$  (respectivement  $u$ ).

Nous pouvons analyser concrètement ce problème pour les molécules isoélectroniques  $Li_2$  et  $BH$  composées de 6 électrons. L'atome uni est donc l'atome de carbone C de configuration électronique fondamentale  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Les termes LS sont  $^3P$ ,  $^1D$  et  $^1S$ . Les termes moléculaires seront tous *gerade* car  $\sum_i l_i$  est pair. Les termes moléculaires issus de ces trois termes atomiques sont résumés dans la Table 6.6 pour la molécule  $Li_2$ . Les premiers états *ungerade* seront issus d'une configuration électronique excitée de l'atome de carbone, à savoir  $2p3s$ , qui engendre les termes atomiques  $^1P$  et  $^3P$ . Les termes

Termes atomiques de l'atome uni C ( $2p^2$ )	Dégénérescence	$L + \sum_i l_i$	Termes moléculaires	Dégénérescence
$^1S$	1	2	$^1\Sigma_g^+$	1
$^1D$	5	4	$^1\Sigma_g^+$	1
			$^1\Pi_g$	2
			$^1\Delta_g$	2
$^3P$	9	3	$^3\Sigma_g^-$	3
			$^3\Pi_g$	6

TABLE 6.6 – Termes moléculaires de la molécule  $\text{Li}_2$  dans la limite des atomes unis pour la configuration fondamentale  $(2p)^2$  de l'atome de carbone.

Termes atomiques de l'atome uni C ( $2p3s$ )	Dégénérescence	$L + \sum_i l_i$	Termes moléculaires de $\text{Li}_2$	Dégénérescence
$^1P$	3	2	$^1\Sigma_u^+$	1
			$^1\Pi_u$	2
$^3P$	9	2	$^3\Sigma_u^+$	3
			$^3\Pi_u$	6

TABLE 6.7 – Termes moléculaires de la molécule  $\text{Li}_2$  dans la limite des atomes unis pour la configuration électronique excitée  $(2p)(3s)$  de l'atome de carbone.

moléculaires issus de cette configuration excitée du carbone sont reportés en Table 6.7.

Regardons maintenant le cas des atomes séparés. Les atomes A et B sont chacun décrits par un terme  $LS$ . Pour le spin, nous devons coupler deux spins  $S_A$  et  $S_B$ . Ainsi  $S$  sera compris entre  $|S_A - S_B|$  et  $S_A + S_B$ . Pour la détermination de  $\Lambda$ , on remarque que, pour une valeur de  $L$ , on aura  $2L + 1$  valeurs différentes de la projection  $M$ .

Pour obtenir la valeur de  $\Lambda = |M| = |M_A + M_B|$ , nous devons donc énumérer toutes les valeurs possibles des couples  $(M_A, M_B)$ . Pour deux atomes tels que  $L_A = L_B = 0$ , on aura automatiquement  $(M_A, M_B) = (0, 0)$  et donc un seul état  $\Sigma$ . Pour  $L_A = 0$  et  $L_B = 1$ , on aura  $(M_A, M_B) = (0, 0)$ ,  $(0, -1)$ ,  $(0, 1)$  et donc un état  $\Sigma$  et un état  $\Pi$  (doublement dégénéré). La détermination du caractère  $+/-$  des états  $\Sigma$  est délicate et dépasse le cadre de ce cours. Il faut cependant noter qu'il dépend de la parité des deux fragments atomiques. Les termes moléculaires dans différentes situations sont résumés dans les Tables 6.8 et 6.9.

Reprenons le cas de la molécule  $\text{Li}_2$ . Pour l'atome de Li, la configuration électronique fondamentale est  $1s^2 2s$ . Le terme  $LS$  est  $^2S$ . Nous devons donc coupler  $^2S$  avec  $^2S$ , ce qui donnera  $^1\Sigma_g^+$  et  $^3\Sigma_u^+$ . La configuration électronique excitée la plus basse est  $1s^2 2p$  avec le terme  $LS$  associé  $^2P$ . Nous devons donc coupler  $^2S$  avec  $^2P$ , ce qui donnera les termes moléculaires  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^3\Sigma_g^+$ ,  $^1\Pi_u$ ,  $^1\Pi_g$ ,  $^3\Pi_g$  et  $^3\Pi_u$ .

Termes atomiques	Termes moléculaires
$S_g + S_g$ ou $S_u + S_u$	$\Sigma^+$
$S_g + S_u$ ou $S_u + S_g$	$\Sigma^-$
$S_g + P_g$ ou $S_u + P_u$	$\Sigma^-, \Pi$
$S_g + P_u$ ou $S_u + P_g$	$\Sigma^+, \Pi$
$P_g + P_g$ ou $P_u + P_u$	$\Sigma^+(2), \Sigma^-, \Pi(2), \Delta$
$P_g + P_u$	$\Sigma^+, \Sigma^-(2), \Pi(2), \Delta$

TABLE 6.8 – Termes moléculaires dans la limite des atomes séparés pour une molécule diatomique hétéronucléaire. Les nombres entre parenthèses indiquent le nombre d'apparition du terme moléculaire.

Termes atomiques	Termes moléculaires
$^1S + ^1S$	$^1\Sigma_g^+$
$^2S + ^2S$	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+$
$^3S + ^3S$	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+, ^5\Sigma_g^+$
$^1P + ^1P$	$^1\Sigma_g^+(2), ^1\Sigma_u^-, ^1\Pi_g, ^1\Pi_u, ^1\Delta_g$
$^2P + ^2P$	$^1\Sigma_g^+(2), ^1\Sigma_u^-, ^3\Sigma_u^+(2), ^3\Sigma_g^-,$ $^1\Pi_g, ^1\Pi_u, ^3\Pi_u, ^3\Pi_u,$ $^1\Delta_g, ^3\Delta_u$
$^3P + ^3P$	$^1\Sigma_g^+(2), ^1\Sigma_u^-, ^3\Sigma_u^+(2), ^3\Sigma_g^-, ^5\Sigma_u^-, ^5\Sigma_g^+(2),$ $^1\Pi_g, ^1\Pi_u, ^3\Pi_g, ^3\Pi_u, ^5\Pi_g, ^5\Pi_u,$ $^1\Delta_g, ^3\Delta_u, ^5\Delta_g$

TABLE 6.9 – Termes moléculaires, issus de termes atomiques identiques, dans la limite des atomes séparés pour une molécule diatomique homonucléaire. Les nombres entre parenthèses indiquent le nombre d'apparition du terme moléculaire.

## Chapitre 7

# Interaction d'un atome avec un champ extérieur

### 7.1 Hamiltonien d'interaction

Nous allons maintenant nous intéresser à un électron (de charge  $-e$  et de masse  $m$ ) placé dans une région de l'espace où règne un potentiel scalaire  $V(r)$  et un potentiel vecteur  $\vec{A}$ . À partir de l'équation de Dirac, il est possible de montrer que cet hamiltonien se met sous la forme :

$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r) + \eta(r) \vec{l} \cdot \vec{s}}_{H_{\text{at}}} + \underbrace{\frac{e}{2m} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 + \frac{e\hbar g_e}{2m} \vec{s} \cdot (\vec{\nabla} \wedge \vec{A})}_{H_{\text{int}}} \quad (7.1)$$

avec  $g_e$  le rapport gyromagnétique de l'électron.

Dans l'expression (7.1), on remarque que l'hamiltonien s'écrit comme la somme de l'hamiltonien de l'atome isolé ( $H_{\text{at}}$ ) et un terme d'interaction entre l'atome et le champ ( $H_{\text{int}}$ ). Nous allons regarder comment peut se transformer ce dernier terme d'interaction dans différentes situations physiques.

### 7.2 Action d'un champ magnétique statique homogène

Considérons tout d'abord l'action d'un champ magnétique  $\vec{B}_0$  statique homogène sur un système atomique. Un potentiel vecteur  $\vec{A}$ , satisfaisant  $\vec{B}_0 = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}$ , peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B}_0 \wedge \vec{r} \quad (7.2)$$

Dans ce cas, on a  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ , ce qui entraîne  $\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$ <sup>1</sup>. En introduisant le magnéton de Bohr  $\mu_B$  ( $= \frac{e\hbar}{2m}$ ), l'hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$H_{\text{int}} = \frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 + g_e \mu_B \vec{s} \cdot \vec{B}_0 \quad (7.3)$$

---

1.  $[\vec{A}, \vec{p}] = i\hbar \text{div} \vec{A}$

Le terme  $\vec{p} \cdot \vec{A}$  peut se simplifier tel que :

$$\begin{aligned}\vec{p} \cdot \vec{A} &= \frac{1}{2} \vec{p} \cdot (\vec{B}_0 \wedge \vec{r}) \\ &= \frac{1}{2} \vec{B}_0 \cdot (\vec{r} \wedge \vec{p}) \\ &= \frac{\hbar}{2} \vec{B}_0 \cdot \vec{l}\end{aligned}\quad (7.4)$$

avec  $\vec{l}$  le moment cinétique orbital de l'électron, exprimé en unité de  $\hbar$ . On trouve finalement :

$$H_{\text{int}} = \mu_B (\vec{l} + g_e \vec{s}) \cdot \vec{B}_0 + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 \quad (7.5)$$

En prenant le champ magnétique statique le long de l'axe ( $Oz$ ) tel que  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$  et en utilisant les coordonnées sphériques, on obtient :

$$H_{\text{int}} = \mu_B B_0 (l_z + g_e s_z) + \frac{e^2}{8m} B_0^2 r^2 \sin^2 \theta \quad (7.6)$$

Le premier terme du membre de droite est appelé le terme **paramagnétique** alors que le second est appelé le terme **diamagnétique**. Nous pouvons montrer que pour des champs magnétiques de l'ordre du Tesla, ce terme est négligeable devant le premier. Il suffit de comparer, en prenant  $B_0 = 1 \text{ T}$ ,  $\mu_B B_0$  ( $\approx 10^{-23}$  S.I.) à  $\frac{e^2}{m} B_0^2 r^2$  ( $\approx 10^{-28}$  S.I.) en prenant  $r = 1 \text{ \AA}$ . Par la suite nous négligerons ce terme diamagnétique (voir annexe 2).

Pour un atome à  $n$  électrons, l'hamiltonien d'interaction s'écrira simplement comme :

$$\begin{aligned}H_{\text{int}} &= \mu_B \sum_{i=1}^n (\vec{l}_i + g_e \vec{s}_i) \cdot \vec{B}_0 \\ &= \mu_B (\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{B}_0 \\ &= \mu_B B_0 (L_z + g_e S_z)\end{aligned}\quad (7.7)$$

L'hamiltonien du système atomique en interaction avec un champ magnétique statique s'écrira finalement, en utilisant les notations utilisées dans ce cours, comme :

$$H = \underbrace{H_0 + H_e + H_{\text{SO}}}_{H_{\text{at}}} + H_{\text{int}} \quad (7.8)$$

Nous devons maintenant analyser l'influence de la présence du champ magnétique sur l'énergie des états atomiques. Pour cela, nous allons distinguer deux cas limites, appelés champ "faible" et champ "fort". Pour faire cette distinction entre ces deux cas, nous devons comparer l'action du champ magnétique par rapport au terme spin-orbite  $H_{\text{SO}}$ .

### 7.2.1 Champ "faible" : effet Zeeman

Nous allons nous placer dans le cas du couplage Russell-Saunders (couplage  $LS$ ), c'est-à-dire que l'effet du terme spin-orbite est faible devant celui du terme électrostatique. Ainsi nous allons travailler dans la base couplée  $|\gamma, SLJM\rangle$ . Dans le cas du champ magnétique statique faible, l'effet de celui-ci est négligeable devant le terme spin-orbite et nous allons traiter l'hamiltonien d'interaction  $H_{\text{int}}$  dans

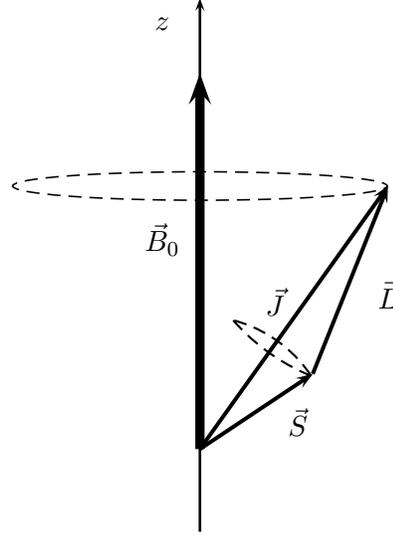


FIGURE 7.1 – Modèle vectoriel en présence d'un champ magnétique statique dans le cadre du couplage Russell-Saunders. Le vecteur  $\vec{J}$  précesse autour de  $\vec{B}_0$  à la pulsation de Larmor  $\omega_L = \frac{egB_0}{2m}$ .

le cadre de la théorie des perturbations au premier ordre. Nous devons donc calculer la valeur moyenne de  $H_{\text{int}}$  dans le sous-espace  $|\gamma, SLJM\rangle$ . Nous notons  $E(\gamma, {}^{2S+1}L_J)$  l'énergie du niveau  ${}^{2S+1}L_J$  sans champ magnétique. Pour ce niveau l'énergie en présence du champ magnétique, devient :

$$\begin{aligned} E &= E(\gamma, {}^{2S+1}L_J) + \langle \gamma, SLJM | H_{\text{int}} | \gamma, SLJM \rangle \\ &= E(\gamma, {}^{2S+1}L_J) + \mu_B B_0 \langle \gamma, SLJM | L_z + g_e S_z | \gamma, SLJM \rangle \end{aligned} \quad (7.9)$$

En utilisant le théorème de Wigner-Eckart (équation (4.34)), nous pouvons exprimer simplement les valeurs moyennes des opérateurs  $L_z$  et  $S_z$  dans le sous-espace  $|\gamma, SLJM\rangle$ . Nous obtenons :

$$L_z = \frac{\langle \gamma, SLJM | \vec{L} \cdot \vec{J} | \gamma, SLJM \rangle}{J(J+1)} J_z \quad (7.10)$$

et,

$$S_z = \frac{\langle \gamma, SLJM | \vec{S} \cdot \vec{J} | \gamma, SLJM \rangle}{J(J+1)} J_z \quad (7.11)$$

Comme  $\vec{L} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$  et  $\vec{S} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 + \vec{S}^2)$ , on en déduit directement :

$$L_z = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)} J_z \quad (7.12)$$

et,

$$S_z = \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} J_z \quad (7.13)$$

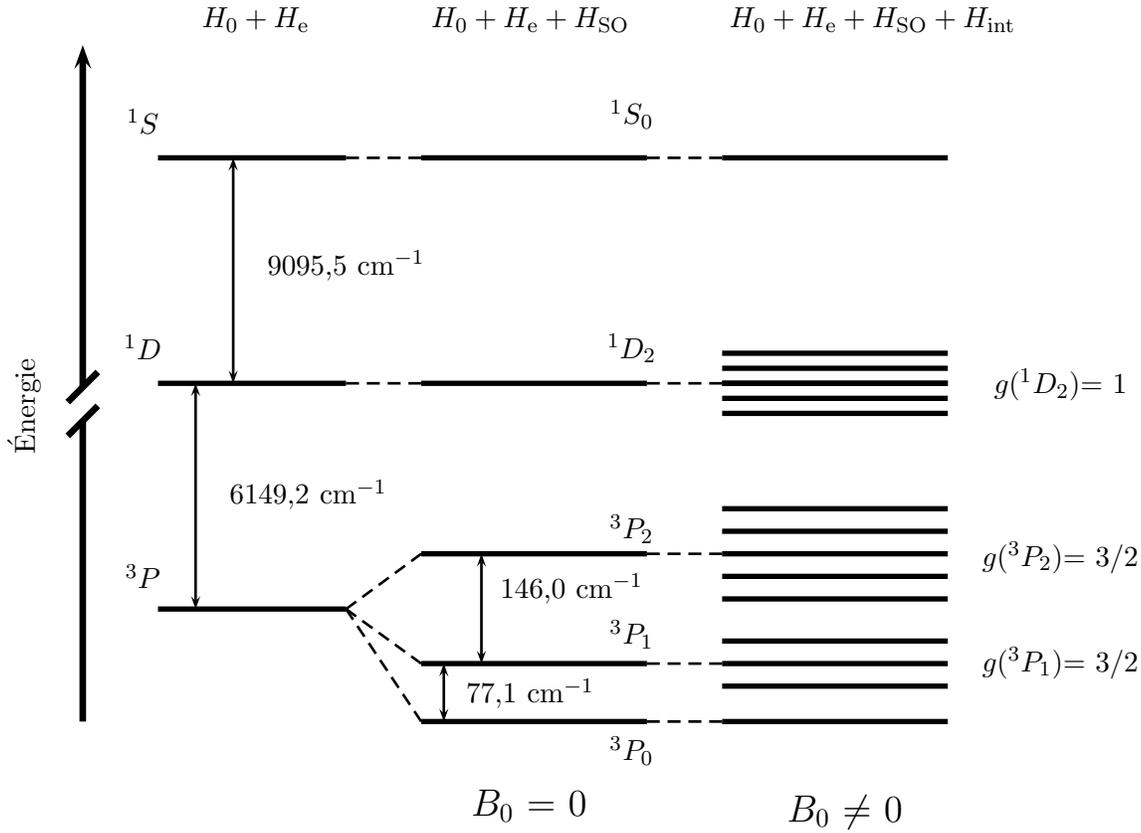


FIGURE 7.2 – Effet Zeeman pour la configuration électronique fondamentale  $3p^2$  de l'atome neutre de silicium. Les valeurs numériques sont des données expérimentales.

Finalement, nous obtenons l'énergie :

$$E = E(\gamma, {}^{2S+1}L_J) + g({}^{2S+1}L_J) \mu_B B_0 M \quad (7.14)$$

avec  $g({}^{2S+1}L_J)$  le facteur de Landé dont l'expression est donnée, dans le cas d'un couplage  $LS$  pur, par :

$$g({}^{2S+1}L_J) = 1 + (g_e - 1) \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (7.15)$$

Cette situation physique peut se représenter dans le cadre du modèle vectoriel (voir figure 7.1). En champ magnétique faible,  $\vec{J}$  précesse lentement autour de  $\vec{B}_0$  alors que  $\vec{L}$  et  $\vec{S}$  précessent rapidement autour de  $\vec{J}$ .

On voit, d'après la relation (7.14), que l'énergie dépend maintenant de la projection du moment cinétique total  $\vec{J}$  le long de l'axe de quantification engendré par la direction du champ magnétique statique. Ainsi, la dégénérescence du niveau est levée. On parle de sous-niveaux magnétiques. De cette même relation, il apparaît également que l'écart entre sous-niveaux magnétiques est constant et proportionnel au champ magnétique appliqué, le coefficient de proportionnalité étant lié au facteur

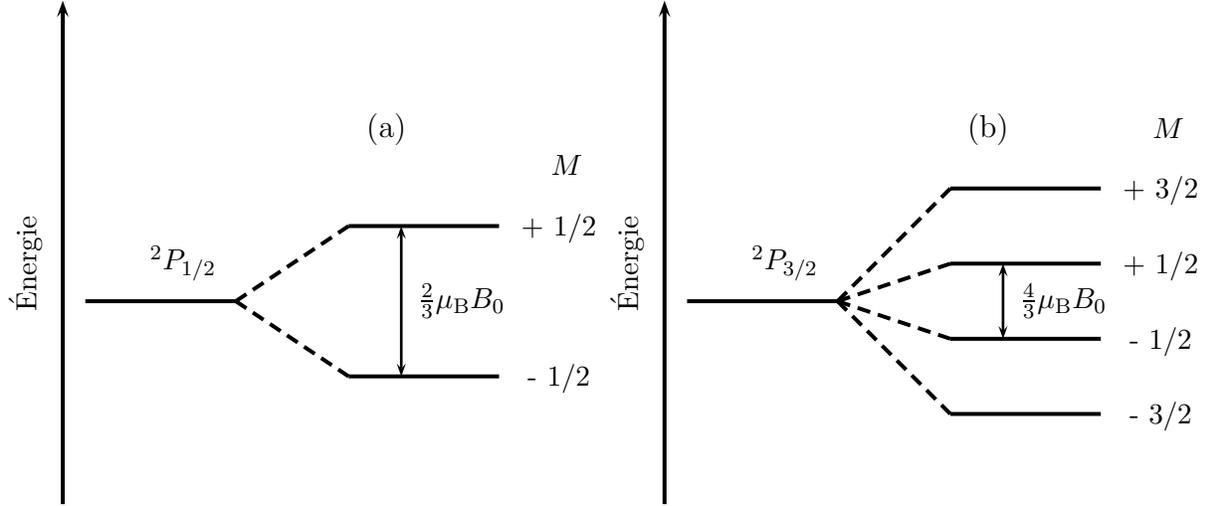


FIGURE 7.3 – Levée de dégénérescence pour un électron  $p$  sous l'effet d'un champ magnétique statique dans le cadre du couplage  $LS$ . (a) niveau  ${}^2P_{1/2}$  ( $g= 2/3$ ) ; (b) niveau  ${}^2P_{3/2}$  ( $g= 4/3$ )

de Landé du niveau  ${}^{2S+1}L_J$ . Comme la valeur de  $g_e$  de l'électron est très proche de 2<sup>2</sup>, on peut approximer le facteur de Landé à :

$$g({}^{2S+1}L_J) \approx \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (7.16)$$

Cette relation ne peut pas être utilisée pour les niveaux atomiques tels que  $J=0$ . Dans ce cas, le facteur de Landé est égal 0 (voir l'annexe 3 du chapitre 10).

Sous l'effet de l'interaction de l'atome avec le champ magnétique statique uniforme, un mouvement de précession de  $\vec{J}$  autour de  $\vec{B}_0$  va se produire, ce qui peut se démontrer facilement à partir des relations de commutation. On sait que l'évolution temporelle des valeurs moyennes des composantes  $J_\alpha$  ( $\alpha \equiv x, y$  et  $z$ ) du moment cinétique est gouvernée par :

$$\begin{aligned} \frac{d\langle J_\alpha \rangle}{dt} &= \left\langle \frac{\partial J_\alpha}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle [J_\alpha, H] \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [J_\alpha, H_{\text{at}} + H_{\text{int}}] \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [J_\alpha, H_{\text{int}}] \rangle \end{aligned} \quad (7.17)$$

car les composantes  $J_\alpha$  ne dépendent pas explicitement du temps et  $[J_\alpha, H_{\text{at}}]=0, \forall \alpha$ .

Comme  $J_z$  commute avec  $H_{\text{int}}$ , on en déduit que  $J_z$  est une constante du mouvement, à savoir

2. Dans la théorie de Dirac, ce rapport est exactement égal à 2. Des corrections apparaissent dans le cadre de l'électrodynamique quantique. La valeur expérimentale est  $g_e=2,0023193043718$ .

$\langle J_z \rangle = C^{\text{te}}$ . Regardons maintenant l'évolution temporelle des deux autres composantes. Nous obtenons :

$$\begin{aligned} \frac{d\langle J_x \rangle}{dt} &= \frac{g\mu_B B_0}{i\hbar} \langle [J_x, J_z] \rangle \\ &= -\frac{g\mu_B B_0}{\hbar} \langle J_y \rangle \end{aligned} \quad (7.18)$$

et

$$\begin{aligned} \frac{d\langle J_y \rangle}{dt} &= \frac{g\mu_B B_0}{i\hbar} \langle [J_y, J_z] \rangle \\ &= \frac{g\mu_B B_0}{\hbar} \langle J_x \rangle \end{aligned} \quad (7.19)$$

Nous obtenons ainsi :

$$\frac{d^2\langle J_\alpha \rangle}{dt^2} + \left( \frac{g\mu_B B_0}{\hbar} \right)^2 \langle J_\alpha \rangle = 0 \quad (7.20)$$

avec  $\alpha \equiv x, y$ .

On en déduit que les valeurs moyennes  $\langle J_x \rangle$  et  $\langle J_y \rangle$  précessent autour de  $\vec{B}_0$  avec une pulsation  $\omega_L$ , appelée pulsation de Larmor, telle que :

$$\begin{aligned} \omega_L &= \frac{g\mu_B B_0}{\hbar} \\ &= \frac{egB_0}{2m} \end{aligned} \quad (7.21)$$

Sur la figure 7.2, nous avons reporté le schéma énergétique pour la configuration électronique fondamentale  $3p^2$  de l'atome de silicium. Pour être plus quantitatif, nous avons reporté dans la Table 7.1, l'énergie pour tous les sous-niveaux magnétiques issus du terme  $^3P$  en fonction de la constante de spin-orbite  $A(\alpha, ^3P)$  et du champ magnétique  $B_0$ .

Quelques remarques finales :

- L'énergie d'un niveau tel que  $J = 0$  ne sera pas modifiée par le champ magnétique.
- Pour un niveau tel que  $S=0$ , le facteur de Landé sera égal à 1 car  $J=L$ .
- Pour un niveau tel que  $L=0$ , le facteur de Landé sera égal à 2 car  $J=S$ .
- Pour un champ magnétique de 1 Tesla, la différence d'énergie entre sous-niveaux magnétiques sera de l'ordre de grandeur du  $\text{cm}^{-1}$  car  $\mu_B = 0,46686 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ .
- Ce schéma théorique aura un sens si  $\mu_B B_0 \ll A(\gamma, ^{2S+1}L)$ .

### 7.2.2 Champ "fort" : effet Paschen-Back

Dans cette situation l'interaction avec le champ magnétique est plus grande que l'interaction spin-orbite. Pour décrire cette situation, nous allons d'abord regarder l'effet du champ magnétique statique sur un terme LS. Les états propres sont donc  $|\gamma, SM_S LM_L\rangle$ . Dans cette représentation, nous pouvons écrire sans aucune approximation :

$$\begin{aligned} E &= E(^{2S+1}L) + \langle \gamma, LM_L SM_S | H_{\text{int}} | \gamma, LM_L SM_S \rangle \\ &= E(^{2S+1}L) + \mu_B B_0 (M_L + g_e M_S) \\ &\approx E(^{2S+1}L) + \mu_B B_0 (M_L + 2M_S) \end{aligned} \quad (7.22)$$

$L$	$S$	$J$	$M$	$E - E(^3P)$
1	1	0	0	$-2 A(\gamma, ^3P)$
1	1	1	-1	$- A(\gamma, ^3P) - \frac{3}{2}\mu_B B_0$
1	1	1	0	$- A(\gamma, ^3P)$
1	1	1	1	$- A(\gamma, ^3P) + \frac{3}{2}\mu_B B_0$
1	1	2	-2	$A(\gamma, ^3P) - 3 \mu_B B_0$
1	1	2	-1	$A(\gamma, ^3P) - \frac{3}{2}\mu_B B_0$
1	1	2	0	$A(\gamma, ^3P)$
1	1	2	1	$A(\gamma, ^3P) + \frac{3}{2}\mu_B B_0$
1	1	2	2	$A(\gamma, ^3P) + 3 \mu_B B_0$

TABLE 7.1 – Analyse de l'effet Zeeman pour un terme  $^3P$  dans le formalisme du couplage  $LS$ .

$M_L$	$M_S$	$M_L + 2M_S$	$M_L \times M_S$	$E - E(^3P)$
-1	-1	-3	1	$-3 \mu_B B_0 + A(\gamma, ^3P)$
-1	0	-1	0	$- \mu_B B_0$
-1	1	1	-1	$+ \mu_B B_0 - A(\gamma, ^3P)$
0	-1	-2	0	$-2 \mu_B B_0$
0	0	0	0	0
0	1	2	0	$+2\mu_B B_0$
1	-1	-1	-1	$- \mu_B B_0 - A(\gamma, ^3P)$
1	0	1	0	$+ \mu_B B_0$
1	1	3	1	$+3 \mu_B B_0 + A(\gamma, ^3P)$

TABLE 7.2 – Analyse de l'effet Paschen-Back pour un terme  $^3P$  dans le formalisme du couplage  $LS$ .

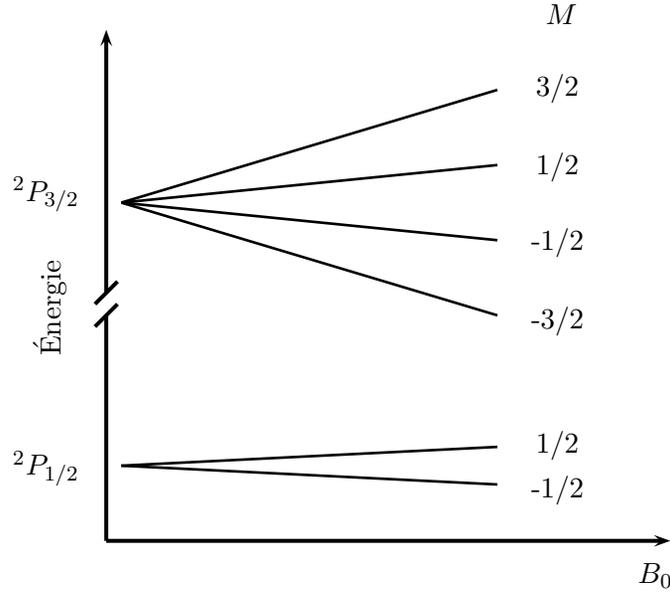


FIGURE 7.4 – Énergie des sous-niveaux Zeeman en fonction du champ magnétique  $B_0$  pour un électron  $p$ .

Du fait de l'action du champ magnétique, une levée de dégénérescence partielle du terme LS apparaît. Dans le cas d'un terme  $^3P$ , les valeurs de  $M_L + 2M_S$  sont reportées dans la Table 7.2.

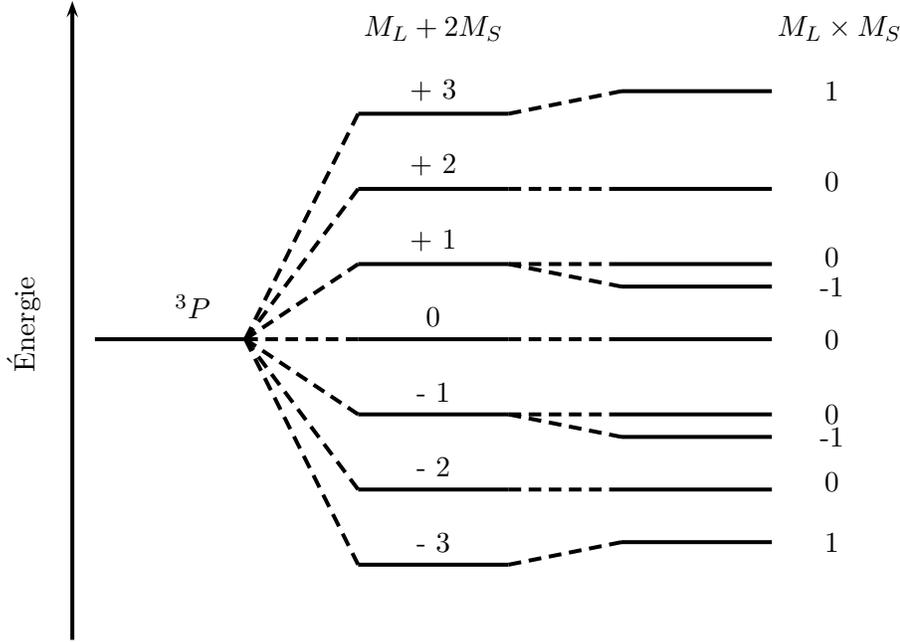
La prise en compte du spin-orbite peut alors se calculer à partir de l'expression de l'opérateur effectif de spin-orbite  $H_{SO} = A(\gamma, ^{2S+1}L) \vec{L} \cdot \vec{S}$ . On trouve alors :

$$\begin{aligned} E &= E(^{2S+1}L) + \mu_B B_0 (M_L + 2M_S) + A(\gamma, ^{2S+1}L) \langle \gamma, LM_L SM_S | \vec{L} \cdot \vec{S} | \gamma, LM_L SM_S \rangle \\ &= E(^{2S+1}L) + \mu_B B_0 (M_L + 2M_S) + A(\gamma, ^{2S+1}L) M_L M_S \end{aligned} \quad (7.23)$$

Pour le terme  $^3P$ , on en déduit le nouveau diagramme énergétique (voir figure 7.5), basé sur les valeurs d'énergie calculées à partir de la relation (7.23) et reportées dans la Table 7.2. Ce schéma théorique aura un sens si  $\mu_B B_0 \gg A(\gamma, ^{2S+1}L)$ .

### 7.2.3 Discussion sur la situation intermédiaire

Nous allons maintenant analyser la situation dans laquelle le champ magnétique appliqué est tel que  $\mu_B B_0 \approx A(\gamma, ^{2S+1}L)$ . Nous allons nous placer dans la base  $| \gamma, LM_L SM_S \rangle$ , états propres de  $H_0 + H_e$ . Nous allons calculer les éléments de matrice de  $H_{SO} + H_{\text{int}}$ , notés  $E(M'_S, M'_L, M_S, M_L)$ , puis diagonaliser cette matrice pour en déduire les états propres de  $H_0 + H_e + H_{SO} + H_{\text{int}}$ . En transformant

FIGURE 7.5 – Effet Paschen-Back pour un terme  ${}^3P$ .

$\vec{L} \cdot \vec{S} = L_z S_z + \frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+)$ , on obtient :

$$\begin{aligned}
 E(M'_S, M'_L, M_S, M_L) &= \langle \gamma, LM'_L SM'_S | A(\gamma, {}^{2S+1} L) \vec{L} \cdot \vec{S} | \gamma, LM_L SM_S \rangle \\
 &+ \langle \gamma, LM'_L SM'_S | \mu_B B_0 (L_z + 2S_z) | \gamma, LM_L SM_S \rangle \\
 &= [A(\gamma, {}^{2S+1} L) M_L M_S + \mu_B B_0 (M_L + 2M_S)] \delta_{M_L, M'_L} \times \delta_{M_S, M'_S} \\
 &+ \frac{A(\gamma, {}^{2S+1} L)}{2} \times \Delta_- \times \delta_{M_S, M'_S+1} \times \delta_{M_L, M'_L-1} \\
 &+ \frac{A(\gamma, {}^{2S+1} L)}{2} \times \Delta_+ \times \delta_{M_S, M'_S-1} \times \delta_{M_L, M'_L+1}
 \end{aligned} \tag{7.24}$$

avec,

$$\Delta_{+/-} = \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S \pm 1)} \times \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L \mp 1)} \tag{7.25}$$

À partir de la structure de cette matrice, il apparaît que seuls les états de même valeur de  $M_L + M_S = M$  sont couplés entre eux, ceci étant la conséquence de la commutation de l'hamiltonien avec l'opérateur  $J_z$ .

Comme illustration, considérons le terme  ${}^3P$  dégénéré 9 fois. Un seul état quantique ( $M_L = \pm 1, M_S = \pm 1$ ) correspond à  $M = \pm 2$ . L'énergie est alors simplement égale à  $\pm 3\mu_B B_0 + A(\gamma, {}^{2S+1} L)$ . Pour  $M = \pm 1$  et 0, nous aurons deux et trois couples  $(M_L, M_S)$ , respectivement. Nous aurons donc à diagonaliser une matrice  $(3 \times 3)$ , pour  $M=0$ , et deux matrices  $(2 \times 2)$ , pour  $M=-1$  et 1. Pour simplifier l'écriture, on note  $A$  la constante de spin-orbite dans le terme  ${}^3P$ . On pose  $\beta = \mu_B B_0 / A$ , un paramètre sans dimension.

- Pour  $M = -1$ , on obtient dans la base  $|M_S M_L\rangle$  la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} -\mu_B B_0 & A \\ A & -2\mu_B B_0 \end{pmatrix}$$

Les énergies propres sont :

$$\begin{aligned} E_{\pm}^{(-1)} &= -\frac{3}{2}\mu_B B_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{4A^2 + (\mu_B B_0)^2} \\ &= -\frac{3}{2}\mu_B B_0 \pm A \sqrt{1 + \frac{\beta^2}{4}} \\ &= -\frac{3}{2}\mu_B B_0 \pm \frac{A\beta}{2} \sqrt{1 + \frac{4}{\beta^2}} \end{aligned} \quad (7.26)$$

À partir de cette expression le résultat obtenu en champ faible se retrouve à partir d'un développement limité en considérant  $\beta \ll 1$ . De même, les résultats en champ fort se retrouvent en considérant  $1/\beta \ll 1$ .

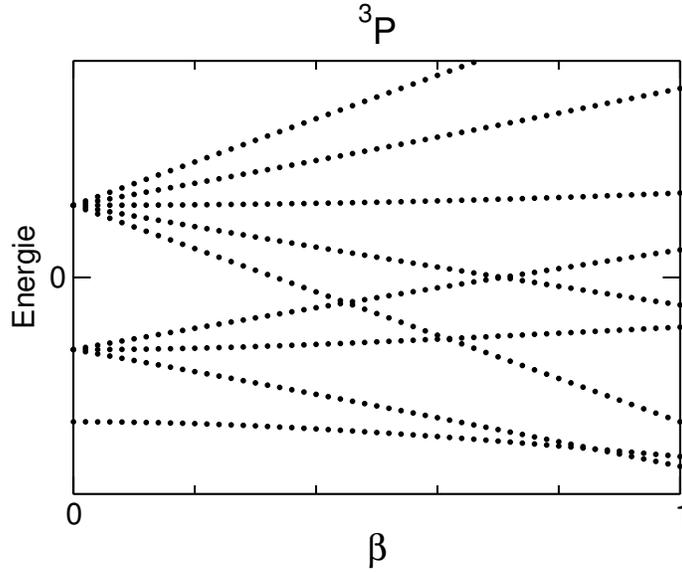


FIGURE 7.6 – Évolution de l'énergie des états issus d'un terme  ${}^3P$  en fonction du paramètre adimensionnel  $\beta (= \frac{\mu_B B_0}{A})$  dans le domaine  $0 < \beta \leq 1$ .

- Pour  $M=0$ , on obtient dans la base  $|M_S M_L\rangle$  la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} -A + \mu_B B_0 & A & 0 \\ A & 0 & A \\ 0 & A & -\mu_B B_0 - A \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} -1 + \beta & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -\beta - 1 \end{pmatrix}$$

Les 3 énergies propres, solutions de  $E^3 + 2AE^2 - [7A^2 + (\mu_B B_0)^2]E - 8A^3 = 0$ , sont obtenues numériquement par diagonalisation de cette matrice.

- Pour  $M = 1$ , on obtient dans la base  $|M_S M_L\rangle$  la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} \mu_B B_0 & A \\ A & 2\mu_B B_0 \end{pmatrix}$$

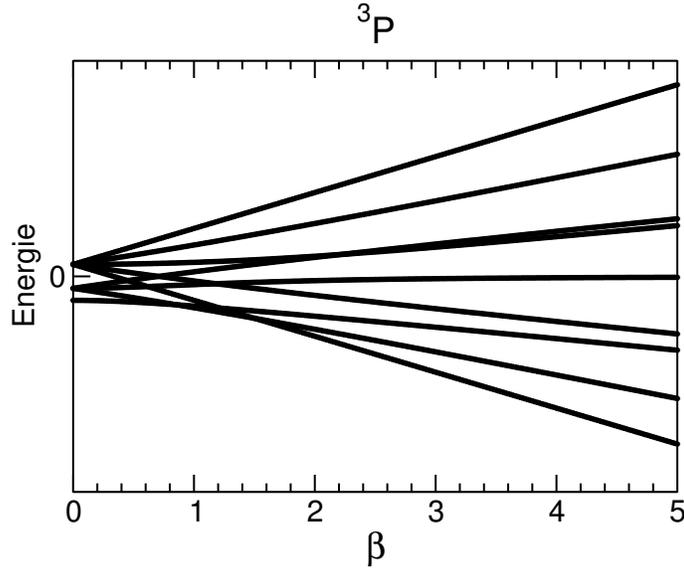


FIGURE 7.7 – Évolution de l'énergie des états issus d'un terme  ${}^3P$  en fonction du paramètre adimensionnel  $\beta$  ( $= \frac{\mu_B B_0}{A}$ ) dans le domaine  $0 < \beta \leq 5$ .

Les énergies propres sont  $E_{\pm}^{(1)} = \frac{3}{2}\mu_B B_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{4A^2 + (\mu_B B_0)^2} = \frac{3}{2}\mu_B B_0 \pm A \sqrt{1 + \frac{\beta^2}{4}}$ .

L'évolution de la levée de dégénérescence, en fonction du paramètre  $\beta$ , d'un terme atomique  ${}^3P$  est reportée sur les figures 7.6 et 7.7.

### 7.3 Action d'un champ magnétique statique inhomogène

Analysons maintenant l'interaction entre un atome et un champ magnétique statique inhomogène  $\vec{B}(\vec{r})$ . Dans cette situation, nous allons voir que les atomes peuvent être défléchis. La première mise en évidence de ce phénomène a été reportée par Stern et Gerlach en 1922 sur des atomes d'argent.

Partons de l'hamiltonien :

$$H = H_{\text{at}} + \mu_B (\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (7.27)$$

D'après le théorème d'Ehrenfest, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \vec{p} \rangle}{dt} &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\vec{p}, H] \rangle \\ &= -\mu_B \langle \vec{\nabla} ((\vec{L} + g_e \vec{S}) \cdot \vec{B}_0) \rangle \end{aligned} \quad (7.28)$$

en utilisant  $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$  et  $\langle \vec{\nabla} H_{\text{at}} \rangle = \vec{0}$ .

Considérons un champ magnétique inhomogène  $\vec{B} = (B_0 + az) \vec{u}_z - ax \vec{u}_x$  avec  $B_0$  et  $a$  des constantes. On trouve alors :

$$\frac{d\langle p_z \rangle}{dt} = -\mu_B a \langle L_z + g_e S_z \rangle \quad (7.29)$$

Si le champ magnétique appliqué est suffisamment faible, les états quantiques du système sont les états couplés  $|\text{SLJM}\rangle$ . Dans ce cas, on obtient

$$\frac{d\langle p_z \rangle}{dt} = -\mu_B a g M \quad (7.30)$$

Cette grandeur, homogène à une force suivant l'axe ( $z'z$ ) et proportionnelle au gradient du champ magnétique  $a$ , va dépendre de la projection du moment cinétique le long de ce même axe. Un faisceau d'atomes se propageant suivant l'axe ( $Ox$ ) va ainsi être défléchi, les angles de déflexion étant dépendants du nombre quantique  $M$ .

## 7.4 Champ magnétique dépendant du temps

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des champs magnétiques statiques. Nous allons maintenant regarder l'effet d'une perturbation dépendante du temps qui pourra, sous certaines conditions, induire des transitions entre états quantiques d'énergie différente.

### 7.4.1 Rappel sur la théorie des perturbations dépendantes du temps

Considérons tout d'abord un cas modèle dans lequel le système atomique est décrit comme un système à deux niveaux d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  ( $> E_1$ ) avec les états stationnaires du système, états propres de l'hamiltonien d'ordre zéro  $H^{(0)}$ , notés respectivement  $|\Psi_1\rangle$  et  $|\Psi_2\rangle$ . Ces deux états sont orthonormés. Comme  $H^{(0)}$  ne dépend pas explicitement du temps, l'évolution temporelle des états propres est telle que :

$$|\Psi_i(t)\rangle = e^{-iE_it/\hbar} |\Psi_i\rangle \text{ avec } i = 1, 2 \quad (7.31)$$

solutions de l'équation de Schrödinger dépendante du temps avec l'hamiltonien  $H^{(0)}$ .

Notons  $W(t)$  l'opérateur de perturbation. L'hamiltonien du système perturbé s'écrit :

$$H(t) = H^{(0)} + W(t) \quad (7.32)$$

La solution générale peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire comme :

$$|\Psi(t)\rangle = a_1(t) |\Psi_1(t)\rangle + a_2(t) |\Psi_2(t)\rangle \quad (7.33)$$

La dépendance temporelle apparaît à la fois à travers les états  $|\Psi_i(t)\rangle$  mais également à travers les coefficients  $a_i(t)$ .

La probabilité que le système se trouve, à un instant  $t$ , dans l'état  $|\Psi_2\rangle$  est simplement donnée par  $|a_2(t)|^2$  alors que la probabilité que le système se trouve dans l'état  $|\Psi_1\rangle$  est donnée par  $|a_1(t)|^2 = 1 - |a_2(t)|^2$ . Ainsi, suite à une perturbation dépendante du temps, le système va pouvoir osciller entre les deux états, reflétant la possibilité d'induire des transitions entre ces deux états stationnaires. Cherchons à résoudre l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$\left[ H^{(0)} + W(t) \right] |\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} \quad (7.34)$$

En utilisant l'orthogonalité des états propres et les équations (7.31) et (7.33), on trouve deux équations différentielles gouvernant l'évolution temporelle des coefficients  $a_i(t)$  :

$$\begin{cases} i\hbar \dot{a}_1 e^{-iE_1 t/\hbar} = a_1 W_{11}(t) e^{-iE_1 t/\hbar} + a_2 W_{12}(t) e^{-iE_2 t/\hbar} \\ i\hbar \dot{a}_2 e^{-iE_2 t/\hbar} = a_1 W_{21}(t) e^{-iE_1 t/\hbar} + a_2 W_{22}(t) e^{-iE_2 t/\hbar} \end{cases}$$

avec  $\dot{a}_i = \frac{da_i(t)}{dt}$  et  $W_{ij}(t) = \langle \Psi_i | W(t) | \Psi_j \rangle$ .

On se place dans le cas particulier où  $W_{11}(t) = W_{22}(t) = 0$ ,  $\forall t$ , ceci étant vérifié pour de nombreuses perturbations comme nous le verrons plus tard. On obtient alors :

$$\begin{cases} i\hbar \dot{a}_1 = a_2 W_{12}(t) e^{-i\omega_{12} t} \\ i\hbar \dot{a}_2 = a_1 W_{12}^*(t) e^{i\omega_{12} t} \end{cases}$$

avec  $\hbar\omega_{12} = E_2 - E_1$  et  $W_{21}(t) = W_{12}^*(t)$  car l'opérateur de perturbation est hermitique.

Considérons la situation physique dans laquelle la perturbation commence à s'appliquer à  $t=0$  et que le système se trouve initialement dans l'état fondamental  $|\Psi_1\rangle$ , c'est-à-dire  $a_1(t=0) = 1$  et  $a_2(t=0) = 0$ . En intégrant les équations différentielles, on peut formellement expliciter les solutions sous la forme :

$$\begin{cases} a_1(t) = \underbrace{a_1(t=0)}_{=1} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t a_2(t') W_{12}(t') e^{-i\omega_{12} t'} dt' \\ a_2(t) = \underbrace{a_2(t=0)}_{=0} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t a_1(t') W_{12}^*(t') e^{i\omega_{12} t'} dt' \end{cases}$$

Focalisons nous sur l'évolution temporelle de  $a_2(t)$  dans le cas particulier d'une **perturbation sinusoidale** de la forme :

$$\begin{aligned} W_{12}(t) &= W_{12} \cos(\omega t) \\ &= \frac{W_{12}}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \end{aligned} \quad (7.35)$$

avec  $W_{12}$  réel. Les deux dernières équations décrivant l'évolution de  $a_1$  et  $a_2$  sont exactes. Afin de les résoudre, nous devons procéder à une approximation. En supposant que  $a_1(t) = 1$  pendant le temps de l'interaction avec le champ oscillant (ordre 1 de la théorie des perturbations dépendantes du temps), on trouve :

$$\begin{aligned} a_2(t) &= \frac{W_{12}}{2i\hbar} \int_0^t a_1(t') (e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}) e^{i\omega_{12} t'} dt' \\ &= \frac{W_{12}}{2\hbar} \left( \underbrace{\frac{1 - e^{i(\omega + \omega_{12})t}}{(\omega + \omega_{12})}}_{\text{Terme non-résonant}} + \underbrace{\frac{1 - e^{i(\omega_{12} - \omega)t}}{(\omega_{12} - \omega)}}_{\text{Terme résonant}} \right) \end{aligned} \quad (7.36)$$

Cette dernière approximation implique que la perturbation est faible ou agit sur le système pendant un temps court, permettant de faire l'hypothèse d'une faible dépopulation de l'état  $|1\rangle$ . Quand la

fréquence d'excitation de la perturbation  $\omega$  devient très proche de celle du système physique  $\omega_{12}$ , on remarque que le terme résonant va être largement prépondérant, le terme non-résonant pouvant être alors négligé. Ainsi, la probabilité de transition entre l'état  $|\Psi_1\rangle$  et l'état  $|\Psi_2\rangle$ , notée  $\mathcal{P}_{12}(t; \omega)$ , devient égale à :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{12}(t; \omega) &= |a_2(t)|^2 \\ &= \frac{W_{12}^2}{\hbar^2 (\omega_{12} - \omega)^2} \sin^2 [(\omega_{12} - \omega)t/2]\end{aligned}\quad (7.37)$$

Notons  $\Delta\omega = \omega_{12} - \omega$  l'écart à la résonance. Quand  $\Delta\omega \neq 0$ , on obtient une oscillation temporelle du système entre les deux états avec une période  $T = \frac{2\pi}{|\Delta\omega|}$  et la probabilité  $\mathcal{P}_{12}(t)$  oscillant entre 0 et  $\frac{W_{12}^2}{\hbar^2 \Delta\omega^2}$ , comme illustré sur la figure 7.8. L'approche perturbative suivie sera valide quand  $\mathcal{P}_{12}(t) \ll 1$   $\forall t$ , c'est-à-dire quand  $\frac{W_{12}^2}{\hbar^2 (\omega_{12} - \omega)^2} \ll 1$ .

Cette probabilité peut également s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_{12}(t; \omega) &= \frac{W_{12}^2}{\hbar^2 (\omega_{12} - \omega)^2} \sin^2 [(\omega_{12} - \omega)t/2] \\ &= \frac{W_{12}^2 t^2}{4\hbar^2} \times \left( \frac{\sin X}{X} \right)^2\end{aligned}\quad (7.38)$$

avec  $X = \Delta\omega \times t/2$ .

Le caractère résonnant de la transition apparaît alors clairement en traçant cette probabilité de transition, à un instant  $t$  fixé, en fonction de l'écart à la résonance  $\Delta\omega$  (voir figure 7.8). De la relation (7.38) on remarque qu'aux temps courts ( $t \ll \frac{1}{\Delta\omega}$ ), la probabilité de transition est proportionnelle à  $t^2$ . Ce résultat a été obtenu en considérant une perturbation monochromatique.

#### 7.4.2 Résonance magnétique

Considérons un atome soumis à un champ magnétique  $\vec{B}(t)$ , somme d'un champ statique  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$  et d'un champ magnétique oscillant  $\vec{B}_1(t)$  tel que  $\vec{B}_1(t) \perp \vec{B}_0$ ,  $\forall t$ . Dans ce cas, l'opérateur de perturbation  $W(t)$  s'écrit en couplage  $LS$  :

$$W(t) = \mu_B g^{(2S+1)LJ} \vec{B}_1(t) \cdot \vec{J} \quad (7.39)$$

Considérons la situation dans laquelle  $\vec{B}_1(t)$  oscille le long de l'axe  $(Ox)$  tel que  $\vec{B}_1(t) = B_1 \cos(\omega t) \vec{u}_x$ . En posant  $W = \frac{\mu_B g^{(2S+1)LJ} B_1}{2}$ , on obtient :

$$\begin{aligned}W(t) &= 2W \cos(\omega t) J_x \\ &= W \cos(\omega t) (J_+ + J_-)\end{aligned}\quad (7.40)$$

Dans un niveau  $^{2S+1}L_J$  donné, cet opérateur va coupler des états quantiques de valeurs de  $M$  différentes. Des transitions entre sous-niveaux Zeeman vont donc pouvoir être induites. Notons  $|1\rangle \equiv$

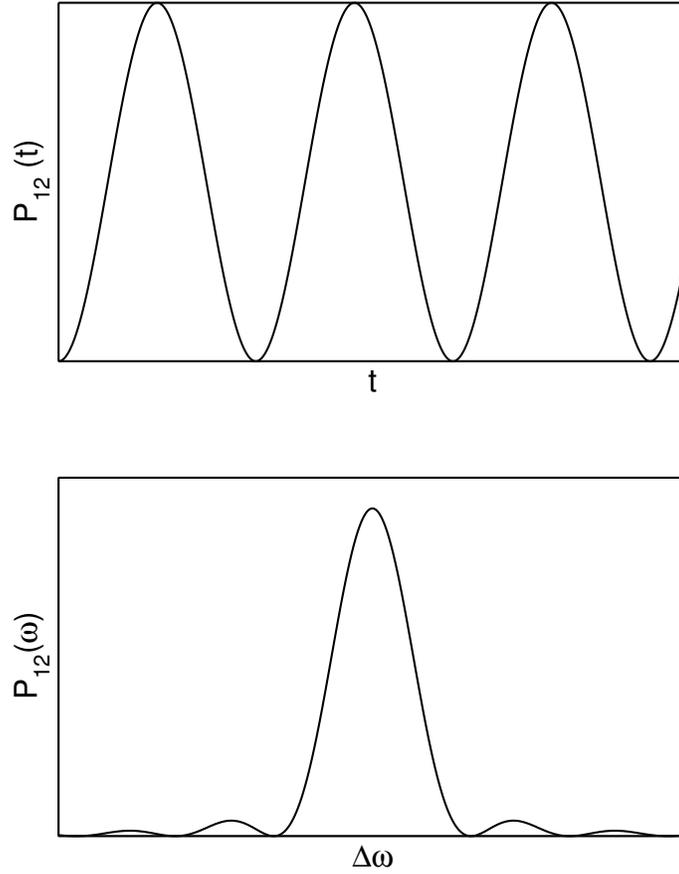


FIGURE 7.8 – Probabilité de transition en fonction du temps ( $\Delta\omega$  fixé) et en fonction de l'écart à la résonance ( $t$  fixé).

$JM\rangle$  et  $|2\rangle \equiv |JM'\rangle$ . L'élément de matrice de l'opérateur  $W(t)$  entre ces deux états s'écrit :

$$\begin{aligned}
 W_{12}(t) &= \langle JM | W(t) | JM'\rangle \\
 &= W \cos(\omega t) [\langle JM | J_+ | JM'\rangle + \langle JM | J_- | JM'\rangle] \\
 &= W \cos(\omega t) (\sqrt{J(J+1) - M'(M'+1)} \delta_{M,M'+1} \\
 &\quad + \sqrt{J(J+1) - M'(M'-1)} \delta_{M,M'-1})
 \end{aligned} \tag{7.41}$$

On en déduit la relation suivante :

$$\begin{aligned}
 W_{M \rightarrow M \pm 1}(t) &= \langle JM | W(t) | JM \pm 1\rangle \\
 &= W \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} \cos(\omega t)
 \end{aligned} \tag{7.42}$$

La probabilité  $\mathcal{P}_{M \rightarrow M \pm 1}(t; \omega)$ , en ne retenant que le terme résonant (voir équation ( 7.38)) dans

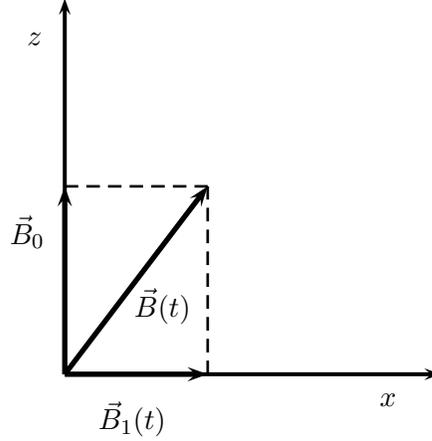


FIGURE 7.9 – Champ magnétique oscillant dans les expériences de résonance magnétique.

l'approche perturbative, s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P}_{M \rightarrow M \pm 1}(t; \omega) &= \frac{W^2}{\hbar^2 (\omega_{12} - \omega)^2} [J(J+1) - M(M \pm 1)] \sin^2 [(\omega_{12} - \omega)t/2] \\
 &= \frac{W^2}{\hbar^2 \Delta\omega^2} [J(J+1) - M(M \pm 1)] \sin^2 [(\Delta\omega)t/2] \\
 &= \frac{W^2 t^2}{4 \hbar^2} [J(J+1) - M(M \pm 1)] \left(\frac{\sin X}{X}\right)^2
 \end{aligned} \tag{7.43}$$

avec  $\hbar\omega_{12} = \mu_B g(2S+1)L_J B_0$  la différence d'énergie entre deux sous-niveaux Zeeman adjacents et  $\Delta\omega = \omega_{12} - \omega$  et  $X = \frac{\Delta\omega t}{2}$ . À partir de (7.43), on remarque que  $\mathcal{P}_{M \rightarrow M \pm 1}(t; \omega) = \mathcal{P}_{M \pm 1 \rightarrow M}(t; \omega)$  et  $\mathcal{P}_{M \rightarrow M+1}(t; \omega) = \mathcal{P}_{-M \rightarrow -M-1}(t; \omega)$ . Pour un niveau tel que  $J = 2$ , on aurait par exemple  $\frac{\mathcal{P}_{M=1 \rightarrow M=0}(t; \omega)}{\mathcal{P}_{M=1 \rightarrow M=2}(t; \omega)} = \frac{3}{2}$ .

On peut alors induire des transferts de population entre sous-niveaux Zeeman, l'efficacité de ce transfert étant maximale lorsque la condition de résonance suivante est vérifiée :

$$\hbar\omega = \mu_B g(2S+1)L_J B_0 \tag{7.44}$$

L'ordre de grandeur pour la pulsation  $\omega$  est donné par  $\frac{e}{m}$  (en prenant  $B_0 = 1$  T)  $\approx 10^{11}$  S.I. (domaine micro-onde).

Il est à noter que le traitement perturbatif n'est plus valide quand on se place exactement à la résonance. Le traitement exact pour un système à 2 niveaux est présenté dans l'annexe 4 du chapitre 10.

Cette technique de résonance magnétique permet de déterminer avec précision le facteur de Landé pour un niveau donné, à condition de caractériser expérimentalement l'apparition du phénomène dynamique. Nous verrons par la suite quels sont les protocoles expérimentaux suivis pour caractériser ces transferts de population. Nous pouvons noter dès à présent que les populations des sous-niveaux Zeeman évolueront en fonction du temps si et seulement si les populations entre sous-niveaux Zeeman

sont initialement différentes. Si tel n'est pas le cas, on aura :

$$\langle J_z \rangle(t) = \sum_{i=1}^{2J+1} M_i P(M_i) = 0, \forall t$$

avec  $M_i = (i - 1) - J$ .

Dans le niveau fondamental, on pourrait imaginer produire cette différence de population en refroidissant le système. Cependant, il faudrait utiliser un champ magnétique statique  $\vec{B}_0$  très intense et/ou abaisser très fortement la température telle que  $k_B T \approx g \mu_B B_0$ .

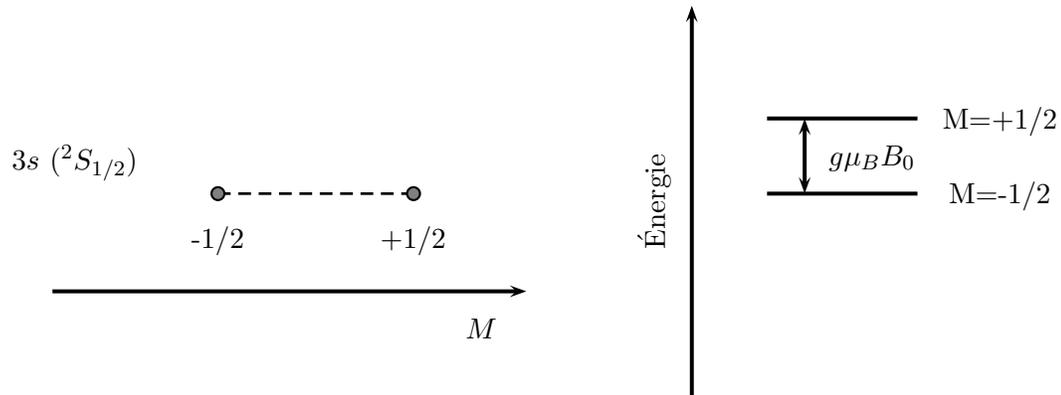


FIGURE 7.10 – Résonance magnétique entre les deux sous-niveaux Zeeman du niveau fondamental  $^2S_{1/2}$  de l'atome de sodium.

## 7.5 Interaction d'un système avec une onde E.M.

### 7.5.1 Hamiltonien d'interaction

L'hamiltonien pour un électron, dans l'approximation non relativiste, s'écrit en présence d'un champ électromagnétique (EM) sous la forme :

$$H = \underbrace{\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r)}_{H_{\text{at}}} + \underbrace{\frac{e}{2m} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 + \frac{e\hbar g_e}{2m} \vec{s} \cdot (\vec{\nabla} \wedge \vec{A})}_{W(t)} \quad (7.45)$$

L'hamiltonien atomique est l'hamiltonien d'ordre zéro dont les états propres sont connus. Dans la jauge de Coulomb ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ ), on a vu que  $\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$ . Dans le cas d'une onde électromagnétique, le potentiel vecteur dépend explicitement du temps et le terme d'interaction en dépend également, nous le noterons  $W(t)$ . Ainsi, nous avons :

$$W(t) = \frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 + \frac{e\hbar g_e}{2m} \vec{s} \cdot \vec{B} \quad (7.46)$$

Nous cherchons à analyser la probabilité de transition entre un état initial  $|i\rangle$  et un état final  $|f\rangle$ . Comme cette probabilité de transition est directement liée à l'élément de matrice  $W_{if}(t) = \langle i | W(t) |$

Domaine spectral	$\lambda$ (nm)	$\lambda/a_0$	$\omega$ (rad.s <sup>-1</sup> )
Visible	380 - 780	$7 \times 10^3 - 1,5 \times 10^4$	$4,9 \times 10^{15} - 2,4 \times 10^{15}$
UV	40 - 380	$7,5 \times 10^2 - 7 \times 10^3$	$4,7 \times 10^{16} - 4,9 \times 10^{15}$

TABLE 7.3 – Longueur d'onde et pulsation dans les domaines du visible et de l'UV.

$f\rangle$ , nous devons travailler sur cet élément de matrice. Comme  $[H, \vec{r}] = [\frac{\vec{p}^2}{2m} + V(r), \vec{r}] = [\frac{\vec{p}^2}{2m}, \vec{r}] = -i\frac{\hbar}{m} \vec{p}$ , on en déduit :

$$\begin{aligned}
\langle i | \vec{p} | f \rangle &= i \frac{m}{\hbar} \langle i | [H, \vec{r}] | f \rangle \\
&= i \frac{m}{\hbar} (E_i - E_f) \langle i | \vec{r} | f \rangle \\
&= -i m \omega_{if} \langle i | \vec{r} | f \rangle
\end{aligned} \tag{7.47}$$

avec  $\hbar\omega_{if} = E_f - E_i$

Comme  $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = \vec{E}_0 e^{i\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}}$  et en considérant la pulsation de l'onde électromagnétique  $\omega$  voisine de  $\omega_{if}$  (transition résonnante), on obtient :

$$\langle i | \vec{p} \cdot \vec{A} | f \rangle = m \frac{\omega_{if}}{\omega} \langle i | \vec{r} \cdot \vec{E} | f \rangle \approx m \langle i | \vec{r} \cdot \vec{E} | f \rangle$$

Ainsi, la nouvelle expression pour l'opérateur de perturbation devient :

$$W(t) = -\vec{d} \cdot \vec{E} + \frac{e^2}{2m} \vec{A}^2 + \mu_B g_e \vec{s} \cdot \vec{B} \tag{7.48}$$

avec  $\vec{d} (= -e \vec{r})$  le vecteur dipôle électrique et  $\mu_B (= \frac{e\hbar}{2m})$  le magnéton de Bohr.

Dans le cas d'une onde plane, le champ électrique peut s'écrire  $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$  avec  $\vec{k}$  le vecteur d'onde porté par la direction de propagation de l'onde, de vecteur unitaire  $\vec{u}$ . Le champ électrique a une dépendance temporelle et spatiale. Comme  $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ , on en déduit  $\vec{A} = -\frac{\vec{E}_0}{\omega} \sin(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$  et

$$\vec{B} = \vec{k} \wedge \vec{A} = \underbrace{\vec{u} \wedge \vec{E}_0}_{\vec{B}_0} \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}).$$

Nous nous placerons dans des conditions d'intensité du champ électromagnétique telles que le terme quadratique  $\vec{A}^2$  sera négligeable devant le premier terme<sup>3</sup>. Finalement, comme  $E_0/B_0 = c$  pour une onde plane, nous pouvons montrer que le dernier terme est négligeable devant le premier. En effet

$$\left| \frac{\vec{d} \cdot \vec{E}}{\mu_B g_e \vec{s} \cdot \vec{B}} \right| \approx \frac{ea_0 E_0}{\mu_B B_0} = \frac{ea_0 c}{\mu_B} = \frac{2}{\alpha} \approx 274.$$

### 7.5.2 Approximation dipolaire électrique

L'approximation dipolaire électrique (E1) consiste à négliger la variation spatiale du champ électrique sur des longueurs caractéristiques de l'atome. Ceci revient à  $\vec{k} \cdot \vec{r} \approx \frac{2\pi a_0}{\lambda} \ll 1$  et on obtient  $\vec{E} \approx \vec{E}_0 \cos(\omega t)$ . Cette approximation sera donc valide si la longueur d'onde du rayonnement  $\lambda$  est très

3. Ceci est vérifié si  $E_0 \ll \frac{2m a_0}{e} \omega^2$ . Dans le domaine visible, on en déduit  $E_0 \ll 5 \times 10^9$  V.m<sup>-1</sup>.

grande devant la taille de l'atome ( $\approx a_0$ ). Cette approximation est très bien vérifiée dans les domaines spectraux du visible et de l'UV (voir Table 7.3). Le traitement, au delà de l'approximation dipolaire électrique, est présenté dans l'annexe 5 du chapitre 10.

Dans le cadre de l'approximation E1, nous obtenons :

$$W_{if}(t) = \underbrace{-\langle i | \vec{d} \cdot \vec{E}_0 | f \rangle}_{W_{if}} \left( \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \right) \quad (7.49)$$

### 7.5.3 Taux de transition

Considérons une excitation non monochromatique, centrée sur  $\omega_{if}$ , telle que :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \int_{\omega_{if}-\delta\omega}^{\omega_{if}+\delta\omega} \cos(\omega t) \rho_\omega(\omega) d\omega \quad (7.50)$$

avec  $\rho_\omega(\omega)$  la densité de pulsation par unité de pulsation. On suppose que  $\vec{E}_0$  est indépendant de la pulsation  $\omega$  du rayonnement et  $\delta\omega$  très grand devant la largeur spectrale naturelle. On suppose également que  $\rho_\omega(\omega)$  est une constante et égale à la valeur centrale  $\rho_\omega(\omega_{if})$ , notée  $\rho_0$ . Ceci correspond à la situation physique d'une excitation en bande large d'intensité constante.

La probabilité de transition  $\mathcal{P}_{if}(t)$ , intégrée spectralement, se calcule en intégrant sur toutes les pulsations du rayonnement. En posant  $X = (\omega - \omega_{if})t/2$ , on obtient :

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \frac{2}{t} \times \frac{W_{if}^2 t^2}{4 \hbar^2} \rho_0 \int_{X_-}^{X_+} \left( \frac{\sin X}{X} \right)^2 dX \quad (7.51)$$

avec  $X_\pm = \pm\delta\omega t/2$ .

L'intégrale est égale à  $\pi$  quand  $\delta\omega \times t \rightarrow +\infty$  ( $|X_\pm| \rightarrow \pm\infty$ ). On obtient :

$$\mathcal{P}_{if}(t) = \frac{\pi W_{if}^2 t}{2 \hbar^2} \rho_0 \quad (7.52)$$

On en déduit le résultat fondamental :

$$\mathcal{P}_{if}(t) \propto |\langle i | \vec{d} \cdot \vec{E}_0 | f \rangle|^2 t \quad (7.53)$$

Nous remarquons que la probabilité de transition est maintenant linéaire en fonction du temps. On définit le taux de transition  $\mathcal{R}_{if}$  comme une probabilité de transition par unité de temps. Ce taux de transition sera donc égal à une constante :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{if} &= \frac{d\mathcal{P}_{if}(t)}{dt} \\ &\propto |\langle i | \vec{d} \cdot \vec{E}_0 | f \rangle|^2 \end{aligned} \quad (7.54)$$

### 7.5.4 Règles de sélection E1

Pour induire une transition entre les états  $|i\rangle$  et  $|f\rangle$ , il faut que  $W_{if} = \langle i | \vec{d} \cdot \vec{E}_0 | f \rangle \neq 0$ . On peut tout de suite remarquer que  $\vec{d}$  est un opérateur impair. Ainsi pour que cet élément de matrice soit non

nul, il faudra que les deux états soient de parités différentes. Ceci correspond à la première règle de sélection.

Pour établir d'autres règles de sélection, nous devons expliciter le terme de couplage  $W_{if}$ . Nous allons tout d'abord analyser le cas d'un atome à un électron. Dans le système de coordonnées cartésiennes, les composantes du vecteur  $\vec{r}$  sont  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Quand on avait discuté la notion d'opérateurs vectoriels, nous avons utilisé trois nouvelles composantes qui seront, dans le cas de l'opérateur  $\vec{r}$ ,  $r_0 = z$ ,  $r_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}(x + iy)$  et  $r_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(x - iy)$ . Ces nouvelles coordonnées nous seront utiles par la suite.

• Considérons une onde polarisée rectilignement suivant  $\vec{u}_z$ . On parlera d'une onde  $\pi$ . L'état initial sera un état  $|nlm\rangle$  et l'état final sera un état  $|n'l'm'\rangle$ . Nous obtenons :

$$\begin{aligned}
W_{if} &= e E_0 \langle nlm | z | n'l'm' \rangle \\
&= e E_0 \langle nlm | r \cos \theta | n'l'm' \rangle \\
&= e E_0 \underbrace{\int r^3 R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) dr}_{I^{(\text{rad})}} \int_{\theta} \int_{\varphi} \mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi) \cos \theta \mathcal{Y}_{l',m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \\
&= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} e E_0 I^{(\text{rad})} \int_{\theta} \int_{\varphi} \mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{1,0}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l',m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \tag{7.55}
\end{aligned}$$

Le produit  $\mathcal{Y}_{1,0}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l',m'}(\theta, \varphi)$  satisfait la relation :

$$\mathcal{Y}_{1,0}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l',m'}(\theta, \varphi) = A(l', m') \mathcal{Y}_{l'+1, m'}(\theta, \varphi) + B(l', m') \mathcal{Y}_{l'-1, m'}(\theta, \varphi) \tag{7.56}$$

avec  $A(l', m')$  et  $B(l', m')$  des constantes qui dépendent des nombres quantiques  $l'$  et  $m'$ .

Par orthogonalité des harmoniques sphériques, on en déduit alors que l'intégrale angulaire sera non nulle si et seulement si  $l' = l \pm 1$  et  $m' = m$ . Il n'y a pas de règle de sélection pour le nombre quantique principal, la probabilité de transition entre  $n$  et  $n'$  étant gouvernée par l'intégrale radiale  $I^{(\text{rad})}$ . On remarque que, dans le cas d'une excitation  $\pi$ , l'élément de matrice  $W_{if}$  est proportionnel à  $\langle i | r_0 | f \rangle$ .

• Considérons maintenant une onde plane, polarisée circulaire gauche (voir figure 7.11 pour convention), se propageant suivant l'axe ( $Oz$ ). On parlera d'une onde  $\sigma^-$ . Le champ électrique tourne dans le plan ( $Oxy$ ) dans le sens trigonométrique et peut s'écrire  $\vec{E} = E_0 [\cos(\omega t) \vec{u}_x + \sin(\omega t) \vec{u}_y]$ . L'élément de matrice  $W_{if}(t)$  s'écrit :

$$\begin{aligned}
W_{if}(t) &= e E_0 \langle i | x | f \rangle \left( \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \right) \\
&+ e E_0 \langle i | y | f \rangle \left( \frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{2i} \right) \\
&= \frac{e E_0}{2} \langle i | x - iy | f \rangle e^{i\omega t} + \frac{e E_0}{2} \langle i | x + iy | f \rangle e^{-i\omega t} \tag{7.57}
\end{aligned}$$

Le couplage va être induit par le second terme, appelé terme résonnant. Ainsi, la probabilité de

transition entre les deux états sera gouvernée par l'élément de matrice  $W_{if}$  donné par :

$$\begin{aligned}
 W_{if} &= \frac{eE_0}{2} \langle i | x + iy | f \rangle \\
 &= \frac{eE_0}{2} \langle i | r \sin \theta e^{i\varphi} | f \rangle \\
 &= -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} eE_0 \langle i | r \mathcal{Y}_{1,1}(\theta, \varphi) | f \rangle \\
 &= -\sqrt{\frac{2\pi}{3}} eE_0 I^{(\text{rad})} \int_{\theta} \int_{\varphi} \mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{1,1}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l',m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (7.58)
 \end{aligned}$$

Le produit  $\mathcal{Y}_{1,1}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l',m'}(\theta, \varphi)$  satisfait la relation :

$$\mathcal{Y}_{1,1}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l',m'}(\theta, \varphi) = C(l', m') \mathcal{Y}_{l'+1, m'+1}(\theta, \varphi) + D(l', m') \mathcal{Y}_{l'-1, m'+1}(\theta, \varphi) \quad (7.59)$$

avec  $C(l', m')$  et  $D(l', m')$  des constantes qui dépendent des nombres quantiques  $l'$  et  $m'$ .

Par orthogonalité des harmoniques sphériques, on en déduit que l'intégrale angulaire sera non nulle si et seulement si  $l' = l \pm 1$  et  $m' = m - 1$ . On remarque que, dans le cas d'une excitation  $\sigma^-$ , l'élément de matrice  $W_{if}$  est proportionnel à  $\langle i | x + iy | f \rangle \propto \langle i | r_1 | f \rangle$ .

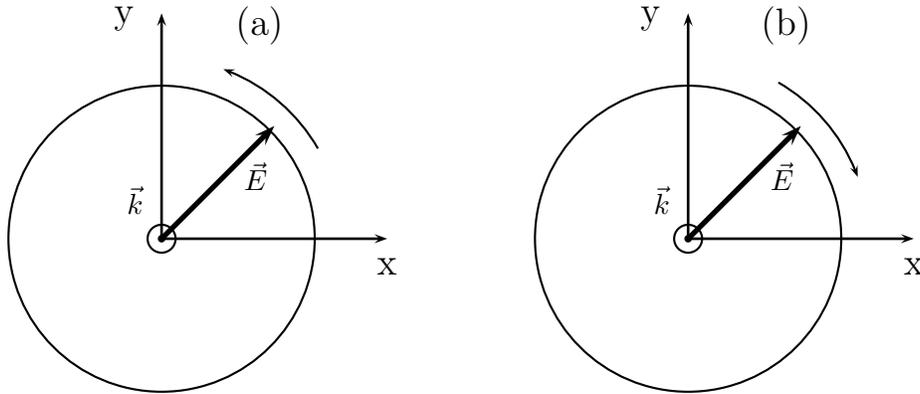


FIGURE 7.11 – Onde électromagnétique polarisée circulaire gauche (a) et polarisée droite (b).

• Considérons finalement une onde plane, polarisée circulaire droite, se propageant suivant l'axe ( $Oz$ ). On parlera d'une onde  $\sigma^+$ . Le champ électrique tourne dans le plan ( $Oxy$ ) dans le sens opposé au sens trigonométrique et peut s'écrire  $\vec{E} = E_0 [\cos(\omega t) \vec{u}_x - \sin(\omega t) \vec{u}_y]$ . L'élément de matrice  $W_{if}(t)$  s'écrit :

$$\begin{aligned}
 W_{if}(t) &= eE_0 \langle i | x | f \rangle \left( \frac{e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}}{2} \right) \\
 &\quad - eE_0 \langle i | y | f \rangle \left( \frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{2i} \right) \\
 &= \frac{eE_0}{2} \langle i | x + iy | f \rangle e^{i\omega t} + \frac{eE_0}{2} \langle i | x - iy | f \rangle e^{-i\omega t} \quad (7.60)
 \end{aligned}$$

Le couplage va être induit par le second terme, appelé terme résonnant. Ainsi, la probabilité de transition entre les deux états sera gouvernée par l'élément de matrice  $W_{if}$  donné par :

$$\begin{aligned}
W_{if} &= \frac{eE_0}{2} \langle i | x - iy | f \rangle \\
&= \frac{eE_0}{2} \langle i | r \sin \theta e^{-i\varphi} | f \rangle \\
&= \sqrt{\frac{2\pi}{3}} eE_0 \langle i | r \mathcal{Y}_{1,-1}(\theta, \varphi) | f \rangle \\
&= \sqrt{\frac{2\pi}{3}} eE_0 I^{(\text{rad})} \int_{\theta} \int_{\varphi} \mathcal{Y}_{l,m}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{1,-1}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l',m'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (7.61)
\end{aligned}$$

Le produit  $\mathcal{Y}_{1,-1}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l',m'}(\theta, \varphi)$  satisfait la relation :

$$\mathcal{Y}_{1,-1}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l',m'}(\theta, \varphi) = E(l', m') \mathcal{Y}_{l'+1, m'-1}(\theta, \varphi) + F(l', m') \mathcal{Y}_{l'-1, m'-1}(\theta, \varphi) \quad (7.62)$$

avec  $E(l', m')$  et  $F(l', m')$  des constantes qui dépendent des nombres quantiques  $l'$  et  $m'$ .

Par orthogonalité des harmoniques sphériques, on en déduit que l'intégrale angulaire sera non nulle si et seulement si  $l' = l \pm 1$  et  $m' = m + 1$ . On remarque que, dans le cas d'une excitation  $\sigma^+$ , l'élément de matrice  $W_{if}$  est proportionnel à  $\langle i | x - iy | f \rangle \propto \langle i | r_{-1} | f \rangle$ .

Dans le cadre des transitions dipolaires électriques (E1), résumons les règles de sélection obtenues pour un système atomique à un électron :

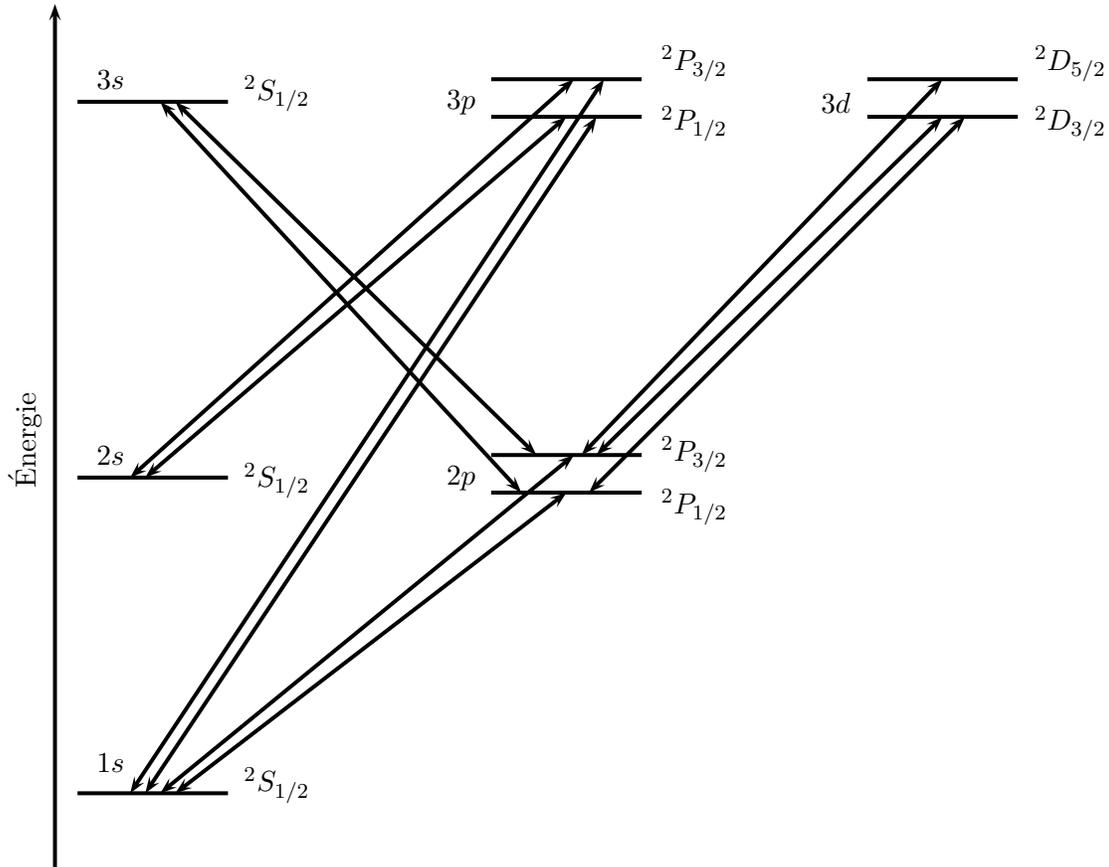
- Les états initial et final doivent être de parité opposée
- $\Delta l = l' - l = \pm 1$
- $\Delta m = m' - m = 0, \pm 1$

Il est à noter que ces règles de sélection gouvernent les transitions en absorption mais également en émission (induite ou spontanée).

Prenons l'exemple de l'atome d'hydrogène, initialement dans l'état fondamental  $1s$ . Il pourra être excité radiativement par transition dipolaire électrique vers  $n'p$  (avec  $n' > 1$ ). Si on tient compte maintenant de l'hamiltonien de spin-orbite dans l'hydrogène, on sait qu'une orbitale  $nl$  va se séparer, quand  $l \neq 0$ , en deux niveaux  $nlJ$  avec  $J = l \pm 1/2$ , qui s'écrivent en notation spectroscopique  ${}^2L_J$  avec  $J = l \pm 1/2$ . Les règles de sélection vont être alors  $\Delta l = l' - l = \pm 1$ ,  $\Delta J = J' - J = 0, \pm 1$  et  $\Delta M = M' - M = 0, \pm 1$ . Ainsi, la transition entre  $2p$  et  $3d$  va être composée de 3 transitions comme indiqué sur la figure 7.12.

Ces conclusions sont identiques pour les atomes à un électron actif tels que les alcalins. Par exemple, l'atome de sodium possède deux raies d'émission très intenses dans le jaune, connue sous le nom de doublet du sodium. Cela correspond aux deux transitions de  $3p$  ( ${}^2P_J$  avec  $J=3/2$  et  $1/2$ ) vers le niveau fondamental  $3s$  ( ${}^2S_{1/2}$ ), les longueurs d'onde associées à ces deux transitions étant respectivement égales à  $5889,95 \text{ \AA}$  et  $5895,92 \text{ \AA}$ . La spectroscopie sur les alcalins permet de remonter aux valeurs des constantes de spin-orbite mais également aux différences d'énergie entre les niveaux  $nl$  ( $l=0, 1, \dots, n-1$ ) provoquées par le caractère non coulombien du potentiel électrostatique ressenti par l'électron célibataire.

Considérons maintenant le cas des atomes avec plus d'un électron actif. On se placera dans le cadre du couplage  $LS$ . En notation spectroscopique, un niveau sera écrit  ${}^{2S+1}L_J$ . Comme l'hamiltonien d'interaction dipolaire électrique ne dépend pas du spin, on aura  $\Delta S = S' - S = 0$ . Ceci est exactement

FIGURE 7.12 – Transitions E1 impliquant les états atomiques  $nl$  (avec  $n \leq 3$ ) pour l'atome d'hydrogène.

vérifié dans le cas d'un couplage  $LS$  pur. Si le couplage  $LS$  est approché, cette règle de sélection ne sera plus vérifiée et des transitions  $\Delta S \neq 0$  pourront être induites. On parlera de transitions d'intercombinaisons. Cependant l'intensité de ces transitions sera toujours beaucoup plus faible que les transitions  $\Delta S = 0$ .

Les deux configurations impliquées dans les deux termes  $LS$  devront être de parité opposée comme le dipôle électrique est un opérateur impair. Cette règle de sélection est stricte. Rappelons ici que la parité d'un terme  $LS$  est liée à la configuration électronique et en particulier aux valeurs des moments cinétiques orbitaux individuels.

Les autres règles de sélection découlent du théorème de Wigner-Eckart qui permet d'établir les éléments de matrice des composantes d'un opérateur vectoriel  $\vec{A}$ . On peut en effet écrire :

$$\langle \alpha J M | A_q | \alpha' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \times \langle \alpha J || \vec{A} || \alpha' J' \rangle \quad (7.63)$$

avec  $q = 0, \pm 1$ .  $\alpha$  et  $\alpha'$  résument la configuration et les nombres quantiques utilisés pour caractériser les deux niveaux.

Dans cette expression, le scalaire  $\langle \alpha J || \vec{A} || \alpha' J' \rangle$  est appelé l'élément de matrice réduit. Il ne

dépend pas de  $q$ ,  $M$  et  $M'$ . Ce terme peut se calculer. Il dépendra des configurations électroniques et des nombres quantiques de chacun des niveaux impliqués dans la transition. Ce terme influera sur la probabilité de transition.

Par contre le terme  $3j$  va permettre d'établir les règles de sélection. Dans le cas d'une transition dipolaire électrique pour un système à  $n$  électrons, nous avons vu que la probabilité de transition était proportionnelle à l'élément de matrice  $\langle \alpha JM | d_q | \alpha' J' M' \rangle$  (avec  $d_q = -e \sum_i r_q^i$ ) qui peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\langle \alpha JM | d_q | \alpha' J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \times \langle \alpha J || \vec{d} || \alpha' J' \rangle \quad (7.64)$$

Dans le chapitre 1, nous avons vu que le terme  $3j \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}$  était non nul si et seulement si  $|J-1| \leq J' \leq J+1$  et  $M' - M + q = 0$ .

On devra donc satisfaire la condition  $\Delta J = J' - J = 0, \pm 1$ , la transition  $J = 0$  vers  $J' = 0$  étant interdite. Comme  $q=0, \pm 1$ , nous aurons également  $\Delta M = 0, \pm 1$ . Notons cependant que la transition  $M=0$  vers  $M'=0$  est interdite quand  $\Delta J = 0$ . Dans le cas d'un couplage  $LS$  pur, on a  $\Delta S=0$  et la condition  $\Delta L = L' - L = 0, \pm 1$  sera également satisfaite, la transition  $L = 0$  vers  $L' = 0$  étant interdite. Résumons les règles de sélection pour une transition E1 dans le cadre du couplage  $LS$  pur :

- Changement de parité
- $\Delta S = S' - S = 0$
- $\Delta L = L' - L = 0, \pm 1$  (transition entre  $L = 0$  et  $L' = 0$  interdite)
- $\Delta J = J' - J = 0, \pm 1$  (transition entre  $J = 0$  et  $J' = 0$  interdite)
- $\Delta M = M' - M = 0, \pm 1$  (transition entre  $M = 0$  et  $M' = 0$  interdite quand  $\Delta J = 0$ )

Trois règles très utiles, démontrées dans l'annexe 6 du chapitre 10, peuvent être déduites :

1. La probabilité de transition de  $P((J, M) \rightarrow (J', M'))$  est égale à  $P((J, -M) \rightarrow (J', -M'))$ .
2. Règle de non polarisation : la somme des probabilités de transitions  $\pi$  est égale à la somme des probabilités de transitions  $\sigma^+$  qui est également égale à la somme des probabilités de transitions  $\sigma^-$ .
3. La somme des probabilités de transition à partir d'un état  $|J, M\rangle$  est indépendante du nombre quantique  $M$ .

Comme illustration des règles de sélection E1, considérons l'atome d'hélium dans le niveau fondamental  $^1S_0^+$  issu de la configuration électronique fondamentale  $1s^2$ . Nous allons chercher les niveaux excités accessibles par transition E1. Ces configurations seront du type  $1snp$  qui génèrent les niveaux  $^1P_1^-$  et  $^3P_{0,1,2}^-$ . Les transitions E1 les plus intenses sont telles que  $\Delta S = 0$ . Ainsi, nous allons principalement sonder les niveaux singulet de l'hélium (parahélium).

Focalisons nous sur ces transitions entre niveaux de même multiplicité. Expérimentalement, les longueurs d'onde associées aux transitions vers les niveaux singulet des configurations  $1s2p$ ,  $1s3p$  et  $1s4p$  sont égales à 584,3, 537,0 et 522,2 Å, respectivement. Ces expériences de spectroscopie permettent

$n$	$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )	$A$ (10 <sup>9</sup> s <sup>-1</sup> )
2	171134,896946	1,7989
3	186209,364940	0,56634
4	191492,711909	0,24356
5	193942,462294	0,12582
6	195274,9084660	0,073174
7	196079,0875698	0,046224
8	196601,4002470	0,031031
9	196959,6928160	0,021826

TABLE 7.4 – Transition E1 de  $1s^2$  ( $^1S_0$ ) vers  $1snp$  ( $^1P_1$ ).  $\Delta E$  correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux impliqués dans la transition et  $A$  est le coefficient d'émission spontanée pour la transition. Ces données sont extraites de la base de données du NIST (<http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>).

de mesurer avec une grande précision la position en énergie de ces niveaux par rapport au niveau fondamental. Dans la Table 7.4, nous avons reporté les énergies du niveau  $^1P_1$  des configurations électroniques  $1snp$  mais également le coefficient d'Einstein d'émission spontanée proportionnel au carré du moment de transition. On peut noter que  $A$  diminue quand  $n$  augmente, ceci étant dû à la diminution de l'intégrale radiale  $I^{(\text{rad})}$  quand  $n$  augmente.

Nous pouvons constater que nous ne pouvons pas obtenir la position du niveau  $^1S_0$  de la configuration  $1s2s$  par une expérience en absorption. Comment obtenir cette information ? Imaginons que nous excitons le niveau  $^1P_1$  de la configuration  $1s2p$ . Suite à cette excitation, l'atome va se désexciter par émission spontanée, cette émission étant gouvernée par les mêmes règles de sélection. L'hélium va donc se désexciter vers le niveau fondamental mais également vers le niveau  $^1S_0$  de la configuration  $1s2s$ . La longueur d'onde associée à cette dernière émission est observée à  $\lambda=20581$  Å. Le principe de cette expérience est reporté en figure 7.13. On peut ainsi en déduire l'énergie du niveau  $^1S_0$  de  $1s2s$  par rapport au niveau fondamental. Ce niveau est dit métastable car aucune voie de relaxation radiative E1 n'est possible. En fait ce niveau peut se désexciter via une interaction dipolaire magnétique (M1). Le coefficient d'émission spontanée est égal à  $1,272 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , à comparer avec les valeurs reportées dans la Table 7.4. Ceci illustre l'importance de l'analyse des spectres d'émission pour obtenir des informations sur les niveaux associés à des configurations électroniques excitées. Pour obtenir de tels spectres d'émission, il faut exciter initialement les atomes via des processus collisionnels en créant un plasma à haute température. De tels milieux existent dans la nature, par exemple dans les atmosphères stellaires. En astrophysique, l'analyse de ces spectres d'émission permettent de remonter à la composition chimique des étoiles ou à celle du milieu interstellaire.

Nous avons évoqué le fait que  $\Delta S = 0$  n'était pas rigoureusement vérifiée pour des transitions E1. Par exemple, dans l'atome d'hélium, une transition E1 est observée entre le niveau fondamental et le niveau  $^3P_1$  de la configuration  $1s2p$  (voir figure 7.13). La longueur d'onde associée à cette transition est  $\lambda=591,4$  Å. Par contre, le coefficient d'émission spontanée associé à cette transition, égal à  $1,764 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$  (durée de vie  $\tau = 1/A=5,67 \text{ ms}$ ), est beaucoup plus faible que les coefficients associés aux transitions  $\Delta S = 0$  (voir Table 7.4). Comme ce niveau peut se désexciter vers le niveau

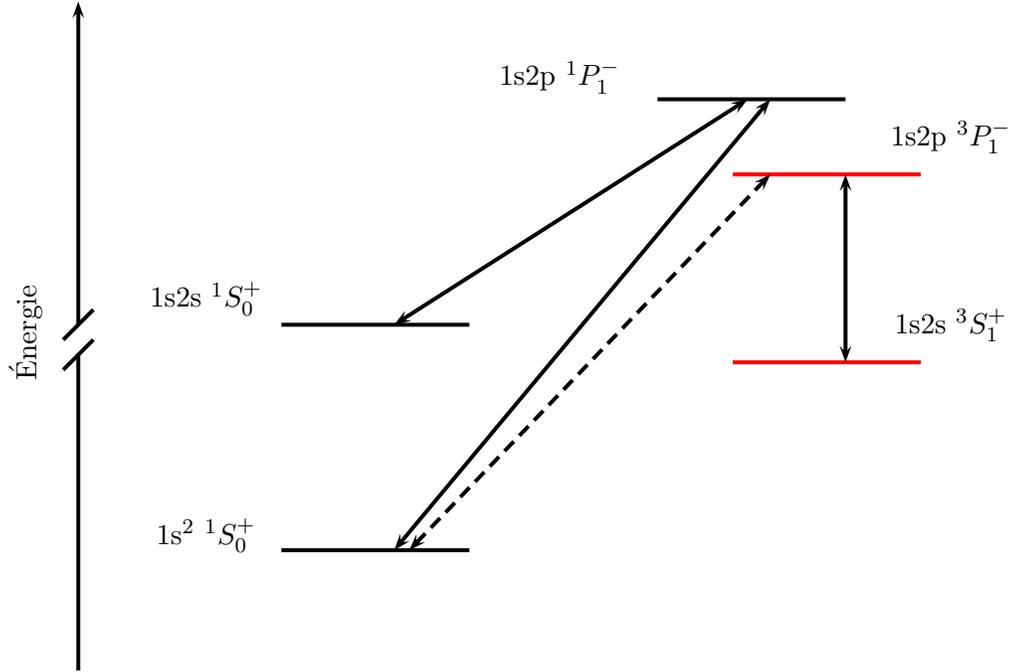


FIGURE 7.13 – Absorption et émission E1 dans l'atome d'hélium. La ligne pointillée correspond à une transition  $\Delta S \neq 0$ .

${}^3S_1$  de la configuration  $1s2s$ , la position en énergie de ce dernier niveau peut être déduite. Ainsi la différence d'énergie entre les états singulet et triplet, du fait de l'interaction électrostatique entre les deux électrons, pour la configuration électronique  $1s2s$  peut être déterminée expérimentalement.

Dans le cadre du couplage  $jj$  pur, on peut montrer que les règles de sélection E1 sont :

- Changement de parité
- $\Delta J = J' - J = 0, \pm 1$  (transition entre  $J = 0$  et  $J' = 0$  interdite)
- $\Delta j_i = j'_i - j_i = 0, \pm 1$  et  $\Delta j_k = j'_k - j_k = 0, \forall k \neq i$
- $\Delta M = M' - M = 0, \pm 1$  (transition entre  $M = 0$  et  $M' = 0$  interdite quand  $\Delta J = 0$ )

Pour le moment, nous avons analysé les conséquences des règles de sélection dipolaire électrique sur des atomes soumis à aucun champ magnétique statique. Dans cette situation, l'espace est isotrope (aucune direction privilégiée de l'espace) et les énergies des niveaux atomiques ne dépendent pas de  $M$ , projection du moment cinétique  $\vec{J}$  le long de l'axe de quantification.

### 7.5.5 Transition E1 avec champ magnétique statique

Appliquons donc maintenant un champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Une levée de dégénérescence en  $M$  apparaît, reflétant l'anisotropie de l'espace. Dans l'approximation des champs faibles, l'écart d'énergie entre sous-niveaux Zeeman est égale à  $g(^{2S+1}L_J)\mu_B B_0$ . Analysons une transition entre un niveau inférieur, (caractérisé par le facteur de Landé  $g_1$  et par un moment cinétique  $J_1$ ) et un niveau supérieur

(caractérisé par le facteur de Landé  $g_2$  et par un moment cinétique  $J_2$ ).

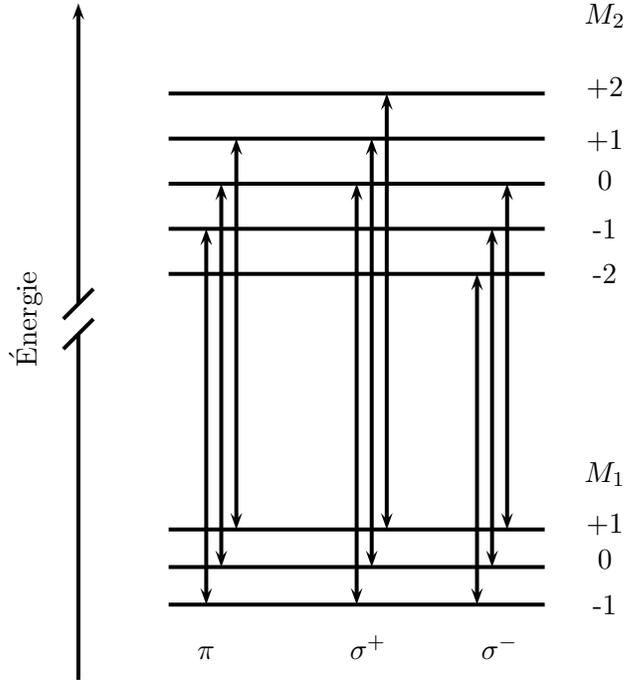


FIGURE 7.14 – Transitions E1 en présence d'un champ magnétique statique  $B_0$  d'intensité faible dans le cas où  $J_1=1$  et  $J_2=2$ .

Considérons tout d'abord le cas où  $J_2 = J_1 + 1$ . Les règles de sélection sont  $\Delta M = M_2 - M_1 = 0, \pm 1$ . Si l'onde excitatrice n'est pas polarisée, toutes ces transitions seront possibles. On note  $\Delta E_0$  la différence d'énergie entre les deux niveaux quand  $B_0=0$ .

- Pour  $\Delta M = +1$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta E^{(+1)} &= \Delta E_0 + (g_2 M_2 - g_1 M_1) \mu_B B_0 \\ &= \Delta E_0 + [g_2 (M_1 + 1) - g_1 M_1] \mu_B B_0 \\ &= [\Delta E_0 + g_2 \mu_B B_0] + (g_2 - g_1) M_1 \mu_B B_0 \end{aligned} \quad (7.65)$$

avec  $M_1 = -J_1, -J_1 + 1, \dots, J_1$ . On obtient alors  $2J_1 + 1$  transitions espacées de  $(g_2 - g_1) \mu_B B_0$ . Les énergies des  $2J_1 + 1$  composantes  $\sigma^+$  ( $\Delta M = +1$ ) sont symétriques par rapport à  $\Delta E_0 + g_2 \mu_B B_0$ .

- Quand  $\Delta M = 0$ , on obtient :

$$\Delta E^{(0)} = \Delta E_0 + (g_2 - g_1) M_1 \mu_B B_0 \quad (7.66)$$

avec  $M_1 = -J_1, -J_1 + 1, \dots, J_1$ . On obtient alors  $2J_1 + 1$  transitions espacées de  $(g_2 - g_1) \mu_B B_0$ . Les énergies des  $2J_1 + 1$  composantes  $\pi$  ( $\Delta M = 0$ ) sont symétriques par rapport à  $\Delta E_0$ .

- Pour  $\Delta M = -1$ , on obtient :

$$\Delta E^{(-1)} = [\Delta E_0 - g_2 \mu_B B_0] + (g_2 - g_1) M_1 \mu_B B_0 \quad (7.67)$$

avec  $M_1 = -J_1, -J_1 + 1, \dots, J_1$ . On obtient également  $2J_1 + 1$  transitions espacées de  $(g_2 - g_1)\mu_B B_0$ . Les énergies des  $2J_1 + 1$  composantes  $\sigma^-$  ( $\Delta M = -1$ ) sont symétriques par rapport à  $\Delta E_0 - g_2\mu_B B_0$ .

Dans le cas où  $J_2 = J_1 + 1$ , on obtient le même nombre de composantes  $\pi$ ,  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$  (voir figures 7.14 et 7.15). La situation est identique lorsque  $J_2 = J_1 - 1$ , le nombre de composantes étant cependant égal à  $2J_2 + 1$ .

Dans le cas où  $J_2 = J_1$ , le nombre de composantes  $\pi$  est égal à  $2J_1 + 1$  (si  $J$  demi-entier) et à  $2J_1$  (si  $J$  entier car la transition entre  $M_1=0$  et  $M_2=0$  est interdite quand  $J_2 = J_1$ ) alors que le nombre de composantes  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$  est toujours égal à  $2J_1$ . Cette situation est représentée en figure 7.16 pour  $J_1 = J_2 = 1$  dans le cas où  $g_2$  est légèrement plus grand que  $g_1$ . Le spectre est schématiquement représenté en figure 7.17.

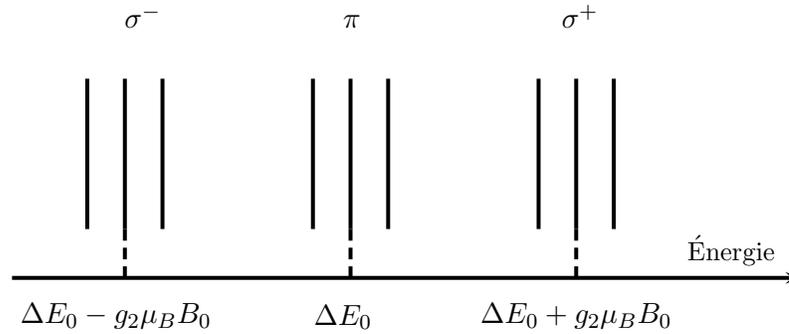


FIGURE 7.15 – Spectre Zeeman en présence d’un champ magnétique statique  $B_0$  dans le cas où  $J_1=1$  et  $J_2=2$ .

L’analyse des spectres en fonction du champ magnétique statique permet de remonter aux facteurs de Landé  $g_1$  et  $g_2$ . Il est à noter que la spectroscopie en émission permet par exemple de déterminer le champ magnétique moyen des enveloppes stellaires en analysant la structure Zeeman des spectres haute-résolution. Comme exemple, nous pouvons citer le travail observationnel publié en 2005 (T. Ryabchikova *et al*, *Astronomy & Astrophysics* **445**, L47 (2005)) qui met en évidence la présence d’un champ magnétique intense ( $B \approx 1,75$  T) au voisinage de l’étoile HD 178892. Ce résultat est obtenu en analysant la structure Zeeman du spectre de l’ion  $\text{Fe}^+$ .

Nous pouvons finalement illustrer cette partie en évoquant l’expérience réalisée par Lamb et Rutherford en 1947 sur l’atome d’hydrogène. Dans cette expérience, un faisceau d’atome d’hydrogène métastable  $\text{H}(2s_{1/2})$  est produit. Ces atomes, plongés dans un champ magnétique statique  $B_0$ , interagissent avec une onde électromagnétique non polarisée dans le domaine radio-fréquence (pulsation  $\omega_{RF}$  fixée autour de  $10^3$  MHz). Pour certaines valeurs du champ  $B_0$ , des transitions sont observées de  $2s_{1/2}$  ( $M_2=-1/2$  et  $M_2=+1/2$ ) vers  $2p_{1/2}$  ( $M_1=-1/2$  et  $M_1=+1/2$ ). Les facteurs de Landé pour les niveaux  $2s_{1/2}$  et  $2p_{1/2}$  sont respectivement 2 et  $2/3$ . À résonance, les différences d’énergie sont données par :

$$\Delta E = \Delta E_0 + \mu_B B_0 (2M_2 - 2/3 M_1) = \hbar \omega_{RF} \quad (7.68)$$

Avec une onde radio-fréquence non polarisée, on peut induire 4 transitions (voir figure (7.18)) Pour

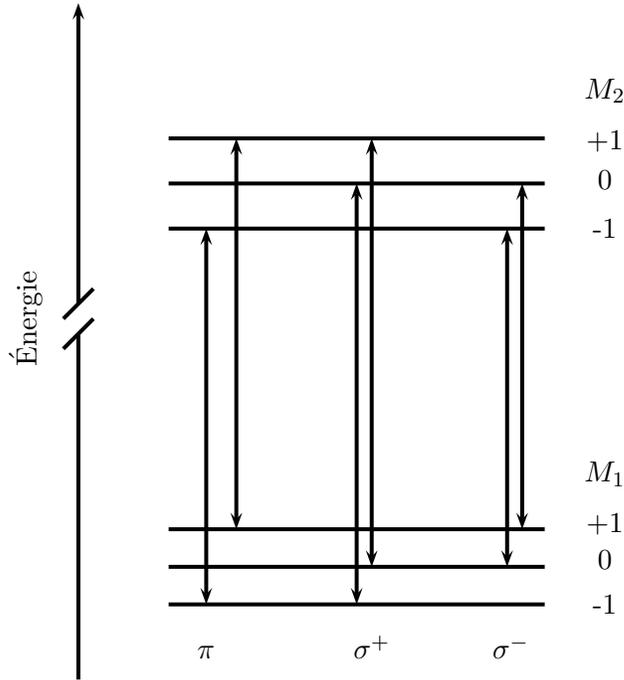


FIGURE 7.16 – Transitions E1 en présence d'un champ magnétique statique  $B_0$  en champ magnétique faible dans le cas où  $J_1 = J_2=1$ .

un champ magnétique  $B_0$  pour lequel une transition (par exemple  $\sigma^+$  pour laquelle on a  $M_2=+1/2$  et  $M_1=-1/2$ ) est observée, on a pour une transition  $\sigma^+$  :

$$\hbar\omega_{RF} = \Delta E_0 + 4/3 \mu_B B_0 \quad (7.69)$$

Connaissant  $\hbar\omega_{RF}$  et  $B_0$ , on en déduit  $\Delta E_0$ . Ils ont ainsi obtenu une valeur précise de la différence d'énergie  $\Delta E_0$  entre ces 2 niveaux (voir figure (7.19)) qui a été trouvée égale à 1057,77 MHz.

Finalement, nous pouvons évoquer les transitions E1 en présence d'un champ magnétique fort (effet Paschen-Back). Dans cette situation, les états propres sont notés  $|\gamma, LM_L SM_S\rangle$ . Les énergies propres sont  $E = E(2S+1L) + \mu_B B_0(M_L + 2M_S) + A(\gamma, 2S+1L)M_L M_S$ . Les règles de sélection sont  $\Delta M_S = 0$  et  $\Delta M_L = 0, \pm 1$  (transition de  $M_1=0$  vers  $M_2=0$  est interdite). On note  $\Delta E_0$  et  $\Delta E$  les différences d'énergie entre les deux termes  $LS$  en présence et en absence de champ magnétique, respectivement. On note  $A_1$  et  $A_2$  les constantes de spin-orbite dans les deux termes. En tenant compte de  $\Delta M_S = 0$ , on trouve :

$$\Delta E = \Delta E_0 + \mu_B B_0 \Delta M_L + M_S(A_2 M_2 - A_1 M_1) \quad (7.70)$$

avec  $\Delta M_L = M_2 - M_1$ .

Si l'on ne tient pas compte du spin-orbite ( $A_1 = A_2=0$ ), comme  $\Delta M_L = 0, \pm 1$ , on observe 8 transitions dans le cas d'une transition entre les termes  $^3P$  et  $^3D$ . Dans cette situation particulière, on obtient seulement 3 énergies différentes ( $\Delta E = \Delta E_0, \Delta E_0 \pm \mu_B B_0$ ).

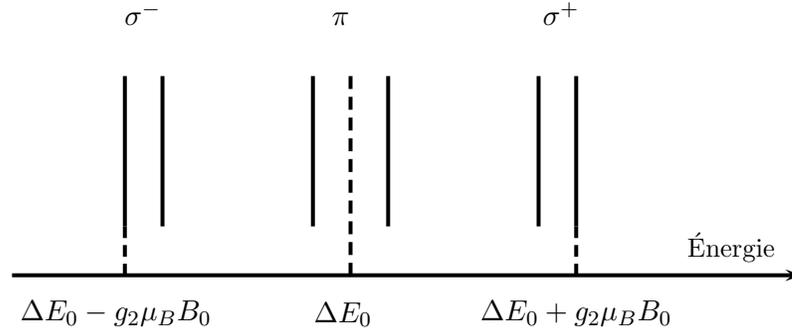


FIGURE 7.17 – Spectre Zeeman en présence d'un champ magnétique statique  $B_0$  dans le cas où  $J_1 = J_2 = 1$ .

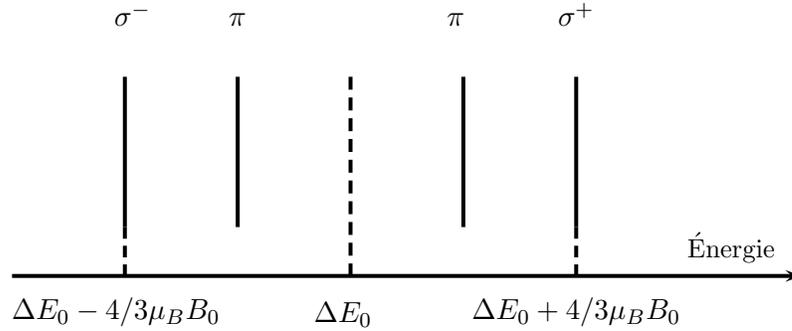


FIGURE 7.18 – Spectre Zeeman de la transition  $2s_{1/2}-2p_{1/2}$  en présence d'un champ magnétique statique  $B_0$ .

- Les 2 transitions non affectées par le champ correspondent à  $\Delta M_L = 0$ . En tenant compte du terme de spin-orbite, ces deux énergies vont devenir  $\Delta E = \Delta E_0 \pm (A_2 - A_1)$ .
- Pour  $\Delta M_L = +1$ , on obtient trois transitions telles que  $\Delta E = \Delta E_0 + \mu_B B_0$ . En tenant compte du spin-orbite, les énergies deviennent  $\Delta E_0 + \mu_B B_0 + A_1$ ,  $\Delta E_0 + \mu_B B_0 + A_2$  et  $\Delta E_0 + \mu_B B_0 + (2A_2 - A_1)$ .
- Quand  $\Delta M_L = -1$ , on obtient trois transitions telles que  $\Delta E = \Delta E_0 - \mu_B B_0$ . En tenant compte du spin-orbite, les énergies deviennent  $\Delta E_0 - \mu_B B_0 - A_1$ ,  $\Delta E_0 - \mu_B B_0 - A_2$  et  $\Delta E_0 - \mu_B B_0 + (A_1 - 2A_2)$ .

### 7.5.6 Expérience de double résonance

Considérons un atome de mercure plongé dans un champ magnétique statique  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$ . Cette direction définit l'axe de quantification. La configuration fondamentale est  $6s^2$ . Le niveau associé est  $^1S_0$ . On considère la transition E1 vers le niveau  $^3P_1$  de la configuration excitée  $6s6p$ . Du fait de la présence du champ magnétique statique, les trois sous-niveaux Zeeman ( $M=0, \pm 1$ ) se séparent. On effectue une transition  $\pi$  avec une onde EM polarisée rectilignement suivant l'axe de quantification (1<sup>ère</sup>

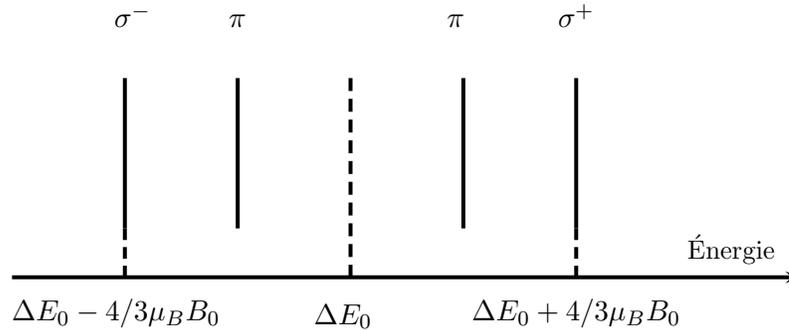


FIGURE 7.19 – Spectre Zeeman de la transition  $2s_{1/2}-2p_{1/2}$  en présence d'un champ magnétique statique  $B_0$ .

résonance). On excite ainsi le sous-niveau Zeeman  $M=0$  du niveau excité  $^3P_1$  (voir figure 7.20). Suite à cette excitation optique, l'atome de mercure va se désexciter par émission spontanée (fluorescence) de polarisation  $\pi$ .

Appliquons maintenant un champ magnétique oscillant  $\vec{B}_1(t)$ , de pulsation  $\omega$  dans le domaine des radio-fréquences, dans le plan perpendiculaire à l'axe de quantification. Si la condition de résonance  $\hbar\omega = g(^3P_1)\mu_B B_0$  (2<sup>ème</sup> résonance) est vérifiée, des transferts de population entre sous-niveaux Zeeman apparaissent. Ce phénomène peut alors simplement se caractériser en analysant la polarisation de la lumière émise. En effet, lorsque la seconde condition de résonance est vérifiée, on voit apparaître de la lumière polarisée circulaire droite ( $\sigma^+$ ) et gauche ( $\sigma^-$ ), comme schématisé en figure 7.20. En balayant la pulsation  $\omega$ , on peut déterminer la pulsation de résonance  $\omega_r$  et en déduire le facteur de Landé du niveau excité  $^3P_1$  par :

$$g(^3P_1) = \frac{\hbar\omega_r}{\mu_B B_0} \quad (7.71)$$

Cette méthode optique permet de caractériser le phénomène de résonance magnétique dans les niveaux excités. Alfred Kastler a obtenu le Prix Nobel de physique en 1966 pour le développement de ces méthodes originales.

### 7.5.7 Pompage optique

Une autre méthode optique, connue sous le nom de pompage optique, a permis de caractériser la résonance magnétique dans le niveau fondamental d'un atome. Regardons par exemple l'effet de l'excitation E1 sur l'atome de sodium, plongé dans un champ statique  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$ , du niveau  $3s(^2S_{1/2})$  vers le niveau  $3p(^2P_{1/2})$  avec une onde EM polarisée  $\sigma^+$ . Avant l'irradiation optique, les deux sous-niveaux Zeeman sont quasiment également peuplés thermiquement du fait de la faible différence d'énergie entre ces deux sous-niveaux ( $=g(^2S_{1/2})\mu_B B_0$ ). L'irradiation par une onde  $\sigma^+$  est schématisée en figure 7.21. Sur ce diagramme de Grotrian, on voit qu'une asymétrie est induite par l'irradiation  $\sigma^+$ . Le sous-niveau  $M = +1/2$  est excité et se désexcite par émission spontanée vers  $M = -1/2$  (émission  $\sigma^+$ ) et vers  $M = +1/2$  (émission  $\pi$ ). Au bout d'un certain temps, dépendant de la valeur du moment

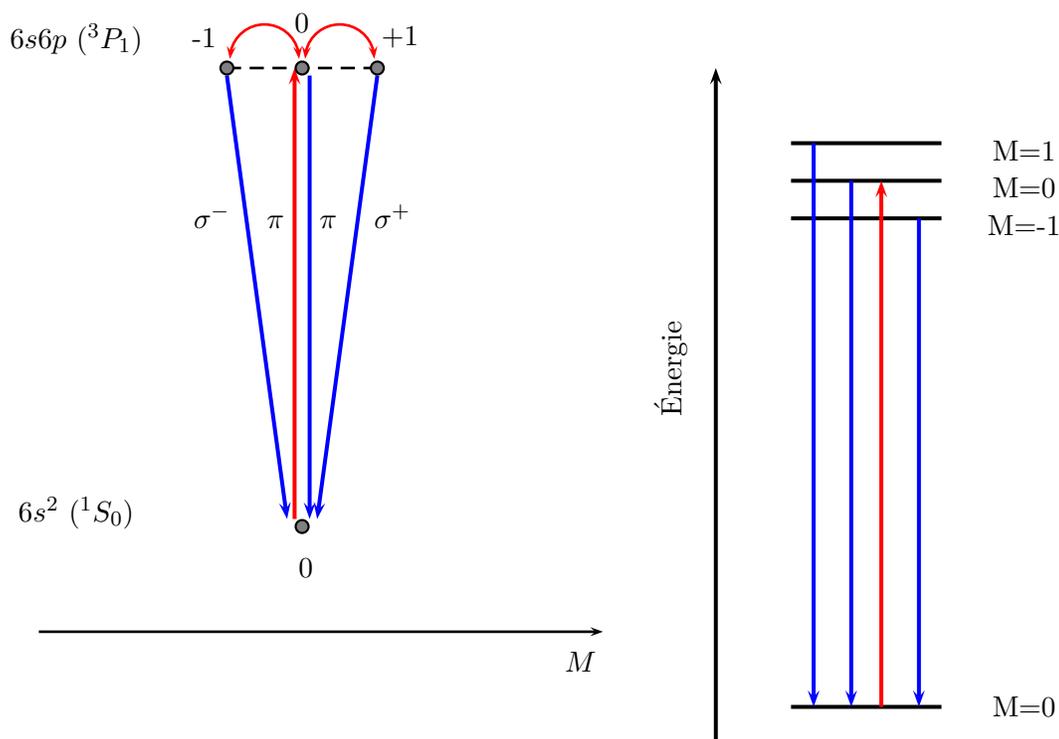


FIGURE 7.20 – Expérience de double résonance sur l'atome de mercure.

de transition, l'atome de sodium va se retrouver piégé dans l'état  $M = +1/2$  du niveau fondamental  $^2S_{1/2}$ . On crée ainsi une dépopulation quasi-totale du sous-niveau  $M = -1/2$ . Comme la population de  $M = -1/2$  est proche de zéro, il n'y a plus d'absorption  $\sigma^+$ .

Si on applique alors un champ magnétique oscillant dans le plan  $(Oxy)$ , on peut induire des transitions entre les deux sous-niveaux Zeeman quand la fréquence du champ magnétique oscillant est en résonance. On retrouve alors un signal d'absorption pour l'onde EM  $\sigma^+$ . Ce dispositif permet de remonter au facteur de Landé dans le niveau fondamental  $^2S_{1/2}$ .

---

**Exercice 7.1 :** Dans le cadre du couplage LS pur, déterminer le nombre de transitions E1 entre les configurations  $p^2$  et  $ps$  puis entre  $p^2$  et  $pd$ .

**Exercice 7.2 :** Reprendre l'exercice précédent dans le cadre du couplage jj pur.

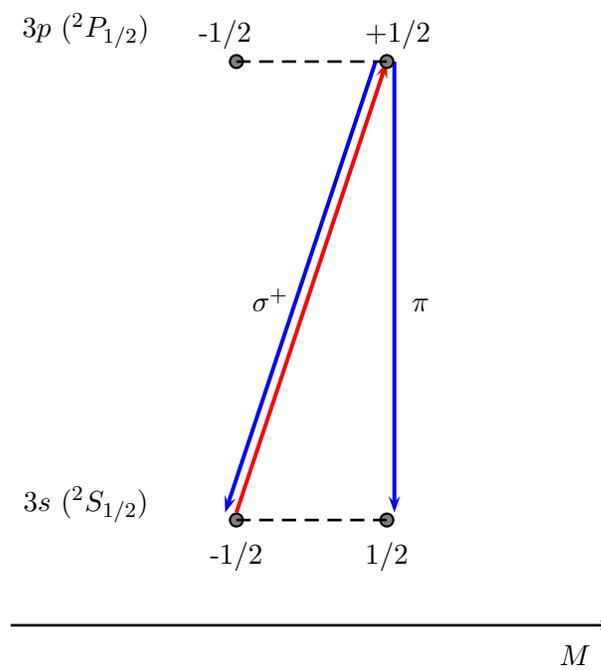


FIGURE 7.21 – Expérience de pompage optique sur l'atome de sodium.



## Chapitre 8

# États stationnaires rovibrationnels d'une molécule

### 8.1 Hamiltonien ro-vibrationnel d'une molécule

Repartons de l'hamiltonien général décrivant le mouvement de la molécule :

$$H = H^{(0)} + \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2M_A}\vec{\nabla}_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B}\vec{\nabla}_B^2\right)}_{T_N} \quad (8.1)$$

avec  $H^{(0)}$  l'hamiltonien électronique. En utilisant la masse réduite du système formé par les deux noyaux, nous pouvons transformer cet hamiltonien comme :

$$H = H^{(0)} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\vec{\nabla}_R^2 \quad (8.2)$$

avec la masse réduite donnée par :

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (8.3)$$

Les fonctions d'onde, solutions de l'équation de Schrödinger, s'écriront sous la forme d'une fonction d'onde rovibronique  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ . Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous allons les écrire comme un produit d'une fonction d'onde électronique  $\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R)$ , le problème électronique étant traité pour une géométrie fixée de la molécule, et d'une fonction d'onde rovibrationnelle  $\Psi_N(\vec{R})$  dépendant des coordonnées nucléaires :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) \approx \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) \times \Psi_N(\vec{R}) \quad (8.4)$$

Cette approximation revient à dire que la dynamique des noyaux et des électrons est totalement découplée l'une de l'autre. Nous allons voir que cette approximation simplifie grandement la résolution complète de l'équation de Schrödinger.

Notons  $\Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R)$  la fonction d'onde électronique, solution de l'équation :

$$H^{(0)} \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) = E_{\text{el}}(R) \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) \quad (8.5)$$

Ainsi, nous avons à résoudre :

$$(H^{(0)} + T_N) \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) \Psi_N(\vec{R}) = E \Psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n; R) \Psi_N(\vec{R}) \quad (8.6)$$

Ce qui revient, après intégration sur les coordonnées électroniques, à la relation suivante :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_R^2 + E_e(R) \right] \Psi_N(\vec{R}) = E \Psi_N(\vec{R}) \quad (8.7)$$

Cette dernière équation a été obtenue en négligeant le terme  $\langle \Psi_e | -\frac{\hbar^2}{2\mu} \vec{\nabla}_R^2 | \Psi_e \rangle$  qui est responsable des transitions non-adiabatiques.

Sans faire aucun calcul, nous voyons dès à présent que les propriétés rovibrationnelles dépendront de la masse des noyaux et seront donc affectées lors d'un changement isotopique (par exemple la molécule HD n'aura pas les mêmes caractéristiques que H<sub>2</sub>).

En explicitant l'opérateur d'énergie cinétique en coordonnées sphériques  $(R, \theta, \varphi)$ , on trouve :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \left[ \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\vec{J}^2}{\hbar^2 R^2} \right] + E_e(R) \right] \Psi_N(\vec{R}) = E \Psi_N(\vec{R}) \quad (8.8)$$

avec  $\vec{J}$  l'opérateur vectoriel de moment cinétique associé à la rotation des noyaux.

Nous nous retrouvons formellement sur un problème équivalent à celui rencontré lors de la recherche des états propres dans le cas de l'atome d'hydrogène ou hydrogénoïde (voir équation 1.11). Une différence notable est cependant la forme de l'énergie potentielle. Alors que dans le cas d'un système hydrogénoïde, l'énergie potentielle était un potentiel coulombien, proportionnel à  $1/r$ , nous avons ici une fonction énergie potentielle  $E_e(R)$  présentant un minimum pour un état lié, cette fonction énergie potentielle dépendant de l'état électronique considéré.

Comme dans le cas des systèmes hydrogénoïdes, la fonction d'onde va pouvoir se mettre sous la forme d'un produit d'une fonction radiale  $\Psi^{(\text{vib})}(R)$  (notation *vib* pour vibration) et d'une fonction angulaire  $\Psi^{(\text{rot})}(\theta, \varphi)$  (notation *rot* pour rotation). Les angles  $\theta$  et  $\varphi$  caractérisent l'orientation de la diatomique par rapport à un système d'axes liés au laboratoire. On a ainsi :

$$\Psi_N(\vec{R}) = \Psi^{(\text{vib})}(R) \times \Psi^{(\text{rot})}(\theta, \varphi) \quad (8.9)$$

Seul l'opérateur  $\vec{J}^2$  agit sur la partie angulaire. La fonction d'onde  $\Psi^{(\text{rot})}(\theta, \varphi)$  doit être état propre de cet opérateur et est donc simplement égale à l'harmonique sphérique  $\mathcal{Y}_{JM}(\theta, \varphi)$ .

Pour la partie radiale, nous en déduisons facilement l'équation différentielle qu'elle satisfait, à savoir :

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{d\Psi^{(\text{vib})}(R)}{dR} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E - E_e(R) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \Psi^{(\text{vib})}(R) = 0 \quad (8.10)$$

Cette équation gouverne le mouvement radial de la molécule, c'est-à-dire sa vibration. Considérons le changement de variable  $\chi(R) = R \Psi^{(\text{vib})}(R)$ . L'équation (8.10) peut s'écrire maintenant :

$$\frac{d^2 \chi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ (E - E_e(R)) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] \chi(R) = 0 \quad (8.11)$$

À ce stade du raisonnement il est à noter que les fonctions d'ondes vibrationnelles seront affectées par la rotation via le terme centrifuge quadratique en  $J$  et que les fonctions vibrationnelles dépendront

de l'état électronique à travers la fonction  $E_e(R)$ . Dans le cas général, cette équation n'admet pas de solutions analytiques. Nous allons tout d'abord considérer le cas d'une vibration pure, c'est-à-dire traiter le problème vibrationnel pour une molécule sans rotation en imposant  $J = 0$ .

## 8.2 États vibrationnels d'une molécule sans rotation

Dans cette situation, il nous faut maintenant expliciter la fonction  $E_e(R)$ . Pour simplifier le problème, nous allons tout d'abord utiliser **l'approximation harmonique**.

### 8.2.1 Approximation harmonique

Dans cette approximation, un développement de Taylor est effectué au voisinage de la position d'équilibre  $R_e$  en ne retenant que le terme quadratique en  $(R - R_e)$ . Ainsi, on obtient :

$$E_e(R) = E_e(R_e) + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \quad (8.12)$$

avec  $E_e(R_e)$  une constante égale à la valeur de l'énergie potentielle en  $R = R_e$ , et  $k$  la constante de force telle que  $k = \left. \frac{d^2 E_e(R)}{dR^2} \right|_{R_e}$ . Cette approximation est visualisée en figure 8.1.

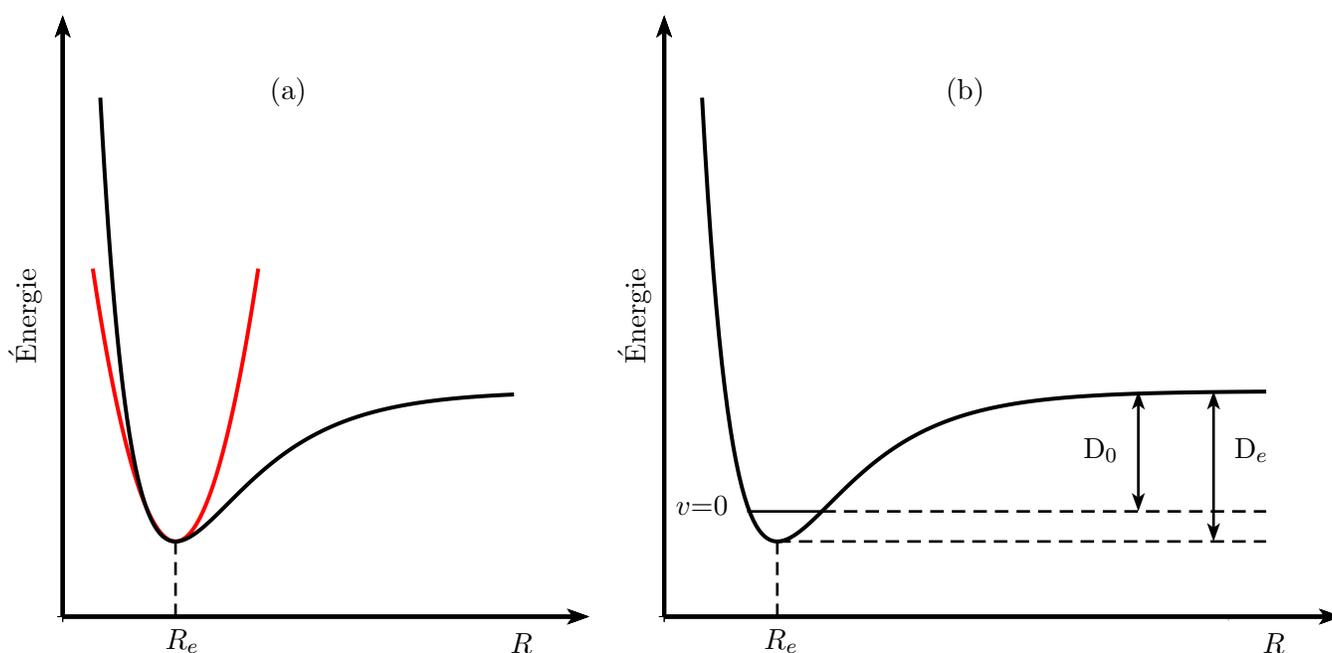


FIGURE 8.1 – (a) Courbe d'énergie potentielle typique pour un état électronique lié accompagné du potentiel harmonique. (b) Potentiel de Morse.

$v$	$H_v(x)$
0	1
1	$2x$
2	$4x^2 - 2$
3	$8x^3 - 12x$
4	$16x^4 - 48x^2 + 12$
5	$32x^5 - 160x^3 + 120x$

TABLE 8.1 – Polynômes d'Hermite pour  $v=0-5$ .

On se retrouve avec le problème sympathique de l'oscillateur harmonique gouverné par l'équation :

$$\frac{d^2 \chi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E - E_e(R_e) - \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 \right] \chi(R) = 0 \quad (8.13)$$

Les énergies propres vibrationnelles du système sont maintenant analytiques et sont données par :

$$E_v = E_e(R_e) + \hbar\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (8.14)$$

avec  $\omega_e = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  et  $v$  un entier positif ou nul appelé le nombre quantique vibrationnel. En figure 8.2 est reproduit un potentiel harmonique et les niveaux vibrationnels équidistants entre eux. L'écart d'énergie entre ces niveaux dépend de la forme du potentiel harmonique, à travers la constante de raideur  $k$ , mais également de la masse réduite de la molécule diatomique.

Les fonctions d'onde vibrationnelles pour l'oscillateur harmonique s'écrivent :

$$\Psi_v^{(\text{vib})}(R) = N_v H_v(\sqrt{a}(R - R_e)) e^{-\frac{a(R-R_e)^2}{2}} \quad (8.15)$$

$N_v$  est un facteur de normalisation,  $a = (\frac{\mu\omega_e}{\hbar})^2$  et les fonctions  $H_v$  sont les polynômes d'Hermite de degré  $v$ . Les fonctions d'onde vibrationnelles données par l'équation (8.15) sont orthonormées, c'est-à-dire qu'elles satisfont la relation :

$$\int dR \Psi_v^{(\text{vib})}(R) \Psi_{v'}^{(\text{vib})}(R) = \delta_{vv'} \quad (8.16)$$

Ces fonctions sont données en Table 8.1 pour  $v$  compris entre 0 et 5. Les polynômes d'Hermite de degré supérieur peuvent se déterminer à partir de la relation de récurrence suivante :

$$2x H_v(x) = H_{v+1}(x) + 2v H_{v-1}(x) \quad (8.17)$$

### 8.2.2 Prise en compte de l'anharmonicité

Sur la figure 8.1, il apparaît que l'approximation harmonique sera d'autant moins bonne que l'énergie vibrationnelle sera importante. Pour aller au-delà de l'approximation harmonique, il faut

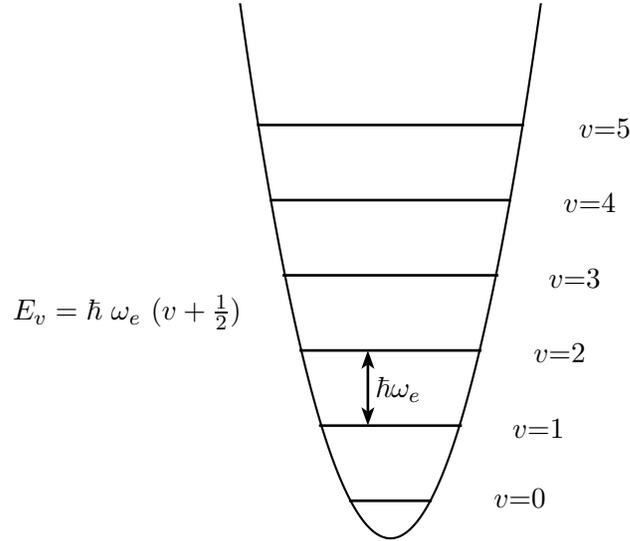


FIGURE 8.2 – Potentiel harmonique et niveaux d'énergie vibrationnelle.

donc effectuer un développement de Taylor en  $R = R_e$  à un ordre supérieur à 2 :

$$E_e(R) = \underbrace{E_e(R_e) + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2}_{V^{(\text{harm.})}(R)} + \underbrace{\sum_{k \geq 3} V^{(k)} (R - R_e)^k}_{V^{(\text{anharm.})}(R)} \quad (8.18)$$

avec  $V^{(k)} = \frac{1}{k!} \left. \frac{d^k E_e(R)}{dR^k} \right|_{R=R_e}$ .

Pour regarder l'effet de l'anharmonicité de la courbe de potentiel, nous pouvons traiter le premier terme anharmonique (impliquant  $V^{(3)}$ ) du potentiel anharmonique au premier ordre de la théorie des perturbations. Cela correspond à la situation physique telle que  $V^{(3)} \neq 0$  et  $V^{(k)} = 0$  pour  $k > 3$ .

Les courbes de potentiel moléculaire  $E_e(R)$  peuvent très souvent être assimilées à un **potentiel de Morse** (voir figure 8.1 (b)) dont l'expression est donnée par :

$$V^{(\text{Morse})}(R) = D_e \left[ 1 - e^{-\alpha(R-R_e)} \right]^2 \quad (8.19)$$

$D_e$  et  $\alpha$  sont des paramètres qui peuvent être déterminés pour reproduire au mieux la courbe de potentiel "réelle"  $E_e(R)$ .  $D_e$  et  $\alpha$  correspondent respectivement à la profondeur du puits et à la portée du potentiel. L'intérêt fondamental de ce type de potentiel est qu'il admet des solutions analytiques exactes. On peut montrer que les énergies propres suivent la relation suivante :

$$E_v = E_e(R_e) + \hbar\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega_e \chi_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (8.20)$$

avec la fréquence  $\omega_e = \alpha \sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}$  et le paramètre sans dimension d'anharmonicité  $\chi_e = \frac{\hbar\omega_e}{4D_e}$  ( $>0$ ).

On voit que, pour une masse réduite donnée,  $\omega_e$  dépend à la fois de la profondeur du puits de potentiel ( $D$ ) et de sa portée ( $\alpha$ ), ceci étant du au fait que ces deux paramètres influent sur la

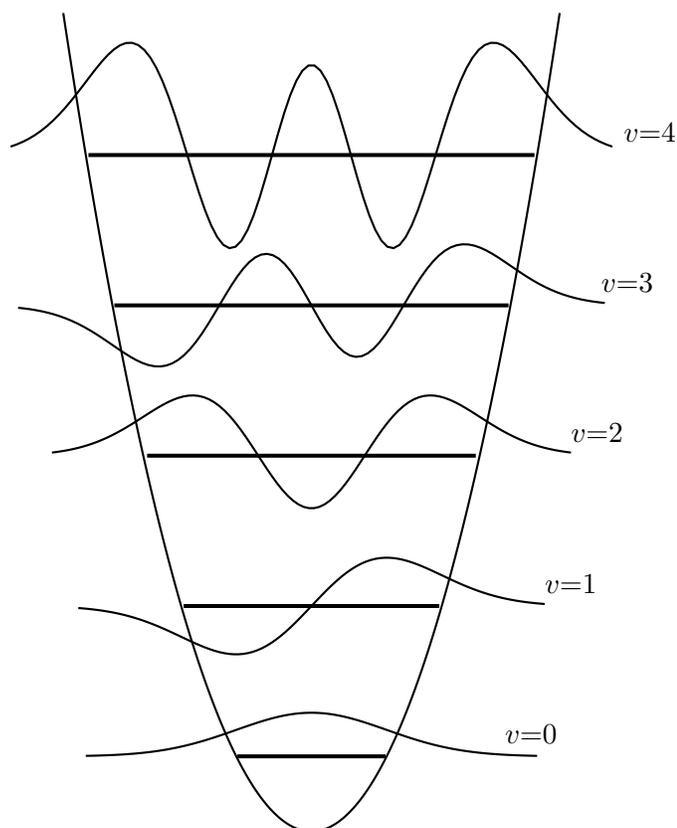


FIGURE 8.3 – Potentiel harmonique et fonctions d'onde vibrationnelles.

courbure du potentiel en  $R = R_e$ . La différence d'énergie entre deux états vibrationnels n'est plus constante et est simplement donnée par :

$$E_{v+1} - E_v = \hbar\omega_e [1 - 2\chi_e (v + 1)] \quad (8.21)$$

Comme le paramètre d'anharmonicité  $\chi_e$  est toujours positif, l'écart d'énergie entre états vibrationnels diminue quand le nombre quantique vibrationnel  $v$  augmente.

Par définition, on appellera la fréquence fondamentale, la fréquence égale à la différence d'énergie entre  $v = 0$  et  $v = 1$ .

Dans le cas général, les états propres vibrationnels et énergies propres vibrationnelles peuvent être calculés numériquement, il suffit en effet de résoudre une équation de Schrödinger à une dimension, connaissant l'énergie potentielle  $E_e(R)$  de l'état électronique considéré. Sur la figure 8.5 sont reportées les fonctions d'onde vibrationnelles du dimère de krypton  $\text{Kr}_2$  dans un potentiel anharmonique.

### 8.3 Prise en compte de la rotation

Jusqu'à présent, nous n'avons pas pris en compte la rotation de la molécule. Nous allons introduire celle-ci en traitant le problème avec  $J \neq 0$ . Nous rappelons ici que le nombre quantique  $J$  est un entier

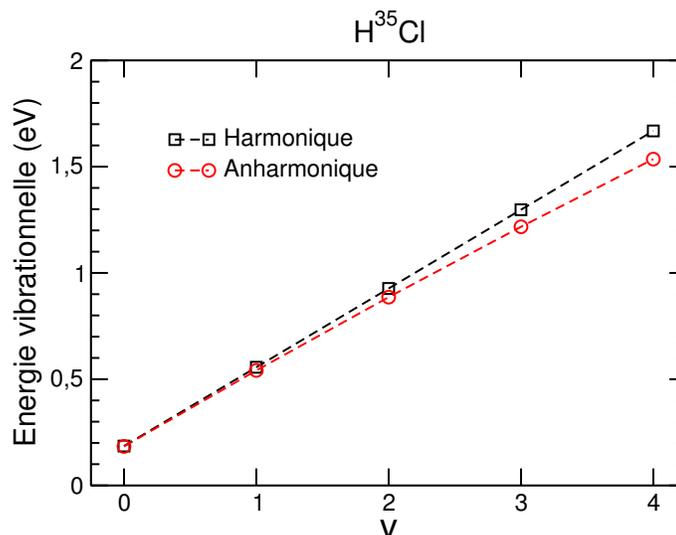


FIGURE 8.4 – Énergie vibrationnelle de la molécule  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  en fonction du nombre quantique vibrationnel dans les approximations harmonique et anharmonique.

Molécule	$\omega_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\omega_e\chi_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{H}_2$	4401	121,3
$\text{D}_2$	3116	61,8
$\text{H}^{35}\text{Cl}$	2990	52,8
$\text{D}^{35}\text{Cl}$	2145	27,2
$\text{H}^{37}\text{Cl}$	2988	52,7
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	2170	13,3

TABLE 8.2 – Fréquences harmoniques et paramètres d’anharmonicité de certaines molécules diatomiques dans l’état électronique fondamental.

positif ou nul.

### 8.3.1 Approximation du rotateur rigide

Nous repartons de l’équation (8.13) en imposant  $R = R_e$  dans le terme centrifuge. Ainsi, on tient compte de la rotation de la molécule en supposant que l’énergie de rotation est celle d’une molécule diatomique rigide telle que sa distance interatomique soit égale à la distance d’équilibre  $R_e$  pour l’état électronique considéré. On parlera d’**approximation du rotateur rigide**.

$$\frac{d^2 \chi(R)}{dR^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [(E - E_e(R) - B_e J(J+1))] \chi(R) = 0 \quad (8.22)$$

avec  $B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2}$ , appelée la constante rotationnelle à l’équilibre. Cette constante rotationnelle dépend de la masse réduite mais également de la distance d’équilibre. Elle est homogène à une énergie. Cependant, elle est généralement exprimée en nombre d’onde ( $\sigma$ ) via la relation  $E = hc\sigma$ , ce qui permet

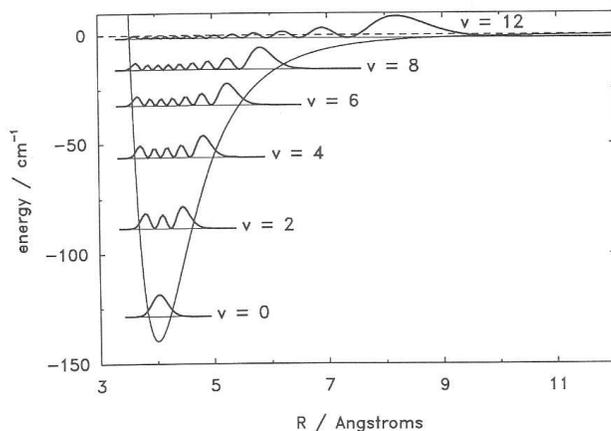


FIGURE 8.5 – États vibrationnels du dimère de krypton  $\text{Kr}_2$  dans l'état électronique fondamental.

d'obtenir  $B_e(\text{cm}^{-1}) = \frac{\hbar}{4\pi c \mu R_e^2}$ . Comme les distances d'équilibre sont de l'ordre de grandeur de l'angström, il est utile d'utiliser la relation<sup>1</sup> :

$$B_e(\text{cm}^{-1}) = \frac{16,85763}{\mu(\text{u.m.a.})R_e(\text{\AA})^2} \quad (8.23)$$

Dans la Table 8.3, les constantes rotationnelles à l'équilibre sont reportées pour certaines molécules stables dans leur état électronique fondamental.

Comme dans l'équation (8.22) le terme centrifuge est une constante, il n'influera pas sur la détermination des fonctions d'onde vibrationnelles. L'énergie rovibrationnelle s'écrira simplement comme la somme d'une énergie vibrationnelle ( $E_{\text{vib}}$ ) et d'une énergie rotationnelle égale à  $B_e J(J+1)$ . Dans le cas de l'approximation harmonique pour la vibration, on aura donc :

$$E = E_e(R_e) + \underbrace{\hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right)}_{\text{Vibration}} + \underbrace{B_e J(J+1)}_{\text{Rotation}} \quad (8.24)$$

Pour un potentiel de Morse, l'approximation du rotateur rigide donnerait :

$$E = E_e(R_e) + \underbrace{\hbar\omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_e\chi_e\left(v + \frac{1}{2}\right)^2}_{\text{Vibration}} + \underbrace{B_e J(J+1)}_{\text{Rotation}} \quad (8.25)$$

Les états rotationnels, caractérisés par une valeur du moment cinétique de rotation  $J$ , ne sont pas équidistants. La différence d'énergie entre deux valeurs successives de  $J$  est donnée par :

$$\begin{aligned} E_{\text{rot}}(J+1) - E_{\text{rot}}(J) &= B_e(J+1)(J+2) - B_e J(J+1) \\ &= 2B_e(J+1) \end{aligned} \quad (8.26)$$

Les propriétés rotationnelles de la molécule dépendent de sa masse réduite (sensible donc aux effets isotopiques) mais également de sa géométrie. Comme cette dernière grandeur est dépendante de l'état électronique, les écarts entre états rotationnels seront sensibles à celui-ci.

1. 1 u.m.a. =  $1,660538782 \times 10^{-27}$  kg.

À ce stade du raisonnement, la rotation et la vibration sont totalement découplées l'une de l'autre. Nous allons maintenant analyser différents types de couplage apparaissant dans une molécule diatomique.

### 8.3.2 Distortion centrifuge

Nous allons montrer que les propriétés rotationnelles d'une molécule peuvent être sensibles à la valeur du nombre quantique de rotation  $J$ . En effet la molécule vibre dans un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(R)$  dont la forme dépend paramétriquement de  $J$  par :

$$V_{\text{eff}}(R) = E_e(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \quad (8.27)$$

Pour l'instant, nous avons considéré deux cas. Le premier cas traité était  $J = 0$ . Dans cette situation tout se passait sur la courbe d'énergie potentielle  $E_e(R)$ , le terme centrifuge n'influant pas sur la vibration. Dans le second cas, nous avons pris en compte le terme centrifuge comme un terme constant (indépendant de  $R$ ) n'influant donc pas sur la position d'équilibre de la molécule.

Dans le cas général que nous voulons maintenant traiter, il faut calculer l'effet de  $J$  sur la position d'équilibre du potentiel effectif. On parlera de **distortion centrifuge**. Soit  $R_e^{(J)}$  cette nouvelle distance d'équilibre qui dépendra paramétriquement de  $J$ . Dans l'approximation harmonique ( $E_e(R) = E_e(R_e) + \frac{1}{2}k(R - R_e)^2$ ), la valeur de  $R_e^{(J)}$  est telle que :

$$\left. \frac{dV_{\text{eff}}(R)}{dR} \right|_{R_e^{(J)}} = k(R_e^{(J)} - R_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu R_e^{(J)3}} = 0 \quad (8.28)$$

ce qui permet d'écrire :

$$R_e^{(J)} - R_e = \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu k R_e^{(J)3}} \quad (8.29)$$

On peut en déduire que :

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_e^{(J)2}} &= \frac{1}{R_e^2} \times \left[ 1 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu k R_e R_e^{(J)3}} \right]^{-2} \\ &\approx \frac{1}{R_e^2} \times \left[ 1 + \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu k R_e^4} \right]^{-2} \\ &\approx \frac{1}{R_e^2} \left[ 1 - 2 \frac{J(J+1)\hbar^2}{\mu k R_e^4} \right] + \dots \\ &\approx \frac{1}{R_e^2} - \frac{2J(J+1)\hbar^2}{\mu k R_e^6} + \dots \end{aligned} \quad (8.30)$$

Le potentiel effectif s'écrit :

$$V_{\text{eff}}(R) = V_{\text{eff}}(R_e^{(J)}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V_{\text{eff}}(R)}{dR^2} \right|_{R_e^{(J)}} (R - R_e^{(J)})^2 + \dots \quad (8.31)$$

Molécule	$B_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$D_e$ (10 <sup>-3</sup> cm <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub>	60,85	16,0
D <sub>2</sub>	30,44	11,0
H <sup>35</sup> Cl	10,59	0,53
D <sup>35</sup> Cl	5,45	0,14
H <sup>37</sup> Cl	10,57	0,53
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O	1,931	0,0061

TABLE 8.3 – Constantes rotationnelles à l'équilibre  $B_e$  et paramètres de distortion centrifuge  $D_e$  pour différentes molécules diatomiques dans l'état électronique fondamental.

avec,

$$\begin{aligned}
V_{\text{eff}}(R_e^{(J)}) &= \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^{(J)2}} + \frac{1}{2}k(R_e^{(J)} - R_e)^2 \\
&= \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^{(J)2}} + \frac{\hbar^4}{2\mu^2 k R_e^{(J)6}} [J(J+1)]^2 \\
&\approx \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} - \frac{\hbar^4}{\mu^2 k R_e^6} [J(J+1)]^2 + \frac{\hbar^4}{2\mu^2 k R_e^6} [J(J+1)]^2 \\
&\approx \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} - \frac{\hbar^4}{2\mu^2 k R_e^6} [J(J+1)]^2
\end{aligned} \tag{8.32}$$

Ceci correspond à la nouvelle expression pour l'énergie rotationnelle :

$$E_{\text{rot}}(J) = \underbrace{B_e J(J+1)}_{\text{Rot. rigide}} - \underbrace{D_e [J(J+1)]^2}_{\text{Terme centrifuge}} \tag{8.33}$$

avec les constantes  $B_e$  et  $D_e$  données par :

$$B_e = \frac{\hbar^2}{2\mu R_e^2} \tag{8.34}$$

et,

$$D_e = \frac{\hbar^4}{2k\mu^2 R_e^6} = \frac{2}{kR_e^2} \times B_e^2 = \frac{4B_e^3}{(\hbar\omega_e)^2} \tag{8.35}$$

en utilisant  $\omega_e^2 = \frac{k}{\mu}$ . Ainsi, on obtient :

$$\frac{D_e}{B_e} = 4 \left( \frac{B_e}{\hbar\omega_e} \right)^2 \tag{8.36}$$

L'importance de la distortion centrifuge est directement reliée au rapport de la constante rotationnelle  $B_e$  sur l'énergie vibrationnelle harmonique  $\hbar\omega_e$ .

## 8.4 Couplage rotation-vibration

Nous allons voir que la vibration de la molécule influe également sur la rotation. En effet nous avons vu que la période de vibration  $T_{vib} \propto 1/\omega_e$  est beaucoup plus petite que la période de rotation  $T_{rot} \propto \hbar/B_e$ . Ainsi au cours d'une période de rotation, la molécule a effectué un grand nombre d'oscillations le long de la distance interatomique. Ce nombre d'oscillations radiales au cours d'une période de rotation est typiquement égal à  $\hbar\omega_e/B_e$  ( $\approx 10^2$ - $10^3$ ). À partir de ce petit raisonnement classique, on comprend que les propriétés rotationnelles devront être obtenues en partant de grandeurs radiales moyennes.

Repartons du potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(R)$  ( voir équation (8.27)). Dans cette expression, il suffit de résoudre le problème vibrationnel pour le cas  $J = 0$ , c'est-à-dire résoudre l'équation de Schrödinger avec le potentiel  $E_e(R)$ . Notons  $|v\rangle$  les états propres et  $E_v$  les énergies propres associées. Dans une seconde étape, le terme centrifuge est pris en compte comme une perturbation et nous obtenons en utilisant la théorie des perturbations au second ordre :

$$E(v, J) = E_v + \langle v | \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} | v \rangle + \sum_{v' \neq v} \frac{|\langle v | \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} | v' \rangle|^2}{E_v - E_{v'}} \quad (8.37)$$

Ainsi l'effet de la vibration sur les propriétés rotationnelles peut se déduire de cette approche perturbative. L'énergie rovibrationnelle peut alors se mettre sous la forme :

$$E(v, J) = E_v + [B_v J(J+1) - D_v (J(J+1))^2 + \dots] \quad (8.38)$$

où les constantes  $B_v$  et  $D_v$  dépendent maintenant de l'état vibrationnel. La dépendance de ces constantes par rapport au nombre quantique vibrationnel est donnée sous la forme :

$$B_v = B_e - \alpha_e \times (v + \frac{1}{2}) \quad (8.39)$$

et

$$D_v = D_e + \beta_e \times (v + \frac{1}{2}) \quad (8.40)$$

avec  $\alpha_e$  et  $\beta_e$  des constantes qui dépendent des caractéristiques de la courbe de potentiel et de la masse réduite de la molécule. Le détail de ce calcul pourra être trouvé dans l'annexe 7 du chapitre 10. Des valeurs expérimentales de  $\alpha_e$  sont reportées en Table 8.4.

Molécule	$B_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\alpha_e$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
H <sub>2</sub>	60,85	3,06	59,32	56,26	53,20
D <sub>2</sub>	30,44	1,08	29,90	28,82	27,74
OH	18,871	0,714	18,514	17,800	17,086
CO	1,931	0,017	1,922	1,905	1,888
O <sub>2</sub>	1,446	0,016	1,438	1,422	1,406

TABLE 8.4 – Constantes rotationnelles à l'équilibre et paramètres de couplage vibration-rotation pour cinq molécules diatomiques dans l'état électronique fondamental. Les constantes rotationnelles dans les états vibrationnels pour  $v=0, 1$  et  $2$  sont également reportées.

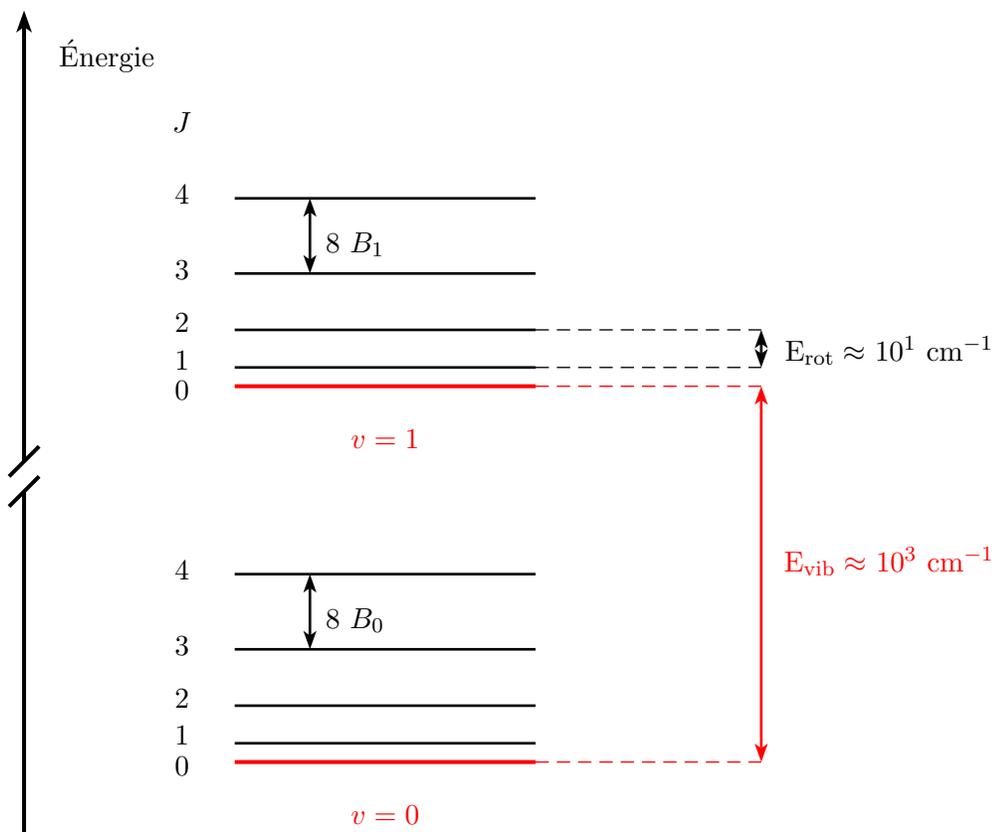


FIGURE 8.6 – États rovibrationnels d'une molécule diatomique.

## Chapitre 9

# Interaction d'une molécule avec un champ E.M.

Une molécule est caractérisée par un ensemble d'états électroniques liés (courbe de potentiel présentant un minimum pour une distance d'équilibre  $R_e$ ) et d'états électroniques dissociatifs (courbe de potentiel ne présentant pas de minimum). Comme illustration, les courbes de potentiel des premiers états électroniques de la molécule d'oxygène sont représentées sur la figure 9.1.

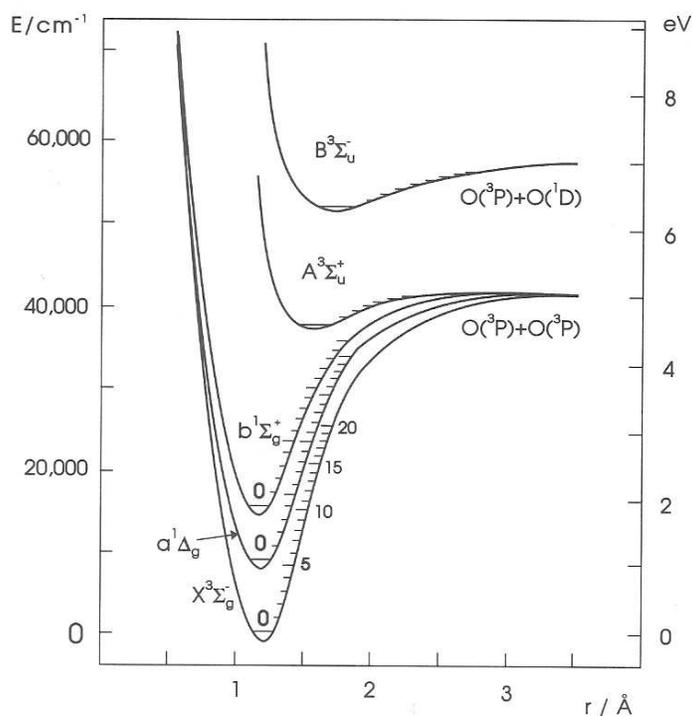


FIGURE 9.1 – Premiers états électroniques de la molécule d'oxygène.

L'interaction d'une molécule avec un champ électromagnétique va permettre d'induire différents types de transitions entre états rovibroniques. On note  $\Delta_e$ ,  $\Delta_v$  et  $\Delta_r$  les différences d'énergie entre états électroniques, entre états vibrationnels et entre états rotationnels, respectivement. Comme  $\Delta_e \gg$

$\Delta_v \gg \Delta_r$ , les longueurs d'onde d'excitation vont se trouver dans des domaines spectraux très variés (voir figure 9.2).

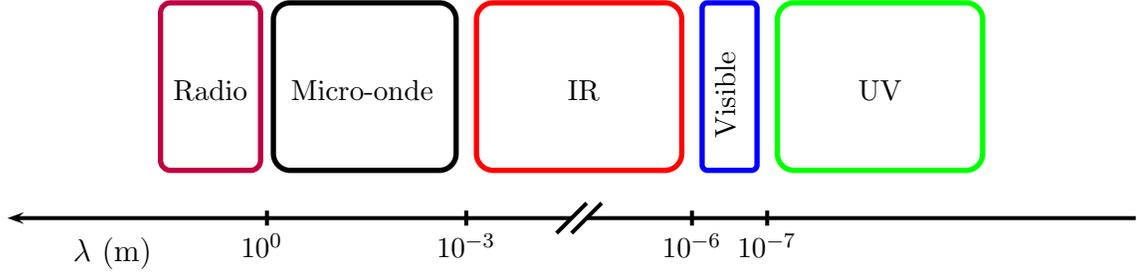


FIGURE 9.2 – Spectre électromagnétique simplifié.

On note  $|\Psi_0\rangle$  et  $|\Psi_1\rangle$  les états couplés par le champ électromagnétique. Nous avons vu que la probabilité de transition  $\mathcal{P}_{0 \rightarrow 1}$ , pour les transitions dipolaires électriques (E1), est telle que :

$$\mathcal{P}_{0 \rightarrow 1} \propto |\langle \Psi_0 | \vec{d} \cdot \vec{E} | \Psi_1 \rangle|^2 \quad (9.1)$$

où  $\vec{d}$  est le vecteur dipôle électrique de la molécule et  $\vec{E}$  le vecteur champ électrique.

Il est à noter que le vecteur champ électrique  $\vec{E}$  sera défini dans un système d'axes lié au laboratoire, noté  $(O, X, Y, Z)$  alors que le dipôle électrique s'exprimera par rapport à un système d'axes lié à la molécule, noté  $(O, x, y, z)$ .

Explicitons le dipôle électrique de la molécule. Les particules chargées présentes dans le système moléculaire sont les électrons et les deux noyaux de la molécule diatomique. Ainsi le dipôle électrique s'écrit :

$$\vec{d} = \underbrace{\sum_{i=1}^n -e \vec{r}_i}_{\vec{d}^{(e)}} + \underbrace{Z_A e \vec{R}_A + Z_B e \vec{R}_B}_{\vec{d}^{(N)}} \quad (9.2)$$

avec  $\vec{d}^{(e)}$  et  $\vec{d}^{(N)}$  les contributions électronique et nucléaire, respectivement.

On a  $\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A$ . De plus, dans le référentiel du centre de masse, on a  $M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B = \vec{0}$ . Ainsi, la composante nucléaire du dipôle peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \vec{d}^{(N)} &= e \left( \frac{M_A Z_B - M_B Z_A}{M_A + M_B} \right) \vec{R} \\ &= e R \left( \frac{M_A Z_B - M_B Z_A}{M_A + M_B} \right) \vec{u}_z \end{aligned} \quad (9.3)$$

avec  $\vec{u}_z$  un vecteur unitaire porté par l'axe internucléaire.

Calculons l'élément de matrice du dipôle  $\vec{d}$  entre les états rovibroniques  $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_A, \vec{R}_B)$  et  $\Psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_A, \vec{R}_B)$ .

Plaçons nous dans l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire que :

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_A, \vec{R}_B) = \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) \times \Psi_N(\vec{R})$$

et,

$$\Psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_A, \vec{R}_B) = \Psi'_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) \times \Psi'_N(\vec{R})$$

Nous obtenons :

$$\begin{aligned} \vec{d}_{01} &= \langle \Psi_0 | \vec{d}^{(e)} + \vec{d}^{(N)} | \Psi_1 \rangle \\ &= -e \langle \Psi_0 | \sum_{i=1}^n \vec{r}_i | \Psi_1 \rangle + \left( \frac{M_A Z_B - M_B Z_A}{M_A + M_B} \right) e \langle \Psi_0 | \vec{R} | \Psi_1 \rangle \\ &= -e \int_N \Psi_N^* \left( \int_e d\mathcal{V}_e \Psi_e^* \left( \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \right) \Psi'_e \right) \Psi'_N d^3 \vec{R} \\ &+ \left( \frac{M_A Z_B - M_B Z_A}{M_A + M_B} \right) e \int_N \Psi_N^* \left( \underbrace{\int_e d\mathcal{V}_e \Psi_e^* \Psi'_e}_{\langle \Psi_e | \Psi'_e \rangle} \right) \vec{R} \Psi'_N d^3 \vec{R} \end{aligned} \quad (9.4)$$

avec  $d\mathcal{V}_e (= \prod_i d^3 \vec{r}_i)$  le volume élémentaire associé aux coordonnées électroniques.

Ce moment de transition peut s'écrire comme une somme d'une contribution électronique et nucléaire :

$$\vec{d}_{01} = \int_N \Psi_N^* \vec{d}_e(\vec{R}) \Psi'_N d^3 \vec{R} + \int_N \Psi_N^* \vec{d}_N(\vec{R}) \Psi'_N d^3 \vec{R} \quad (9.5)$$

avec,

$$\vec{d}_e(R) = -e \int_e d\mathcal{V}_e \Psi_e^* \left( \sum_{i=1}^n \vec{r}_i \right) \Psi'_e \quad (9.6)$$

et,

$$\vec{d}_N(R) = \left( \frac{M_A Z_B - M_B Z_A}{M_A + M_B} \right) e \left( \int_e d\mathcal{V}_e \Psi_e^* \Psi'_e \right) \vec{R} \quad (9.7)$$

On peut remarquer que  $\vec{d}_N(\vec{R})$  sera toujours le long de l'axe internucléaire. Dans le cas d'une molécule homonucléaire, on aura  $\vec{d}_N(\vec{R}) = \vec{0}$  car  $M_A = M_B$  et  $Z_A = Z_B$ . Pour calculer le moment de transition  $\vec{d}_{01}$ , nous devons maintenant analyser différentes situations physiques.

## 9.1 Transition au sein d'un même état électronique

Nous allons tout d'abord regarder des transitions entre états au sein d'un même état électronique, c'est-à-dire  $\Psi'_e = \Psi_e$ . Dans le cas d'une molécule homonucléaire, on aura  $\vec{d}_{01} = \vec{0}$ . En effet la contribution électronique s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{d}_e(R) &= -e \sum_{i=1}^n \langle \Psi_e | \vec{r}_i | \Psi_e \rangle \\ &= -e \sum_{i=1}^n \int_e d\mathcal{V}_e \Psi_e^* \vec{r}_i \Psi_e \\ &= -e \sum_{i=1}^n \int_e |\Psi_e|^2 \vec{r}_i d\mathcal{V}_e \end{aligned} \quad (9.8)$$

Ce vecteur sera nul car les fonctions d'onde électroniques seront soit symétrique (*gerade*) soit anti-symétrique (*ungerade*) par rapport à l'opérateur d'inversion. Ainsi, pour une molécule homonucléaire, aucune transition E1 dans un même état électronique ne pourront être induites.

Pour une molécule hétéronucléaire,  $\vec{d}_e(R)$  sera colinéaire au vecteur unitaire  $\vec{u}_z$  porté par l'axe internucléaire. Ce résultat est la conséquence du fait que  $|\Psi_e|^2$  est symétrique par rapport à tous plans passant par l'axe internucléaire. Comme la fonction d'onde électronique est normalisée, l'intégrale électronique apparaissant dans l'équation (9.7) est égale à 1 car  $\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle = 1$ . Ainsi, on aura :

$$\vec{d}_{01} = \left( \int_N \Psi_N^*(\vec{R}) (d_e(R) + d_N(R)) \Psi'_N(\vec{R}) d^3\vec{R} \right) \vec{u}_z \quad (9.9)$$

avec  $d_N(R) = \left( \frac{M_A Z_B - M_B Z_A}{M_A + M_B} \right) e R$ .

La grandeur scalaire  $d_e(R)$  est fonction de la distance interatomique car la fonction d'onde électronique dépend paramétriquement de  $R$ .

Les fonctions d'onde nucléaires se décomposent comme un produit d'une fonction d'onde vibrationnelle et rotationnelle, c'est-à-dire que

$$\Psi_N(\vec{R}) = \mathcal{Y}_{J,M}(\theta, \varphi) \Psi_v(R)$$

et,

$$\Psi'_N(\vec{R}) = \mathcal{Y}_{J',M'}(\theta, \varphi) \Psi_{v'}(R)$$

Le moment de transition s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \vec{d}_{01} &= \left( \int \Psi_v^*(R) d(R) \Psi_{v'}(R) dR \right) \\ &\times \left( \int \int \mathcal{Y}_{J,M}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{J',M'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \right) \vec{u}_z \end{aligned} \quad (9.10)$$

avec  $d(R) = d_e(R) + d_N(R)$ .

Nous pouvons effectuer un développement limité de la fonction  $d(R)$  au voisinage de la distance d'équilibre :

$$d(R) = d_0 + d_1 \times \left( \frac{R - R_e}{R_e} \right) + d_2 \times \left( \frac{R - R_e}{R_e} \right)^2 + \dots \quad (9.11)$$

avec  $d_0 (= d(R_e))$  le dipôle permanent de la molécule,  $d_1 = R_e \times \frac{\partial d}{\partial R} |_{R=R_e}$  et  $d_2 = \frac{1}{2} R_e^2 \times \frac{\partial^2 d}{\partial R^2} |_{R=R_e}$ . Les dipôles électriques sont généralement exprimés en Debye (D)<sup>1</sup>. Comme  $d_2 \times (R - R_e) \ll d_1 \times R_e$  au voisinage de la distance d'équilibre, on négligera par la suite le terme d'ordre 2.

### 9.1.1 Transition rotationnelle pure

Le domaine spectral sera typiquement dans le domaine radio, micro-onde ou IR lointain. En effet, on parlera de transitions rotationnelles pures lorsque des transitions entre états rotationnels seront induites pour un même état vibrationnel dans un état électronique donné. Ainsi une partie de l'énergie photonique est transmise sous forme d'excitation rotationnelle de la molécule. Comme la différence

1. 1 Debye =  $3,3354 \times 10^{-30}$  S.I. L'unité atomique pour le dipôle électrique ( $= e \times a_0$ ) vaut 2,54 D.

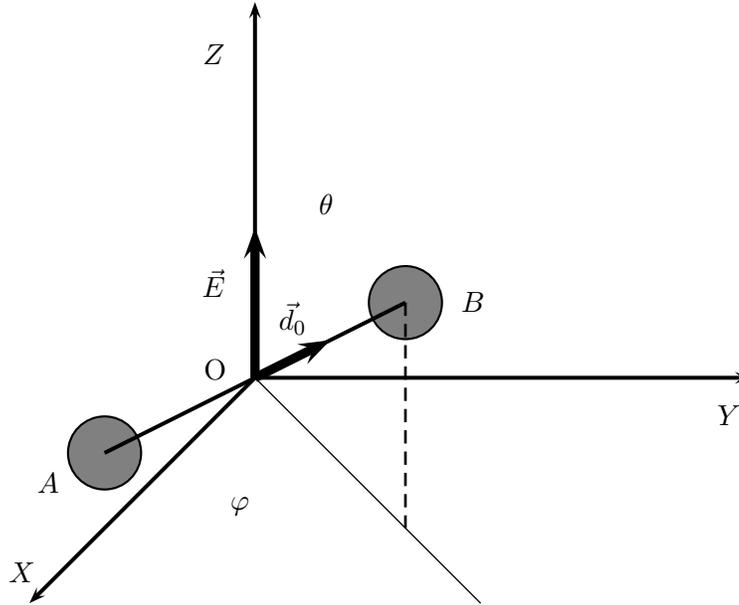


FIGURE 9.3 – Orientation de la molécule par rapport à un référentiel (O,X,Y,Z) lié au laboratoire.

d'énergie entre états rotationnels est de l'ordre de grandeur de la constante rotationnelle  $B_v \approx 1-10 \text{ cm}^{-1}$ , on voit que la longueur d'onde du rayonnement est  $\lambda \approx 0,1-1 \text{ cm}$ . On a bien évidemment  $\Psi_v(R) = \Psi_{v'}(R)$ .

Considérons le cas d'un champ électrique colinéaire à l'axe (OZ), on parlera d'excitation  $\pi$ . Dans cette situation,  $\theta$  correspond à l'angle entre le champ électrique  $\vec{E}$  et le vecteur unitaire  $\vec{u}_z$ , comme indiqué sur la figure 9.3. Comme  $\langle v | d_1 \times (R - R_e) | v \rangle = 0$  dans l'approximation harmonique, la probabilité de transition devient :

$$\begin{aligned}
 \mathcal{P}_{0 \rightarrow 1} &\propto |\langle v | d_0 + d_1 \times \left( \frac{R - R_e}{R_e} \right) | v \rangle|^2 \times |\langle JM | \vec{u}_z \cdot \vec{E} | J'M' \rangle|^2 \\
 &\propto d_0^2 E^2 |\langle JM | \cos \theta | J'M' \rangle|^2 \\
 &\propto d_0^2 E^2 \left| \int \int \mathcal{Y}_{J,M}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{1,0}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{J',M'}(\theta, \varphi) \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \right|^2 \quad (9.12)
 \end{aligned}$$

Cet élément de matrice sera non-nul si et seulement si  $\Delta J = J' - J = \pm 1$  et  $\Delta M = M' - M = 0^2$ . Pour une excitation  $\sigma^+$  (resp.  $\sigma^-$ ), on aura  $\Delta M = M' - M = 1$  ( $\Delta M = M' - M = -1$ ),  $\Delta J$  étant toujours égal à  $\pm 1$ . Ce sont les règles de sélection pour les transitions rotationnelles pures.

Quand  $\Delta J = +1$  on aura une absorption et l'énergie photonique  $h\nu$  associée à cette transition sera égale à :

$$\begin{aligned}
 h\nu &= E(v, J+1) - E(v, J) \\
 &= 2B_v(J+1) - 4D_v(J+1)^3 + \dots \quad (9.13)
 \end{aligned}$$

L'énergie de la transition permet alors de remonter à la valeur de la constante rotationnelle  $B_e$  et ainsi à la distance d'équilibre de la molécule. Si des données expérimentales sont obtenues pour un

2. Le produit  $\mathcal{Y}_{1,0}(\theta, \varphi) \times \mathcal{Y}_{J',M'}(\theta, \varphi)$  s'écrit comme une combinaison linéaire de  $\mathcal{Y}_{J'+1,M'}(\theta, \varphi)$  et de  $\mathcal{Y}_{J'-1,M'}(\theta, \varphi)$ .

grand nombre de valeurs initiales de  $J$ , une information sur la distortion centrifuge peut également être déduite.

Pour l'absorption ( $J \rightarrow J+1$ ) dans le cas d'une excitation  $\pi$ , on peut calculer l'élément de matrice  $|\langle JM | \cos \theta | J+1M' \rangle|^2$  en explicitant les harmoniques sphériques et on trouve :

$$|\langle JM | \cos \theta | J+1M' \rangle|^2 = \frac{(J+1)^2 - M^2}{(2J+1)(2J+3)} \delta_{M,M'} \quad (9.14)$$

Une excitation  $\pi$  couple des états rotationnels de même valeur de  $M$ . Ainsi, la probabilité de transition entre  $(J, M)$  et  $(J+1, M)$  est donnée par :

$$\mathcal{P}_{J,M \rightarrow J+1,M} \propto d_0^2 E^2 \frac{(J+1)^2 - M^2}{(2J+1)(2J+3)} \times \mathcal{N}_{J,M} \quad (9.15)$$

avec  $\mathcal{N}_{J,M}$  la population dans l'état quantique  $|j, M\rangle$ .

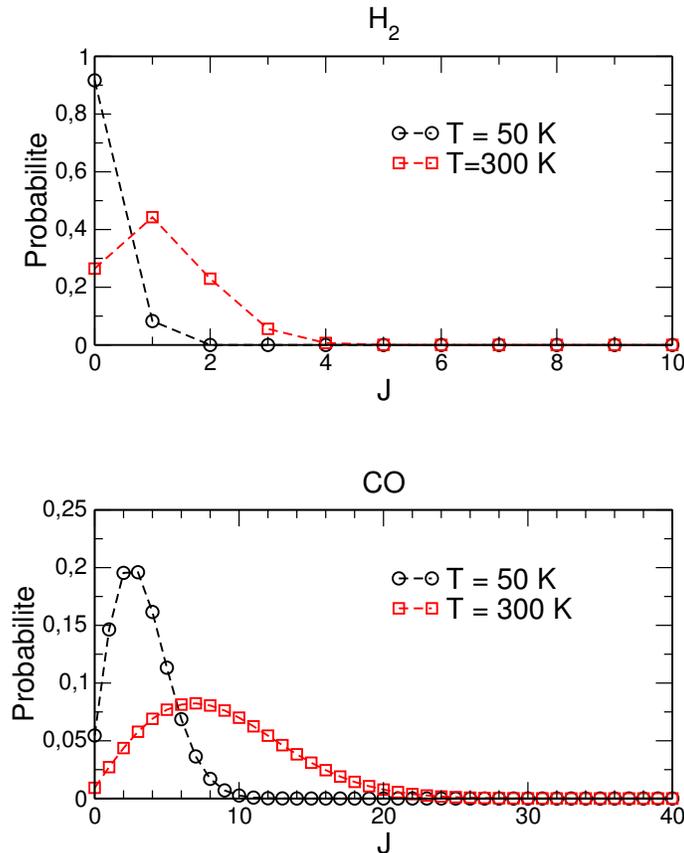


FIGURE 9.4 – Distribution thermique du nombre quantique  $J$  pour les molécules CO et H<sub>2</sub> à  $T = 50$  et 300 K.

Quand la molécule n'est soumise à aucun champ magnétique externe, l'énergie des états  $|J, M\rangle$  ne dépend pas de  $M$ , ces niveaux rotationnels sont donc  $2J+1$  fois dégénérés. Quand on considère le spectre d'absorption d'une molécule à l'équilibre thermodynamique caractérisé par une température  $T$ , différents états rotationnels de la molécule vont être thermiquement peuplés du fait des collisions

entre molécules, la population  $\mathcal{N}_{J,M}$  étant gouvernée par la distribution de Boltzmann (voir figure 9.4) telle que :

$$\mathcal{N}_{J,M} = \mathcal{N} \frac{e^{-\beta E_{\text{rot}}(J)}}{\sum_J (2J+1) e^{-\beta E_{\text{rot}}(J)}} \quad (9.16)$$

avec  $E_{\text{rot}}(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2$ ,  $\beta = 1/k_B T$  et  $\mathcal{N}$  le nombre total de molécules interceptées par le faisceau de lumière.

On peut alors en déduire la probabilité de transition entre  $J$  et  $J+1$  en sommant sur toutes les valeurs possibles de  $M$ . On obtient :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{J \rightarrow J+1} &\propto d_0^2 E^2 \mathcal{N} e^{-\beta E_{\text{rot}}(J)} \sum_{M=-J}^{+J} \frac{(J+1)^2 - M^2}{(2J+1)(2J+3)} \\ &\propto \frac{d_0^2 E^2}{3} \mathcal{N} (J+1) e^{-\beta E_{\text{rot}}(J)} \end{aligned} \quad (9.17)$$

en utilisant  $\sum_{M=-J}^{+J} M^2 = \frac{J(J+1)(2J+1)}{3}$ .

Ainsi, en fonction de la température, le spectre d'absorption de rotation pure présentera une allure différente. Plus la température sera élevée, plus grand sera le nombre de transitions rotationnelles observées (voir figure 9.5). Les intensités des transitions sont reliées à la population du niveau rotationnel impliqué (sensible à  $T$  et  $N$ ) mais également au dipôle permanent  $d_0$ .

Un montage typique d'absorption est représenté en figure 9.7. Une onde électromagnétique d'intensité  $I_{\text{in}}(\nu)$ , supposée monochromatique, traverse une cellule remplie du gaz étudié, considéré à l'équilibre thermodynamique, dont la température  $T$  et la densité volumique  $n$  sont parfaitement contrôlées. L'intensité sortante  $I_{\text{out}}(\nu)$  est alors mesurée par un détecteur. Cette intensité est directement reliée à la section efficace d'absorption  $\sigma(\nu)$  par la loi de Beer-Lambert :

$$I_{\text{out}}(\nu) = I_{\text{in}}(\nu) \exp[-\sigma(\nu) n l] \quad (9.18)$$

Connaissant  $n$  et  $l$ , en balayant la fréquence  $\nu$  de la source excitatrice, on peut ainsi déduire la section efficace d'absorption :

$$\sigma(\nu) = -\frac{1}{n l} \log [T(\nu)] \quad (9.19)$$

avec la transmittance  $T(\nu) = \frac{I_{\text{out}}(\nu)}{I_{\text{in}}(\nu)}$ , mesurée expérimentalement.

Afin d'améliorer la sensibilité de la détection (mesure de sections efficaces d'absorption faibles), ce montage doit être amélioré en augmentant la distance  $l$ . Ceci peut être réalisé en utilisant des cellules multi-passages (cellule de white par exemple montrée en figure 9.8). Le spectre expérimental d'absorption de CO dans l'infra-rouge lointain est montré en figure 9.6.

Si le moment permanent  $d_0$  est connu, cette spectroscopie d'absorption de rotation pure permet de remonter à la température et à l'abondance de la molécule. Comme les constantes rotationnelles sont sensibles à la masse des noyaux (voir Table 8.3), on peut également remonter à la composition isotopique du gaz moléculaire étudié.

Quand  $\Delta J = -1$ , on aura une émission induite ou spontanée avec l'énergie du photon émis donnée par :

$$\begin{aligned} h\nu &= E(v, J) - E(v, J - 1) \\ &= 2B_v J - 4D_v J^3 + \dots \end{aligned} \quad (9.20)$$

avec  $J \geq 1$ .

Le spectre d'émission dépendra également de la température. En particulier, à  $T=0$  K, aucune émission ne sera détectée car seul le niveau rotationnel fondamental serait peuplé.

### 9.1.2 Transition rovibrationnelle

On parlera de transitions rovibrationnelles lorsque des transitions entre états rovibrationnels seront induites dans un état électronique donné. Le domaine spectral sera typiquement dans le domaine infra-rouge. Il y aura alors un changement des nombres quantiques de vibration ( $v \rightarrow v'$ ) et de rotation ( $J \rightarrow J'$ ). Ainsi une partie de l'énergie photonique sera transmise sous forme d'excitation rovibrationnelle de la molécule. Comme la différence d'énergie entre états rovibrationnels est de l'ordre de grandeur de l'énergie vibrationnelle  $\hbar\omega_e \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$  (car  $\hbar\omega_e \gg B_e$ ), on voit que la longueur d'onde du rayonnement est  $\lambda \approx 10^{-3} \text{ cm}$ . La probabilité de transition, dans le cas où  $\vec{E}$  est porté par l'axe ( $OZ$ ) s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{0 \rightarrow 1} &\propto E^2 \quad |\langle v | d(R) | v' \rangle|^2 \times |\langle JM | \cos \theta | J'M' \rangle|^2 \\ &\propto E^2 \quad |\langle v | d_0 + d_1 \times \left( \frac{R - R_e}{R_e} \right) + \dots | v' \rangle|^2 \\ &\quad \times \quad |\langle JM | \cos \theta | J'M' \rangle|^2 \end{aligned} \quad (9.21)$$

Comme les états vibrationnels sont orthonormés ( $\langle v | v' \rangle = \delta_{vv'}$ ), on aura :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{0 \rightarrow 1} &\propto E^2 \left( \frac{d_1}{R_e} \right)^2 \quad |\langle v | (R - R_e) | v' \rangle|^2 \\ &\quad \times \quad |\langle JM | \cos \theta | J'M' \rangle|^2 \end{aligned} \quad (9.22)$$

car  $\langle v | d_0 | v' \rangle = d_0 \langle v | v' \rangle = d_0 \delta_{v,v'}$ .

Dans l'approximation harmonique, on a :

$$\langle v | (R - R_e) | v' \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_e}} (\sqrt{v'+1} \delta_{v,v'+1} + \sqrt{v'} \delta_{v,v'-1})$$

Le premier élément de matrice de l'équation (9.22) sera ainsi non-nul si et seulement si  $\Delta v = v' - v = \pm 1$ . Quand  $\Delta v = v' - v = +1$ , on parlera d'absorption. Si la molécule se trouve initialement dans l'état vibrationnel fondamental ( $v=0$ ), on parlera de transition fondamentale. Par contre si la molécule se trouve initialement dans un état vibrationnel excité ( $v \neq 0$ ), on parlera de bandes chaudes (voir figure 9.9).

Le second élément de matrice sera non-nul si et seulement si  $\Delta J = \pm 1$ . Quand  $\Delta J = -1$  et  $+1$ , on parlera de transitions  $P$  et  $R$ , respectivement.

- Les énergies associées à la transition  $(v, J) \rightarrow (v + 1, J - 1)$  (branche  $P$ ) seront données par :

$$\begin{aligned}
 h\nu [P(J)] &= E(v + 1, J - 1) - E(v, J) \\
 &= \hbar\omega_e \\
 &+ [B_{v+1}J(J - 1) - D_{v+1}(J(J - 1))^2] \\
 &- [B_vJ(J + 1) - D_v(J(J + 1))^2]
 \end{aligned} \tag{9.23}$$

avec  $J \geq 1$ .

Dans le cas où l'on néglige la distortion centrifuge ( $D_v = D_{v+1} = 0$ ), ces énergies de transition deviennent :

$$h\nu [P(J)] = \hbar\omega_e + [(B_{v+1} - B_v)J^2 - (B_{v+1} + B_v)J] \tag{9.24}$$

avec  $J \geq 1$ .

- Les énergies associées à la transition  $(v, J) \rightarrow (v + 1, J + 1)$  (branche  $R$ ) seront données par :

$$\begin{aligned}
 h\nu [R(J)] &= E(v + 1, J + 1) - E(v, J) \\
 &= \hbar\omega_e \\
 &+ [B_{v+1}(J + 1)(J + 2) - D_{v+1}((J + 1)(J + 2))^2] \\
 &- [B_vJ(J + 1) - D_v(J(J + 1))^2]
 \end{aligned} \tag{9.25}$$

avec  $J \geq 0$ .

Comme illustration, le spectre expérimental d'absorption de HCl au voisinage de la transition  $v = 0$  vers  $v' = 1$  est montré en figure 9.11.

Dans le cas où l'on néglige la distortion centrifuge, ces énergies de transition deviennent :

$$h\nu [R(J)] = (\hbar\omega_e + 2B_{v+1}) + [(B_{v+1} - B_v)J^2 + (3B_{v+1} - B_v)J] \tag{9.26}$$

avec  $J \geq 0$

Si  $B_{v+1} = B_v$ , les écarts d'énergie sont constants ( $=2 B_v$ ) pour les bandes  $P$  et  $R$ . Par contre, si  $B_{v'} \neq B_v$ , l'énergie des transitions n'est plus constante en fonction du nombre quantique rotationnel  $J$ . Nous avons vu que plusieurs états rotationnels seront peuplés à température non nulle. Nous pouvons alors représenter sur un diagramme de Fortrat l'énergie de la transition pour les bandes  $P$  et  $R$  pour différentes valeurs de  $J$ .

- Dans le cas où  $B_{v+1} < B_v$ , l'énergie associée aux bandes  $R_J$  passe par un maximum pour une valeur particulière  $J^*$ . On parlera de tête de bande. Pour la molécule de CO, ce diagramme de Fortrat est représenté en figure 9.12 où il apparaît effectivement que l'énergie de la transition de la branche  $R$  pour la transition fondamentale ( $v=0$  vers  $v=1$ ) passe par un maximum pour une certaine valeur de  $J$ . Cette valeur critique est facile à calculer ( $\frac{dh\nu(R_J)}{dJ} |_{J^*} = 0$ ) et on trouve :

$$J^* = \frac{3B_{v+1} - B_v}{2(B_v - B_{v+1})} \tag{9.27}$$

Ce phénomène sera observé expérimentalement si la température est suffisante pour peupler des états rotationnels tels que  $J > J^*$ , la valeur de  $J^*$  étant fortement sensible à la différence entre  $B_v$  et  $B_{v+1}$  induit par le couplage entre la rotation et la vibration. Pour une température donnée, ce phénomène

sera d'autant plus facile à observer que la molécule sera lourde car la constante rotationnelle sera plus petite et les états rotationnels de  $J$  élevé plus peuplés. Dans le cas où  $B_{v+1} > B_v$ , une tête de bande apparaît alors pour la branche  $P$ .

Dans le cas anharmonique, les transitions les plus intenses seront toujours celles caractérisées par  $\Delta v = v' - v = \pm 1$  et les énergies associées à ces transitions seront données par les équations (9.23) et (9.25) en remplaçant  $\hbar\omega_e$  par  $\hbar\omega_e [1 - 2\chi_e(v+1)]$ .

Par contre du fait de l'anharmonicité mécanique (les états propres vibrationnels ne sont plus exactement les polynômes d'Hermite) et de l'anharmonicité électrique ( $d_k = \frac{\partial^k d(R)}{\partial R^k} \neq 0$  pour  $k \geq 2$ ), des transitions en absorption  $\Delta v \geq 2$ , d'intensité très faible, pourront être induites (voir figure 9.9). On parlera des harmoniques (*overtone* en anglais).

En résumé, la spectroscopie d'absorption rovibrationnelle permet de remonter à la géométrie d'équilibre de la molécule, à la forme de la courbe de potentiel mais également aux différents couplages dans un même état électronique. Il est à noter que cette spectroscopie est généralement utilisée pour sonder l'état électronique fondamental. Finalement, il est important de remarquer que la capacité de la molécule à absorber ou émettre des photons sera ici reliée à la valeur de  $d_1 (=R_e \times \frac{\partial d(R)}{\partial R} |_{R_e})$ .

## 9.2 Transition entre différents états électroniques

Le domaine spectral sera maintenant dans le visible-UV car les différences d'énergie entre les différents états électroniques sont de l'ordre de quelques eV. Nous allons considérer la transition entre deux états électroniques stables, c'est-à-dire présentant chacun une géométrie d'équilibre. On note  $\Psi''_e$  et  $\Psi'_e$  les deux états électroniques, orthogonaux entre eux, impliqués dans la transition. On note  $R''_e$  et  $R'_e$  les deux distances d'équilibre pour ces deux états électroniques. Dans le cas général, on a  $R''_e \neq R'_e$ . On note  $T''_e$  et  $T'_e$  les énergies électroniques pour les deux états électroniques caractérisés par les distances d'équilibre  $R''_e$  et  $R'_e$ , respectivement (voir figure 9.14).

L'énergie  $h\nu$  du photon associée à une transition électronique s'écrit :

$$h\nu = (T'_e - T''_e) + E(v', J') - E(v'', J'') \quad (9.28)$$

Dans l'approximation harmonique, on obtient :

$$\begin{aligned} h\nu &= (T'_e - T''_e) \\ &+ \left[ \hbar\omega'_e \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \hbar\omega''_e \left( v'' + \frac{1}{2} \right) \right] \\ &+ \left[ B'_v J'(J'+1) - D'_v (J'(J'+1))^2 \right] - \left[ B''_v J''(J''+1) - D''_v (J''(J''+1))^2 \right] \end{aligned} \quad (9.29)$$

Nous devons maintenant identifier les transitions E1 entre états quantiques qui sont réellement pos-

sibles. Les règles de sélection E1 découlent de l'analyse de l'élément de matrice  $\vec{d}_{01}$  donné par :

$$\begin{aligned}
\vec{d}_{01} &= \langle \Psi_0 | \vec{d}_e + \vec{d}_N | \Psi_1 \rangle \\
&= \langle \Psi''_e \Psi''_N | \vec{d}_e + \vec{d}_N | \Psi'_e \Psi'_N \rangle \\
&= \int_N \Psi''_N^* \left( \underbrace{\int_e d\mathcal{V}_e \Psi''_e^* \left( \sum_{i=1}^n -e \vec{r}_i \right) \Psi'_e}_{\vec{d}_{01}^{(e)}(R)} \right) \Psi'_N d^3 \vec{R} \\
&+ \left( \frac{M_A Z_B - M_B Z_A}{M_A + M_B} \right) e \int_N \Psi''_N^* \left( \underbrace{\int_e d\mathcal{V}_e \Psi''_e^* \Psi'_e}_{\langle \Psi''_e | \Psi'_e \rangle = 0} \right) \vec{R} \Psi'_N d^3 \vec{R} \quad (9.30)
\end{aligned}$$

avec l'intégrale électronique, apparaissant dans le second terme du membre de droite, étant nulle du fait de l'orthogonalité des deux états électroniques. Par contre, l'intégrale électronique, notée  $\vec{d}_{01}^{(e)}(R)$  et appelée le moment de transition, n'est pas nulle en général car elle implique deux états électroniques différents. Sa dépendance par rapport à la distance interatomique provient du fait que les fonctions d'onde électroniques en dépendent paramétriquement.

On a donc :

$$\vec{d}_{01} = \int_N \Psi''_N^* \vec{d}_{01}^{(e)}(R) \Psi'_N d^3 \vec{R} \quad (9.31)$$

Dès à présent nous pouvons remarquer que cette intégrale sera nulle pour une molécule diatomique homonucléaire quand les deux états électroniques seront de même symétrie par rapport à l'opérateur d'inversion car on aura  $\vec{d}_{01}^{(e)}(R) = \vec{0}$ . Les transitions *gerade*  $\rightarrow$  *gerade* ou *ungerade*  $\rightarrow$  *ungerade* seront donc interdites. Seules les transitions E1 du type *g/u*  $\rightarrow$  *u/g* seront permises. Ceci est une règle de sélection stricte.

Les états électroniques seront notés  $^{2S+1}\Lambda$  et  $^{2S+1}\Lambda_{g/u}$  pour des molécules hétéronucléaire et homonucléaire, respectivement. Nous avons vu que les états  $\Sigma$  ( $\Lambda=0$ ) sont soit symétriques soit antisymétriques par rapport à l'opérateur  $\sigma'_V$ . On parlera d'états  $\Sigma^+$  et  $\Sigma^-$ , respectivement.

Dans le cadre des transitions E1, les transitions électroniques possibles seront telles que  $\Delta\Lambda = \Lambda' - \Lambda'' = 0, \pm 1$ . Si le couplage spin-orbite est pris exactement égal à zéro, on aura  $\Delta S = S' - S'' = 0$ . En fait des transitions  $\Delta S \neq 0$  sont présentes mais les probabilités de transition seront toujours beaucoup plus faibles que celles associées à  $\Delta S = 0$ .

Par symétrie, l'intégrale électronique  $\vec{d}_{01}^{(e)}(R)$  sera nulle si les deux états  $\Sigma$  sont de symétrie différente par rapport à l'opérateur  $\sigma'_V$ . Ainsi les transitions  $+\rightarrow-$  ou  $-\rightarrow+$  seront interdites. Seules les transitions  $\Sigma^\pm \rightarrow \Sigma^\pm$  seront permises. Ceci est également une règle de sélection stricte.

Continuons d'analyser l'élément de matrice  $\vec{d}_{01}$  :

$$\begin{aligned}
\vec{d}_{01} &= \left( \int d_{01}^{(e)}(R) \Psi''_N^* \Psi'_N d^3 \vec{R} \right) \vec{u}_e \\
&= \left( \int \Psi''_v^*(R) d_{01}^{(e)}(R) \Psi_{v'}(R) dR \right) \\
&\times \left( \int \int \mathcal{Y}_{J'',M''}^*(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{J',M'}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \right) \vec{u}_e \quad (9.32)
\end{aligned}$$

avec  $\vec{u}_e$  le vecteur unitaire colinéaire à  $\vec{d}_{01}^{(e)}(R)$ . Suivant la symétrie des états électroniques, ce vecteur moment de transition ne sera pas toujours porté par l'axe internucléaire.

Faisons l'hypothèse que  $d_{01}^{(e)}(R) = d_{01}^{(e)}(R''_e) = d_e$ . On parlera d'approximation de Franck-Condon. Cela revient à dire que l'intégrale électronique est supposée constante par rapport à  $R$  et est calculée pour la distance d'équilibre  $R''_e$  comme :

$$\begin{aligned} d_e \vec{u}_e &= -e \sum_{i=1}^n \langle \Psi''_e | \vec{r}_i | \Psi'_e \rangle \\ &= -e \sum_{i=1}^n \int_e \Psi''_e^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n; R''_e) \vec{r}_i \Psi'_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n; R''_e) d\mathcal{V}_e \end{aligned} \quad (9.33)$$

La probabilité de transition s'écrit alors :

$$\mathcal{P}_{0 \rightarrow 1} \propto d_e^2 \times \underbrace{|\langle v'' | v' \rangle|^2}_{FC_{v'',v'}} \times \underbrace{|\langle J'' M'' | \vec{u}_e \cdot \vec{E} | J' M' \rangle|^2}_{F_{J'',M'',J',M'}} \quad (9.34)$$

Dans cette dernière expression,  $FC_{v'',v'}$  correspond au facteur de Franck-Condon. C'est un scalaire positif qui est sensible aux recouvrements des fonctions d'onde vibrationnelles  $v''$  et  $v'$  chacune dans les deux états électroniques différents (voir figure (9.15)).

Pour des états électroniques parallèles ( $R''_e = R'_e$ ) et si les 2 courbes de potentiel  $E''_e(R)$  et  $E'_e(R)$  sont harmoniques avec la même courbure, les états propres vibrationnels entre les deux états électroniques sont orthogonaux. Dans ce cas, seule la transition de  $v''$  vers  $v'$  ( $=v''$ ) sera possible car  $FC_{v'',v'} = \langle v'' | v' \rangle = \delta(v'' - v')$  du fait de l'orthogonalité.

Pour deux états électroniques déplacés, on pourra induire des transitions  $\Delta v = v' - v'' = 0, \pm 1 \pm 2, \dots$ . On parlera d'activité Franck-Condon qui générera une enveloppe vibrationnelle, l'importance de cette enveloppe Franck-Condon étant liée à la valeur du déplacement  $R'_e - R''_e$ . Sur la figure 10.1 est représentée schématiquement les enveloppes Franck-Condon pour différentes valeurs de  $\Delta R$ . Dans le cas limite où les deux courbes de potentiel seraient fortement déplacées, la transition  $v'' = 0$  vers  $v' = 0$  deviendrait très faible et même nulle. Dans cette dernière situation, on peut même exciter la molécule au dessus de la limite de dissociation, c'est-à-dire vers des états du continuum. Ceci permet alors de remonter à la valeur de l'énergie de dissociation (profondeur du puits  $D'_e$ ) dans l'état électronique excité.

Pour les nombres quantiques vibrationnels, il n'y a pas de règle de sélection. Les états vibrationnels  $v'$  pouvant être excités lors d'une excitation dipolaire électrique seront liés aux recouvrement Franck-Condon entre ces états et l'état vibrationnel initial  $v''$ .

Regardons maintenant le dernier terme, noté  $F_{J'',M'',J',M'}$ . Les règles de transition associées à cet élément de matrice seront  $\Delta J = -1$  (branche P), 0 (branche Q) et 1 (branche R). La transition  $J = 0$  vers  $J' = 0$  est interdite. Il est important de noter que la transition  $\Delta J = 0$  (branche Q) sera interdite pour des transitions entre deux états électroniques  ${}^1\Sigma$ .

Dans tous les cas, on aura  $\Delta M = 0, \pm 1$ .

- Analysons l'énergie des branches P ( $J'=J''-1$ ). On aura :

$$\begin{aligned}
h\nu(P(J'')) &= (T'_e - T''_e) \\
&+ \left[ \hbar\omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \hbar\omega''_e(v'' + \frac{1}{2}) \right] \\
&+ [B_{v'}J''(J'' - 1) - D_{v'}(J''(J'' - 1))^2] \\
&- [B_{v''}J''(J'' + 1) - D_{v''}(J''(J'' + 1))^2]
\end{aligned} \tag{9.35}$$

En négligeant la distortion centrifuge, la structure rotationnelle entre deux états vibroniques ( $T''_e, T'_e, v''$  et  $v'$  fixés) est donnée pour  $J'' \neq 0$  par :

$$\begin{aligned}
h\nu(P(J'')) &= h\nu_0 + [B_{v'}J''(J'' - 1) - B_{v''}J''(J'' + 1)] \\
&= h\nu_0 + (B_{v'} - B_{v''})J''^2 - (B_{v'} + B_{v''})J''
\end{aligned} \tag{9.36}$$

avec  $h\nu_0 = (T'_e - T''_e) + [\hbar\omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \hbar\omega''_e(v'' + \frac{1}{2})]$ .

- Analysons l'énergie des branches Q ( $J'=J''$ ). On aura :

$$\begin{aligned}
h\nu(Q(J'')) &= (T'_e - T''_e) \\
&+ \left[ \hbar\omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \hbar\omega''_e(v'' + \frac{1}{2}) \right] \\
&+ [B_{v'}J''(J'' + 1) - D_{v'}(J''(J'' + 1))^2] \\
&- [B_{v''}J''(J'' + 1) - D_{v''}(J''(J'' + 1))^2]
\end{aligned} \tag{9.37}$$

pour  $J'' \geq 1$ .

En négligeant la distortion centrifuge, la structure rotationnelle entre les deux états vibroniques est donnée par :

$$h\nu(Q(J'')) = h\nu_0 + (B_{v'} - B_{v''})J''^2 + (B_{v'} - B_{v''})J'' \tag{9.38}$$

pour  $J'' \geq 1$ .

- Analysons finalement l'énergie des branches R ( $J'=J''+1$ ). On aura :

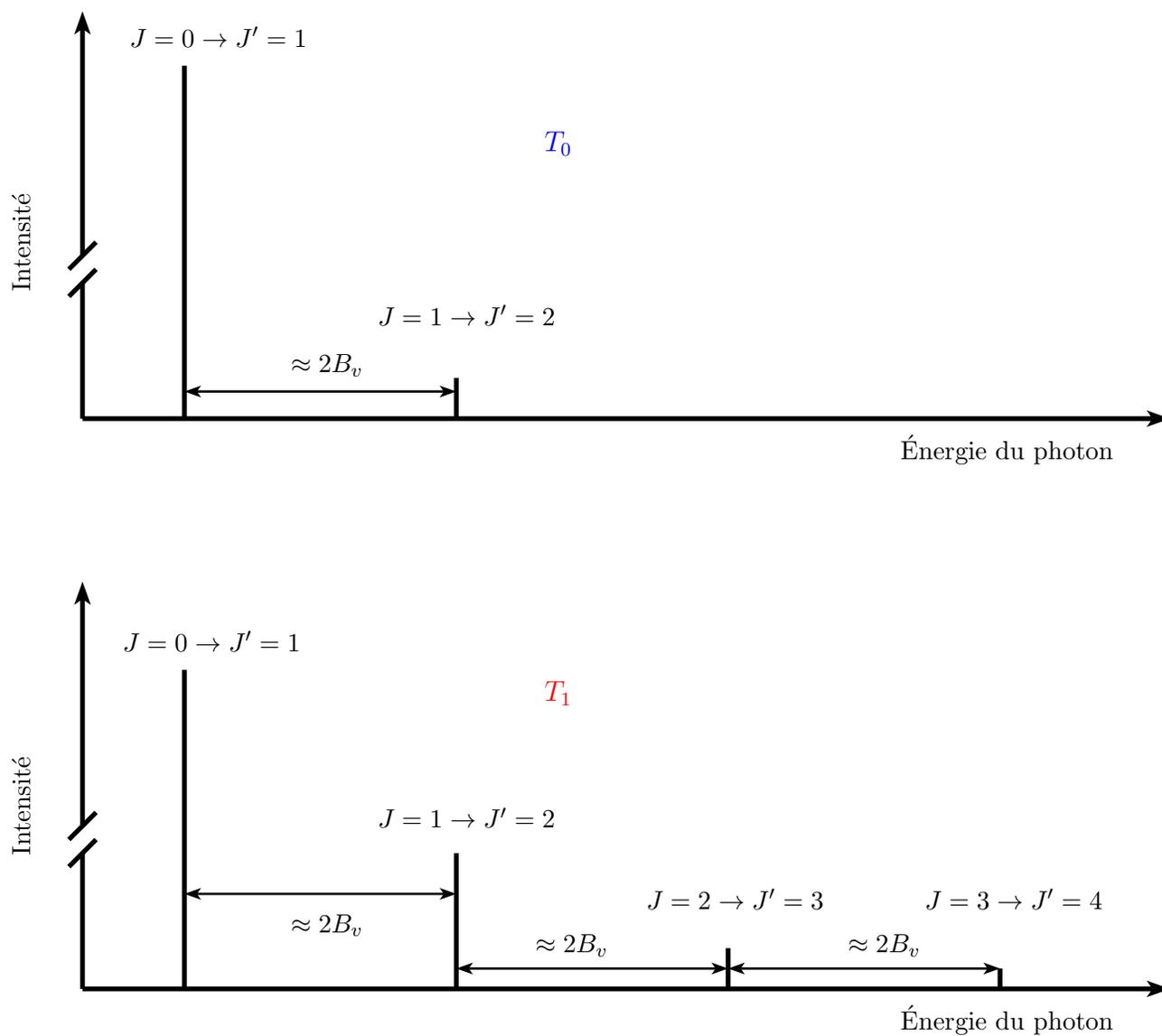
$$\begin{aligned}
h\nu(R(J'')) &= (T'_e - T''_e) \\
&+ \left[ \hbar\omega'_e(v' + \frac{1}{2}) - \hbar\omega''_e(v'' + \frac{1}{2}) \right] \\
&+ [B_{v'}(J'' + 1)(J'' + 2) - D_{v'}((J'' + 1)(J'' + 2))^2] \\
&- [B_{v''}J''(J'' + 1) - D_{v''}(J''(J'' + 1))^2]
\end{aligned} \tag{9.39}$$

En négligeant la distortion centrifuge, la structure rotationnelle entre les deux états vibroniques est donnée par :

$$h\nu(R(J'')) = h\nu_0 + (B_{v'} - B_{v''})J''^2 + (3B_{v'} - B_{v''})J'' + 2B_{v'} \tag{9.40}$$

Comme généralement  $R''_e \neq R'_e$ , les constantes rotationnelles  $B_{v''}$  et  $B_{v'}$  seront différentes et des têtes de bande, comme expliqué précédemment, pourront être observées. Quand  $B_{v''} > B_{v'}$  (respectivement  $B_{v''} < B_{v'}$ ), la tête de bande apparaîtra dans la branche R (respectivement P).

Pour résumer, la spectroscopie électronique permet d'obtenir la position en énergie des états électroniques excités ( $T'_e - T''_e$ ), la forme des courbes de potentiel dans les deux états électroniques à travers la structure vibrationnelle ( $\omega''_e, \omega'_e$  et les constantes d'anharmonicité) et peut permettre l'obtention de l'énergie de dissociation si les deux géométries sont suffisamment différentes, permettant alors d'observer l'apparition d'un continuum de dissociation. Si la structure rotationnelle des spectres électroniques est résolue, la géométrie de la molécule dans les deux états peut être déterminée ( $B''_e$  et  $B'_e$ ).

FIGURE 9.5 – Effet de température sur le spectre de rotation pure avec  $T_1 > T_0$ .

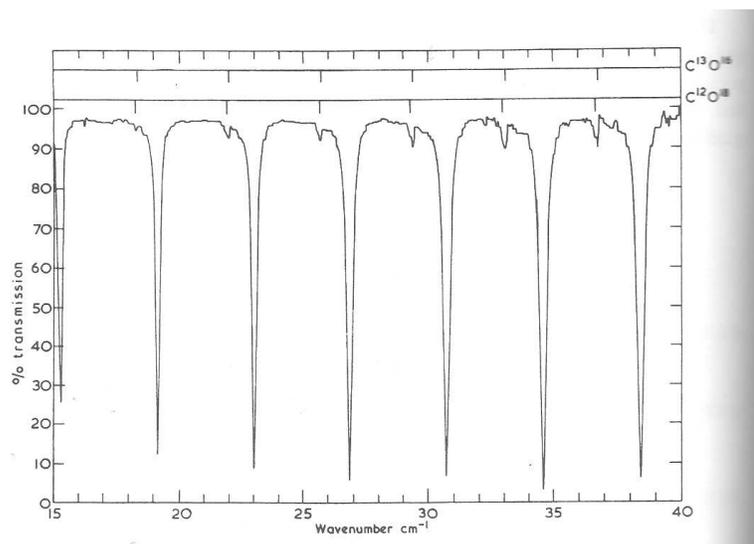


FIGURE 9.6 – Spectre d'absorption de rotation pure de CO dans l'état électronique fondamental.

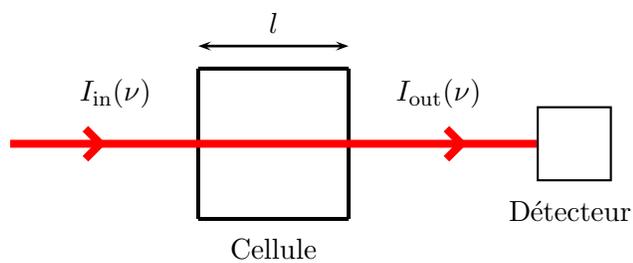


FIGURE 9.7 – Schéma simplifié d'une expérience en absorption.

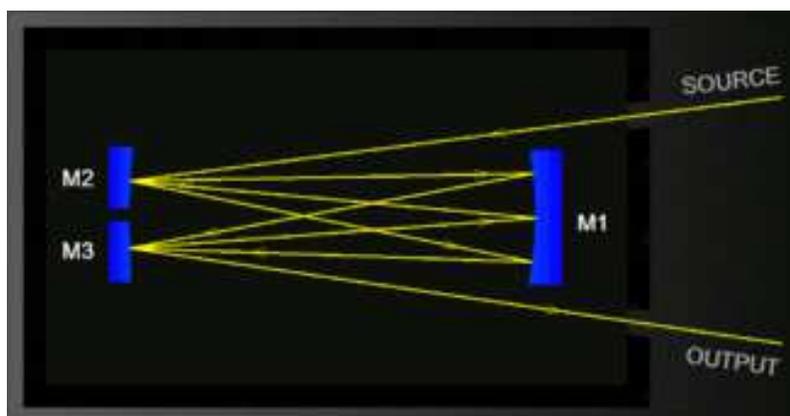


FIGURE 9.8 – Vue schématique d'une cellule de White.

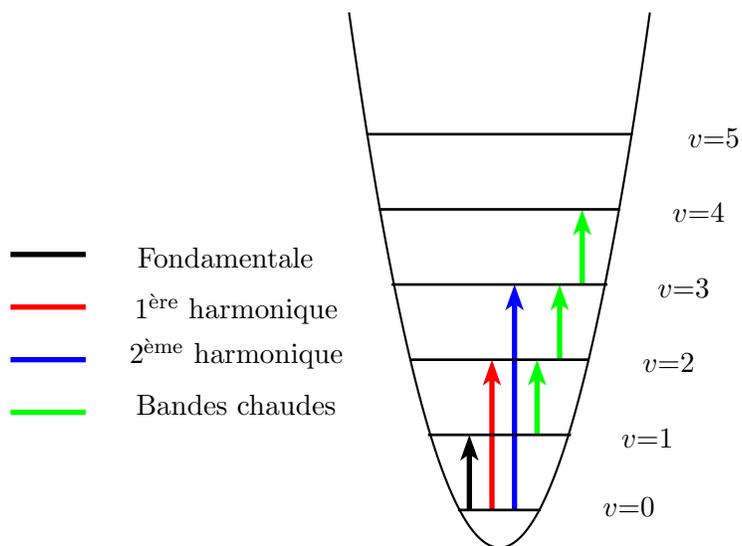


FIGURE 9.9 – Quelques conventions en spectroscopie vibrationnelle.

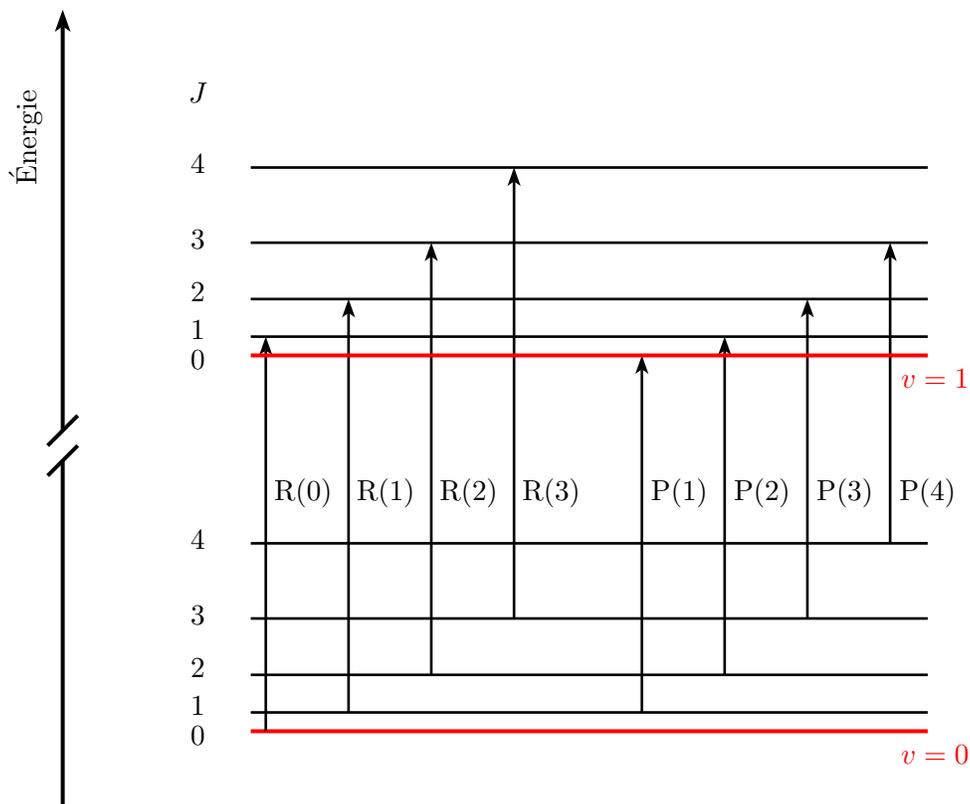


FIGURE 9.10 – Transitions rovibrationnelles pour une molécule diatomique.

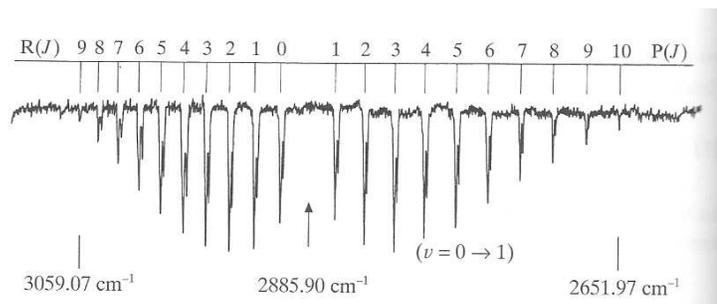


FIGURE 9.11 – Spectre d'absorption rovibrationnel de HCl dans l'état électronique fondamental.

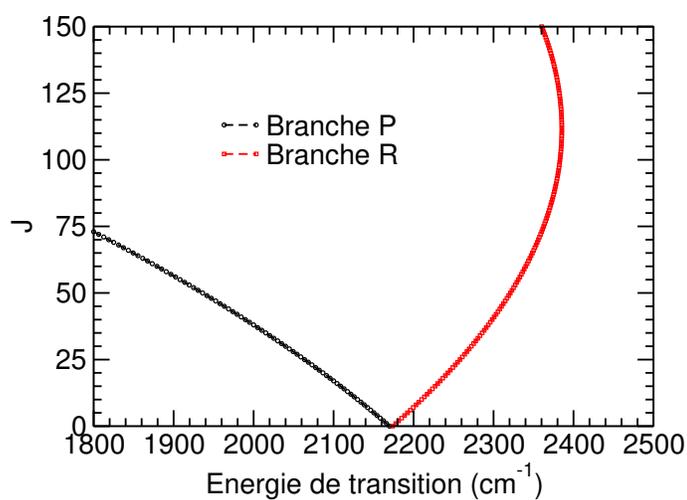


FIGURE 9.12 – Diagramme de Fortrat pour la transition fondamentale de la molécule CO.

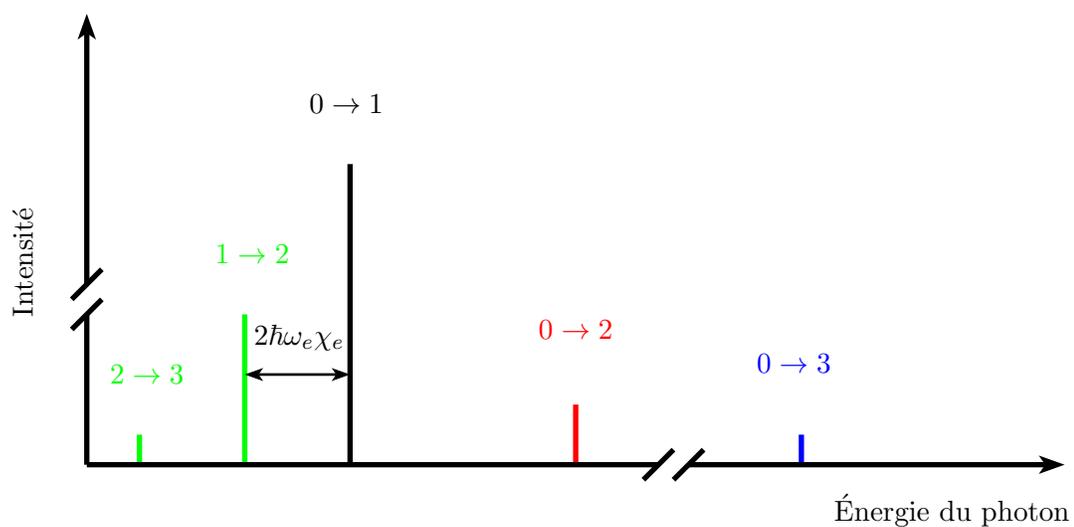


FIGURE 9.13 – Représentation schématique d'un spectre d'absorption de vibration pure, c'est-à-dire sans représenter la structure rotationnelle.

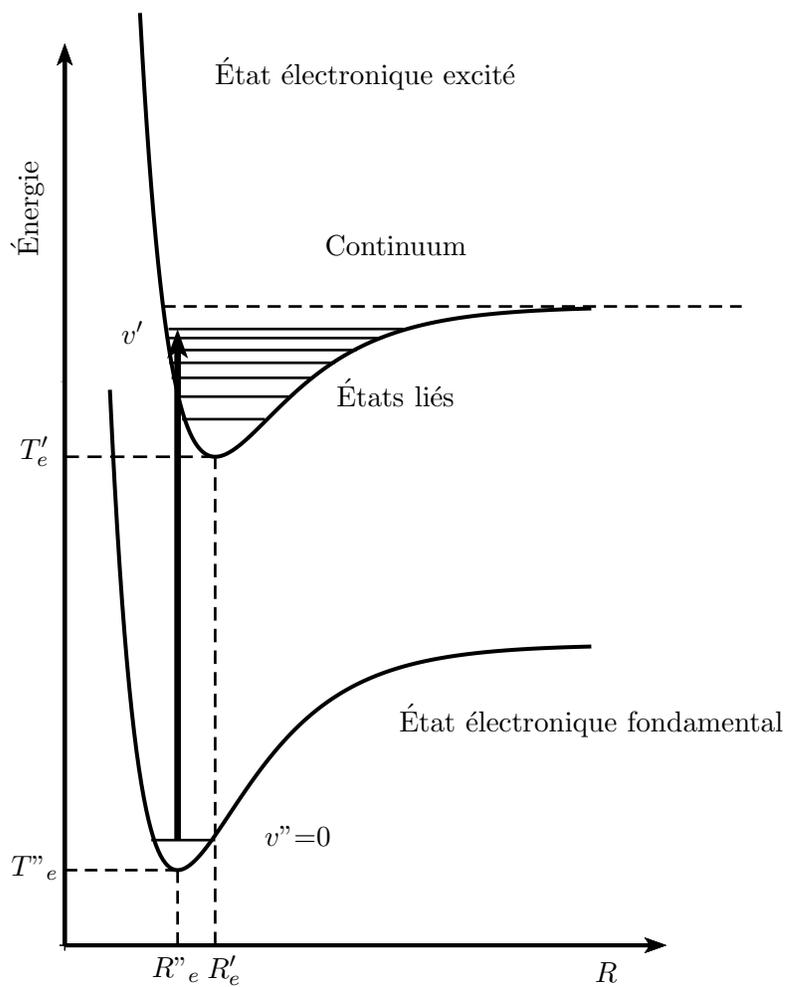


FIGURE 9.14 – Transition électronique entre deux états liés.

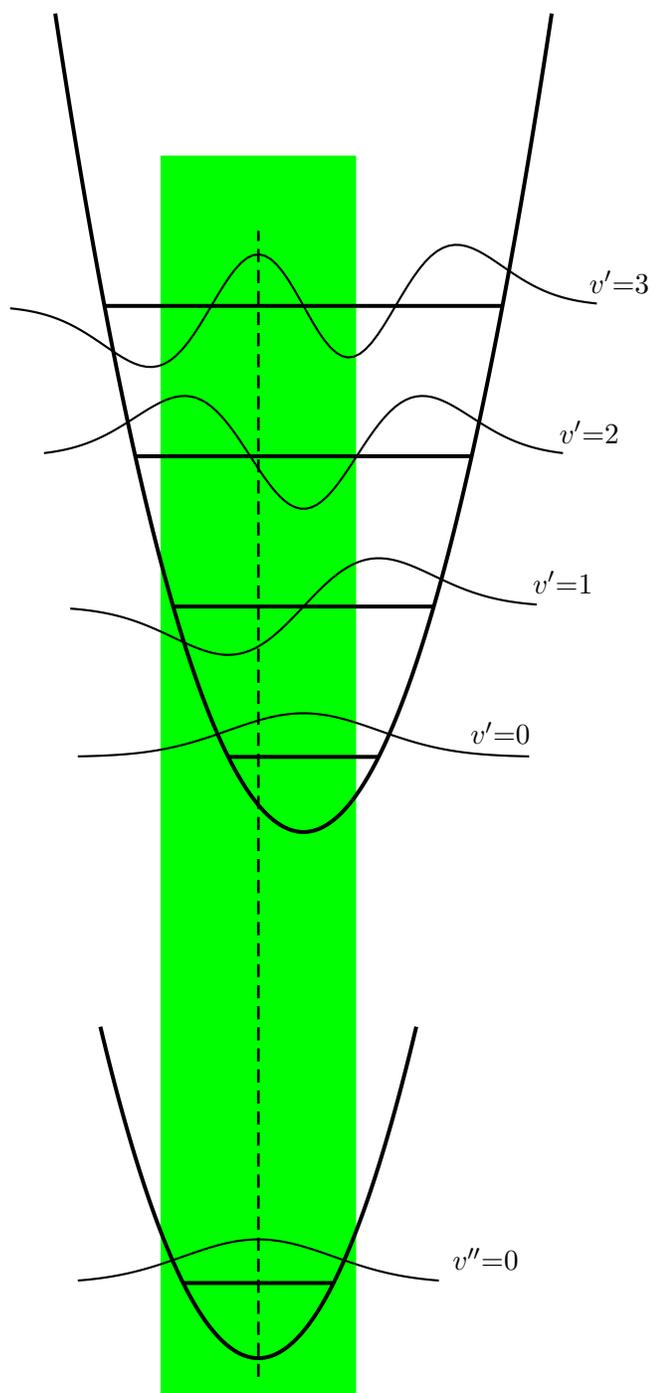
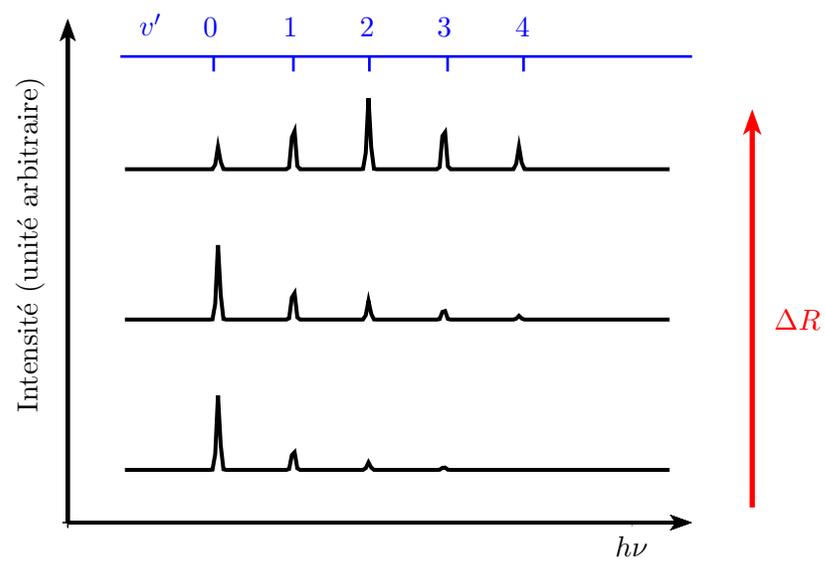


FIGURE 9.15 – Recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles.

FIGURE 9.16 – Envelopes Franck-Condon pour 3 valeurs de  $\Delta R$  dans le cas où  $v'' = 0$ .



# Chapitre 10

## Annexes

### 10.1 Annexe 1 : Démonstration de la règle L+S pair pour (nl)<sup>2</sup>

Pour un système à deux électrons équivalents, la fonction spin-orbitale totale peut toujours s'écrire comme un produit d'une fonction de spin par une fonction spatiale. Pour un déterminant de Slater avec deux électrons *up* ou deux électrons *down*, ce résultat est évident. Vérifions maintenant ce résultat dans le cas d'un d'un déterminant de Slater du type  $(m_1^+, m_2^-)$  pour lequel la fonction d'onde bi-électronique spin-orbitale associée  $\varphi(1, 2)$  s'écrit :

$$\begin{aligned}\varphi(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} R_{nl}(r_1) R_{nl}(r_2) (Y_{lm_1}(1) Y_{lm_2}(2) \alpha(1) \beta(2) - Y_{lm_1}(2) Y_{lm_2}(1) \alpha(2) \beta(1)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1) \beta(2) - \alpha(2) \beta(1)) R_{nl}(r_1) R_{nl}(r_2) f(\theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2)\end{aligned}\quad (10.1)$$

avec,

$$f(\theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2) = Y_{lm_1}(\theta_1, \varphi_1) Y_{lm_2}(\theta_2, \varphi_2) + Y_{lm_1}(\theta_2, \varphi_2) Y_{lm_2}(\theta_1, \varphi_1)\quad (10.2)$$

En notation de Dirac, nous en déduisons donc que l'état  $|S, M_S, L, M_L\rangle$  peut s'écrire comme le produit tensoriel de  $|S, M_S\rangle$  et de  $|L, M_L\rangle$ .

Analysons l'action de l'opérateur d'échange  $P_{12}$  sur l'état de spin  $|S, M_S\rangle$  qui s'écrit :

$$|S, M_S\rangle = \sum_{m_1} \langle 1/2, 1/2, m_1, M_S - m_1 | S, M_S\rangle |1/2, M_S - m_1\rangle \otimes |1/2, m_1\rangle\quad (10.3)$$

En utilisant les propriétés de symétrie des coefficients de Clebsch-Gordan (Eq. (1.60)), on en déduit :

$$\begin{aligned}P_{12} |S, M_S\rangle &= \sum_{m_1} \langle 1/2, 1/2, M_S - m_1, m_1 | S, M_S\rangle |1/2, M_S - m_1\rangle \otimes |1/2, m_1\rangle \\ &= (-1)^{1-S} \sum_{m_1} \langle 1/2, 1/2, m_1, M_S - m_1 | S, M_S\rangle |1/2, M_S - m_1\rangle \otimes |1/2, m_1\rangle \\ &= (-1)^{1-S} |S, M_S\rangle\end{aligned}\quad (10.4)$$

Analysons maintenant l'action de l'opérateur d'échange  $P_{12}$  sur l'état  $|L, M_L\rangle$  qui s'écrit :

$$|L, M_L\rangle = \sum_{m_1} \langle l, l, m_1, M_L - m_1 | L, M_L\rangle |l, M_L - m_1\rangle \otimes |l, m_1\rangle\quad (10.5)$$

On en déduit :

$$\begin{aligned}
 P_{12} |L, M_L\rangle &= \sum_{m_1} \langle l, l, M_L - m_1, m_1 | L, M_L\rangle |l, M_L - m_1\rangle \otimes |l, m_1\rangle \\
 &= (-1)^{2l-L} \sum_{m_1} \langle l, l, m_1, M_L - m_1 | L, M_L\rangle |l, M_L - m_1\rangle \otimes |l, m_1\rangle \\
 &= (-1)^L |L, M_L\rangle
 \end{aligned} \tag{10.6}$$

Ainsi, nous obtenons :

$$P_{12} |S, M_S, L, M_L\rangle = (-1)^{S+1+L} |S, M_S, L, M_L\rangle \tag{10.7}$$

Nous en déduisons ainsi que la somme  $L + S$  doit être paire pour une configuration électronique à deux électrons équivalents.

## 10.2 Annexe 2 : Terme diamagnétique dans le niveau $^1S_0$ de la configuration (1s)(ns) de l'hélium

### 10.2.1 n=1

Nous traitons ici le cas de la configuration électronique (1s)<sup>2</sup> de l'atome d'hélium. Un seul niveau d'énergie est associé à cette configuration électronique, à savoir  $^1S_0$ . Comme  $J=0$ , ce niveau n'est pas affecté par les interactions paramagnétiques, linéaires par rapport au champ magnétique statique  $\vec{B}_0 = B_0 \vec{u}_z$ . Nous avons vu dans le chapitre 7 que l'interaction diamagnétique est décrite par l'hamiltonien suivant :

$$H_{\text{dia}} = \sum_{i=1}^2 H_{\text{dia}}(i) \quad (10.8)$$

avec,

$$H_{\text{dia}}(i) = \frac{e^2 B_0^2}{8m} r_i^2 \sin^2 \theta_i \quad (10.9)$$

$H_{\text{dia}}$  va être traité dans le cadre de la théorie des perturbations stationnaires à l'ordre 1. L'énergie du niveau est donc modifiée de la valeur moyenne de la perturbation, notée  $\Delta E$ , donnée par :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \langle \Psi | H_{\text{dia}} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | H_{\text{dia}}(1) + H_{\text{dia}}(2) | \Psi \rangle \\ &= \frac{e^2 B_0^2}{8m} \langle \Psi | r_1^2 \sin^2 \theta_1 + r_2^2 \sin^2 \theta_2 | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (10.10)$$

Dans le chapitre 1, nous avons vu que la fonction d'onde normalisée s'écrit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \varphi_{100}(\vec{r}_1) \varphi_{100}(\vec{r}_2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (10.11)$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{e^2 B_0^2}{8m} \langle \Psi | r_1^2 \sin^2 \theta_1 + r_2^2 \sin^2 \theta_2 | \Psi \rangle \\ &= \frac{e^2 B_0^2}{8m} \langle \varphi(1)\varphi(2) | r_1^2 \sin^2 \theta_1 + r_2^2 \sin^2 \theta_2 | \varphi(1)\varphi(2) \rangle \\ &= \frac{e^2 B_0^2}{4m} \langle \varphi | r^2 \sin^2 \theta | \varphi \rangle \\ &= \frac{e^2 B_0^2}{4m} \frac{1}{4\pi} 2\pi \int_r R_{10}^2(r) r^2 r dr \int_{\theta} \sin^3 \theta d\theta \\ &= \frac{e^2 B_0^2}{8m} \frac{8}{3} \int_r R_{10}^2(r) r^2 r dr \\ &= \frac{e^2 B_0^2}{3m} \langle r^2 \rangle_{1s} \\ &= \frac{e^2 B_0^2}{3m} \times \frac{6 a_0^2}{5 Z^{*2}} \\ &= \frac{2e^2 B_0 a_0^2}{5m Z^{*2}} \times B_0 \end{aligned} \quad (10.12)$$

On peut écrire  $\Delta E$  sous la forme  $\Delta E = -\vec{M} \cdot \vec{B}_0$ . On en déduit que le moment magnétique  $\vec{M}$ , induit par la champ magnétique statique  $\vec{B}_0$ , s'écrit :

$$\vec{M} = -\frac{2e^2}{5mZ^{*2}} \vec{B}_0 \quad (10.13)$$

Comme la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  est définie comme  $\vec{M} = \chi_m \vec{B}_0$ , on en déduit l'expression de celle-ci dans le niveau fondamental de l'hélium :

$$\chi_m = -\frac{2e^2 a_0^2}{5mZ^{*2}} \quad (10.14)$$

Dans une approche variationnelle simple, proposée dans le chapitre 3, nous avons obtenu  $Z^* = \frac{27}{16}$ . En utilisant cette valeur, nous trouvons  $\chi_m = -1,108 \times 10^{-29}$  S.I..

### 10.2.2 $n > 1$

Considérons maintenant la configuration excitée (1s)(ns) de l'hélium. Deux niveaux sont associés à cette configuration, à savoir  $^1S_0$  et  $^3S_1$ . Nous allons effectuer le calcul de la susceptibilité magnétique dans le niveau  $^1S_0$  qui n'est pas affecté par l'interaction paramagnétique. Dans le chapitre 1, nous avons vu que la fonction d'onde normalisée du niveau  $^1S_0$  s'écrit :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{2} (A'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + B'(\vec{r}_1, \vec{r}_2)) (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \quad (10.15)$$

avec,

$$A'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_{100}(\vec{r}_1) \varphi_{n00}(\vec{r}_2) \quad (10.16)$$

et,

$$B'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi_{n00}(\vec{r}_1) \varphi_{100}(\vec{r}_2) \quad (10.17)$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{e^2 B_0^2}{8m} \langle \Psi | r_1^2 \sin^2 \theta_1 + r_2^2 \sin^2 \theta_2 | \Psi \rangle \\ &= \frac{e^2 B_0^2}{16m} \langle \varphi(1, 2) | r_1^2 \sin^2 \theta_1 + r_2^2 \sin^2 \theta_2 | \varphi(1, 2) \rangle \\ &= \frac{e^2 B_0^2}{8m} \langle \varphi(1, 2) | r_1^2 \sin^2 \theta_1 | \varphi(1, 2) \rangle \\ &= \frac{e^2 B_0^2}{8m} \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 (2\pi)^2 \frac{16}{3} \int_{r_1} \int_{r_2} [A(r_1, r_2) + B(r_1, r_2)]^2 r_1^3 dr_1 r_2 dr_2 \end{aligned} \quad (10.18)$$

avec  $A'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A(r_1, r_2)Y_{00}(1)Y_{00}(2)$  et  $B'(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = B(r_1, r_2)Y_{00}(1)Y_{00}(2)$ .

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{e^2 B_0^2}{48m} \int_{r_1} \int_{r_2} [A^2(r_1, r_2) + B^2(r_1, r_2) + 2A(r_1, r_2)B(r_1, r_2)] r_1^3 dr_1 r_2 dr_2 \\ &= \frac{e^2 B_0^2}{6m} (\langle r^2 \rangle_{1s} + \langle r^2 \rangle_{ns}) + 2 \int_{r_1} \int_{r_2} A(r_1, r_2)B(r_1, r_2)r_1^3 dr_1 r_2 dr_2 \end{aligned} \quad (10.19)$$

10.2. ANNEXE 2 : TERME DIAMAGNÉTIQUE DANS LE NIVEAU  $^1S_0$  DE LA CONFIGURATION (1S)(NS) DI

Notons  $I$  cette double intégrale :

$$\begin{aligned}
 I &= \int_{r_1} \int_{r_2} A(r_1, r_2) B(r_1, r_2) r_1^3 dr_1 r_2 dr_2 \\
 &= \int_{r_1} R_{10}(r_1) R_{n0}(r_1) r_1^3 dr_1 \times \int_{r_2} R_{10}(r_2) R_{n0}(r_2) r_2 dr_2 \\
 &= \int_{r_1} R_{10}(r_1) R_{n0}(r_1) r_1^3 dr_1 \times 0
 \end{aligned} \tag{10.20}$$

On en déduit alors :

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \frac{e^2 B_0^2}{6m} (\langle r^2 \rangle_{1s} + \langle r^2 \rangle_{ns}) \\
 &= \frac{2e^2 B_0^2}{5mZ^{*2}} \left( \frac{1}{2} + \frac{n^2(5n^2 + 1)}{12} \right)
 \end{aligned} \tag{10.21}$$

En considérant une charge  $Z=2$  pour l'électron 1s et  $Z=1$  pour l'électron ns, on en déduit alors :

$$\begin{aligned}
 \chi_m(1s, ns) &= \chi_m(1s^2) \times \left( \frac{Z^{*2}}{8} + \frac{Z^{*2} n^2 (5n^2 + 1)}{12} \right) \\
 &= \chi_m(1s^2) \times \left( \frac{729}{2048} + \frac{729 n^2 (5n^2 + 1)}{3072} \right)
 \end{aligned} \tag{10.22}$$

Dans ce modèle, pour le niveau métastable  $^1S_0$  associé à (1s)(2s), la susceptibilité magnétique est multipliée par un facteur 20 par rapport à la configuration électronique fondamentale.

### 10.3 Annexe 3 : Calcul du facteur de Landé pour un niveau atomique $J=0$

En couplage LS, nous pouvons obtenir  $J=0$  uniquement quand  $L=S$  car  $|L-S| \leq J \leq L+S$ . Les états quantiques à considérer sont donc  $|S, L, J, M\rangle = |L, L, 0, 0\rangle$ . Le facteur de Landé est donné par :

$$g = \langle L, L, 0, 0 | L_z + g_e S_z | L, L, 0, 0 \rangle \quad (10.23)$$

Dans le cas général, on a :

$$|S, L, J, M\rangle = \sum_{M_L} \langle S, M - M_L, L, M_L | S, L, J, M \rangle |S, M - M_L, L, M_L\rangle \quad (10.24)$$

car  $M = M_L + M_S$ .

Dans notre cas particulier, cette relation devient :

$$|L, L, 0, 0\rangle = \sum_{M_L} \langle L, -M_L, L, M_L | L, L, 0, 0 \rangle |L, -M_L, L, M_L\rangle \quad (10.25)$$

Afin de calculer le facteur de Landé, appliquons l'opérateur  $L_z + g_e S_z$  sur l'état couplé  $|LL00\rangle$  exprimé dans la base non couplée (relation précédente). Nous obtenons :

$$\begin{aligned} (L_z + g_e S_z) |L, L, 0, 0\rangle &= L_z \left( \sum_{M_L} \langle L, -M_L, L, M_L | L, L, 0, 0 \rangle |L, -M_L, L, M_L\rangle \right) \\ &+ g_e S_z \left( \sum_{M_L} \langle L, -M_L, L, M_L | L, L, 0, 0 \rangle |L, -M_L, L, M_L\rangle \right) \\ &= (1 - g_e) \sum_{M_L} M_L \langle L, -M_L, L, M_L | L, L, 0, 0 \rangle |L, -M_L, L, M_L\rangle \\ &= (1 - g_e) \sum_{M_L > 0} M_L (\langle L, -M_L, L, M_L | L, L, 0, 0 \rangle |L, -M_L, L, M_L\rangle \\ &- \langle L, M_L, L, -M_L | L, L, 0, 0 \rangle |L, M_L, L, -M_L\rangle) \\ &= |0\rangle \end{aligned} \quad (10.26)$$

car  $\langle L, -M_L, L, M_L | L, L, 0, 0 \rangle = \langle L, M_L, L, -M_L | L, L, 0, 0 \rangle$ . Ce résultat découle d'une des propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan (voir Chapitre 1) :

$$\langle j_1, -m_1, j_2, -m_2 | j_1, j_2, J, M \rangle = (-1)^{j_1 + j_2 - J} \langle j_1, m_1, j_2, m_2 | j_1, j_2, J, M \rangle \quad (10.27)$$

On en déduit alors que  $g = \langle L, L, 0, 0 | L_z + g_e S_z | L, L, 0, 0 \rangle = \langle L, L, 0, 0 | 0 \rangle = 0$ .

## 10.4 Annexe 4 : Résonance magnétique pour un système à 2 niveaux

### 10.4.1 Équation de Schrodinger dépendante du temps

Pour un système à 2 niveaux, nous allons traiter exactement l'interaction d'un atome avec un champ magnétique dépendant du temps. Considérons un niveau atomique  $J = \frac{1}{2}$ . Nous noterons  $|a\rangle = |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  et  $|b\rangle = |\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ . Cette situation physique peut correspondre à la configuration fondamentale d'un alcalin qui est caractérisé par le niveau  ${}^2S_{\frac{1}{2}}$ . Les états quantiques sont donc  $|S, L, J, M\rangle = |\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$  et  $|\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ . Dans cet espace de Hilbert à 2 dimensions, la fonction d'onde du système s'écrit :

$$|\Psi(t)\rangle = c_a(t) |a\rangle + c_b(t) |b\rangle \quad (10.28)$$

L'évolution temporelle de cette fonction d'onde est gouvernée par l'équation de Schrodinger dépendante du temps :

$$H |\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle \quad (10.29)$$

Ce système est supposé être soumis à l'action d'un champ magnétique  $\vec{B}(t) = B_0 \vec{u}_z + B_1 \cos \omega t \vec{u}_x + B_1 \sin \omega t \vec{u}_y$ , somme d'un champ statique et d'un champ tournant dans le plan perpendiculaire au champ statique. L'hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$\begin{aligned} H &= g\mu_B (B_0 J_z + B_1 \cos \omega t J_x + B_1 \sin \omega t J_y) \\ &= \hbar\omega_0 J_z + \hbar\omega_1 \left( \frac{J_+ + J_-}{2} \right) \cos \omega t + \hbar\omega_1 \left( \frac{J_+ - J_-}{2i} \right) \sin \omega t \\ &= \hbar\omega_0 J_z + \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{-i\omega t} J_+ + \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{i\omega t} J_- \end{aligned} \quad (10.30)$$

avec  $g$  le facteur de Landé du niveau considéré,  $\hbar\omega_0 = g\mu_B B_0$  et  $\hbar\omega_1 = g\mu_B B_1$ . Notons que  $\hbar\omega_0$  correspond à la différence d'énergie entre les 2 états quantiques  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ . La pulsation  $\omega_0$  se situe dans le domaine des radio-fréquences. Dans le niveau  ${}^2S_{\frac{1}{2}}$  de la configuration d'un alcalin, on trouve  $g=2$ . Ainsi dans le cas d'un champ magnétique statique appliqué égal à 1 T, on obtient  $\hbar\omega_0 = 2 \times 0,467 \times 1 = 0,934 \text{ cm}^{-1}$ .

À partir de l'expression de cet hamiltonien d'interaction et en projetant la relation (10.29) sur les deux états quantiques  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ , nous obtenons un système de deux équations différentielles du premier ordre couplées :

$$\begin{cases} i \dot{c}_a = -\frac{\omega_0}{2} c_a + \frac{\omega_1}{2} e^{i\omega t} c_b \\ i \dot{c}_b = \frac{\omega_1}{2} e^{-i\omega t} c_a + \frac{\omega_0}{2} c_b \end{cases}$$

Effectuons le changement de variable  $b_b(t) = c_b(t) e^{i\omega t/2}$  et  $b_a(t) = c_a(t) e^{-i\omega t/2}$ . On en déduit alors :

$$\begin{cases} i \dot{b}_a = \left( \frac{\omega - \omega_0}{2} \right) b_a + \frac{\omega_1}{2} b_b \\ i \dot{b}_b = \frac{\omega_1}{2} b_a + \left( \frac{\omega_0 - \omega}{2} \right) b_b \end{cases}$$

Les variables  $b_a(t)$  et  $b_b(t)$  sont alors solutions de l'équation différentielle du second ordre :

$$\ddot{b}_{a/b} + \frac{\Omega^2}{4} b_{a/b} = 0 \quad (10.31)$$

avec  $\Omega \left[ = \sqrt{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \right]$  la fréquence de Rabi du système.

Considérons le système à  $t=0$  dans l'état  $|a\rangle$ . On a ainsi  $b_a(t=0) = c_a(t=0) = 1$  et  $b_b(t=0) = c_b(t=0) = 0$ . On en déduit  $b_b(t) = -i \frac{\omega_1}{\Omega} \sin(\frac{\Omega t}{2})$ . Ainsi la probabilité  $P_b(t)$  de se trouver dans l'état quantique  $|b\rangle$  est donnée par :

$$\begin{aligned} P_b(t) &= |c_b(t)|^2 \\ &= |b_b(t)|^2 \\ &= \left(\frac{\omega_1}{\Omega}\right)^2 \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \\ &= \frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \omega_1^2} \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) \end{aligned} \quad (10.32)$$

À la résonance ( $\omega = \omega_0$ ), la population oscille entre 0 et 1 avec une période  $T = \frac{2}{\omega_1}$ .

Quand on s'éloigne progressivement de la résonance, la période d'oscillation diminue et le maximum de la probabilité  $P_b(t)$  diminue. Il est de plus en plus difficile de peupler l'état  $|b\rangle$ .

Loin de la résonance ( $|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$ ), on obtient :

$$P_b(t) \approx \underbrace{\frac{\omega_1^2}{(\omega - \omega_0)^2}}_{\ll 1} \sin^2\left(\frac{(\omega - \omega_0)t}{2}\right) \quad (10.33)$$

ce qui devient en accord avec le traitement perturbatif exposé dans le chapitre 7.

### 10.4.2 Matrice densité

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_i c_i(t) |i\rangle \quad (10.34)$$

Définissons l'opérateur de matrice densité associé à cet état quantique :

$$\begin{aligned} \rho(t) &= |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| \\ &= \sum_i \sum_j c_i(t) c_j^*(t) |i\rangle\langle j| \end{aligned} \quad (10.35)$$

Les éléments diagonaux de la matrice associée à l'opérateur  $\rho(t)$  sont  $\rho_{ii}(t) = \langle i | \rho(t) | i \rangle = c_i(t) c_i^*(t) = |c_i(t)|^2$ . Ils correspondent à la population du système physique dans l'état  $|i\rangle$ . Les éléments de matrice hors-diagonaux  $\rho_{ij}(t) = \langle i | \rho(t) | j \rangle = c_i(t) c_j^*(t)$ . Ces termes sont appelés termes de cohérence (sensible au déphasage entre  $c_i(t)$  et  $c_j^*(t)$ ).

L'opérateur de la matrice densité satisfait aux propriétés suivantes :

- $\rho$  est un opérateur hermitique ( $\rho_{ji}(t) = \rho_{ij}^*(t)$ )

- $\text{Tr}(\rho)=1$  (conservation de la norme de  $|\Psi(t)\rangle$ )
- $\rho^2=\rho$
- $\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A)$

En utilisant l'équation de Schrodinger dépendante du temps, l'évolution temporelle de la matrice densité est gouvernée par l'équation de Liouville-Von Neumann :

$$i\hbar \frac{d\rho}{dt} = [H, \rho] \quad (10.36)$$

Plaçons nous maintenant dans le cas particulier de notre atome à deux niveaux  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  tel que  $|\Psi(t)\rangle = c_a(t) |a\rangle + c_b(t) |b\rangle$ . L'opérateur de la matrice densité associée à cet état quantique :

$$\begin{aligned} \rho(t) &= |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| \\ &= |c_b(t)|^2 |b\rangle\langle b| + |c_a(t)|^2 |a\rangle\langle a| \\ &\quad + c_b(t)c_a^*(t) |b\rangle\langle a| + c_a(t)c_b^*(t) |a\rangle\langle b| \end{aligned} \quad (10.37)$$

En appliquant  $\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A)$ , notons que :

$$\begin{aligned} \langle J_x \rangle &= \frac{1}{2} (\rho_{ab} + \rho_{ba}) \\ \langle J_y \rangle &= \frac{1}{2i} (\rho_{ab} - \rho_{ba}) \\ \langle J_z \rangle &= \frac{1}{2} (\rho_{bb} - \rho_{aa}) \end{aligned} \quad (10.38)$$

L'hamiltonien du système peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} H(t) &= \frac{\hbar\omega_0}{2} [-|a\rangle\langle a| + |b\rangle\langle b|] \\ &\quad + \frac{\hbar\omega_1}{2} [e^{i\omega t} |a\rangle\langle b| + e^{-i\omega t} |b\rangle\langle a|] \end{aligned} \quad (10.39)$$

Nous en déduisons le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} i\hbar \dot{\rho}_{aa} = \frac{\hbar\omega_1}{2} [e^{i\omega t} \rho_{ba} - e^{-i\omega t} \rho_{ab}] \\ i\hbar \dot{\rho}_{bb} = \frac{\hbar\omega_1}{2} [e^{-i\omega t} \rho_{ab} - e^{i\omega t} \rho_{ba}] \\ i\hbar \dot{\rho}_{ab} = \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{i\omega t} [\rho_{bb} - \rho_{aa}] - \hbar\omega_0 \rho_{ab} \\ i\hbar \dot{\rho}_{ba} = \frac{\hbar\omega_1}{2} e^{-i\omega t} [\rho_{aa} - \rho_{bb}] + \hbar\omega_0 \rho_{ba} \end{cases}$$

Effectuons le changement de variables  $b_b(t) = c_b(t) e^{i\omega t/2}$  et  $b_a(t) = c_a(t) e^{-i\omega t/2}$ . On en déduit  $\tilde{\rho}_{aa}(t) = |b_a(t)|^2 = \rho_{aa}(t)$  et  $\tilde{\rho}_{bb}(t) = |b_b(t)|^2 = \rho_{bb}(t)$ . Par contre  $\tilde{\rho}_{ab}(t) = b_a(t)b_b^*(t) = e^{-i\omega t} \rho_{ab}(t)$  et  $\tilde{\rho}_{ba}(t) = b_b(t)b_a^*(t) = e^{i\omega t} \rho_{ba}(t)$ . On en déduit le nouveau système d'équations :

$$\begin{cases} 2i \dot{\tilde{\rho}}_{aa} = \omega_1 [\tilde{\rho}_{ba} - \tilde{\rho}_{ab}] \\ 2i \dot{\tilde{\rho}}_{bb} = \omega_1 [\tilde{\rho}_{ab} - \tilde{\rho}_{ba}] \\ 2i \dot{\tilde{\rho}}_{ab} = \omega_1 [\tilde{\rho}_{bb} - \tilde{\rho}_{aa}] + 2(\omega - \omega_0) \tilde{\rho}_{ab} \\ 2i \dot{\tilde{\rho}}_{ba} = \omega_1 [\tilde{\rho}_{aa} - \tilde{\rho}_{bb}] - 2(\omega - \omega_0) \tilde{\rho}_{ba} \end{cases}$$

Considérons  $u(t)$  la partie réelle de  $\tilde{\rho}_{ab}(t)$ , on a donc  $u(t) = \frac{\tilde{\rho}_{ab}(t) + \tilde{\rho}_{ba}(t)}{2}$ .

Considérons  $v(t)$  la partie imaginaire de  $\tilde{\rho}_{ab}(t)$ , on a donc  $v(t) = \frac{\tilde{\rho}_{ab}(t) - \tilde{\rho}_{ba}(t)}{2i}$ .

Considérons  $w(t)$  la différence de population entre les états quantiques  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$ , on a donc  $w(t) = \frac{\tilde{\rho}_{bb}(t) - \tilde{\rho}_{aa}(t)}{2}$ .

On en déduit :

$$\begin{cases} \dot{u} = (\omega - \omega_0) v \\ \dot{v} = -\omega_1 w - (\omega - \omega_0) u \\ \dot{w} = \omega_1 v \end{cases}$$

Nous allons définir le vecteur de Bloch, noté  $\vec{M}$ , dont les composantes sont  $u(t)$ ,  $v(t)$  et  $w(t)$ . L'évolution temporelle de ce vecteur est gouvernée par :

$$\dot{\vec{M}}(t) = \vec{\Omega} \wedge \vec{M}(t) \quad (10.40)$$

avec  $\vec{\Omega}$  le vecteur de rotation, de norme  $\Omega = \sqrt{\omega_1^2 + (\omega - \omega_0)^2}$  qui correspond à la fréquence de Rabi, donné par :

$$\vec{\Omega} = \begin{pmatrix} \omega_1 \\ 0 \\ \omega_0 - \omega \end{pmatrix} \quad (10.41)$$

La norme du vecteur de Bloch est conservée au cours du temps, l'extrémité du vecteur de Bloch évolue sur une sphère de rayon  $1/2$  dans un plan perpendiculaire à  $\vec{\Omega}$ .

Considérons le cas particulier d'une excitation résonnante ( $\omega = \omega_0$ ). Le vecteur rotation est alors porté par l'axe  $x$  et le vecteur de Bloch va tourner dans le plan  $(yz)$  à la pulsation  $\omega_1$ .

Si l'atome se trouve initialement dans l'état fondamental  $|a\rangle$ , on a alors  $u(t=0) = 0$ ,  $v(t=0) = 0$  et  $w(t=0) = -\frac{1}{2}$  et on obtient  $u(t) = 0$ ,  $\forall t$ ,  $v(t) = \frac{1}{2} \sin(\omega_1 t)$  et  $w(t) = -\frac{1}{2} \cos(\omega_1 t)$ .

Appliquons un pulse radio-fréquence d'une durée  $t_1 = \frac{\pi}{2\omega_1}$  (on parle de pulse  $\frac{\pi}{2}$ ), on obtient  $w(t=t_1) = 0$  et  $v(t=t_1) = \frac{1}{2}$ . L'état quantique ainsi préparé est :

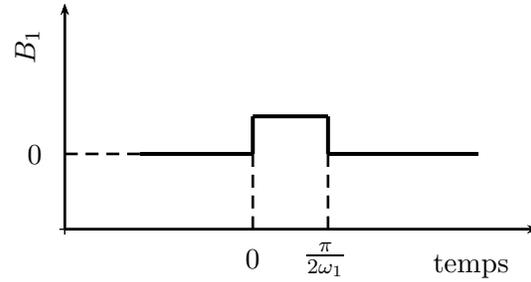
$$|\Psi(t=t_1)\rangle = e^{i\omega_0 t_1} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} |a\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\frac{\pi}{2}} |b\rangle \right) \quad (10.42)$$

Après ce pulse, le champ radio-fréquence est coupé, il y a donc précession libre du vecteur de Bloch dans le plan  $(xy)$  à la vitesse angulaire  $\omega_0$ . La différence de population  $w(t)$  reste égale à 0 (pas de modification de la différence de population). Au bout d'un temps  $t_2$  tel que  $t_2 - t_1 = \frac{\pi}{2\omega_0}$ , le vecteur de Bloch est porté maintenant le long de l'axe  $(Ox)$ . On obtient ainsi  $u(t=t_1+t_2) = \frac{1}{2}$  et  $v(t=t_1+t_2) = 0$ . L'état quantique ainsi préparé s'écrit :

$$|\Psi(t=t_1+t_2)\rangle = e^{i\omega_0(t_1+t_2)} \left( \frac{1}{\sqrt{2}} |a\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |b\rangle \right) \quad (10.43)$$

Lors de la précession libre, seul le déphasage entre les coefficients  $c_a(t)$  et  $c_b(t)$  est modifié au cours du temps.

Si le pulse est d'une durée  $\Delta t = 2t_1 = \frac{\pi}{\omega_1}$  (on parle de pulse  $\pi$ ), l'état quantique ainsi préparé est  $|\Psi\rangle = |b\rangle$  et on obtient une inversion totale de population.

FIGURE 10.1 – Évolution temporelle de  $B_1$  pour un pulse  $\frac{\pi}{2}$ .

L'intérêt fondamental du formalisme de la matrice densité réside dans le traitement des phénomènes de relaxation de nature radiative (émission spontanée) et collisionnelle. Les temps de relaxation des populations ( $\tilde{\rho}_{bb}$ ) et des cohérences ( $\tilde{\rho}_{ab}$  et  $\tilde{\rho}_{ba}$ ) sont généralement différents. On note  $T_1$  le temps de relaxation des populations et  $T_2$  le temps de relaxation des cohérences.

$$\dot{\tilde{\rho}}_{bb} = -\frac{\tilde{\rho}_{bb}}{T_1} \quad (10.44)$$

Comme  $\tilde{\rho}_{aa}(t) + \tilde{\rho}_{bb}(t) = 1$ , on obtient également :

$$\dot{\tilde{\rho}}_{aa} = \frac{\tilde{\rho}_{bb}}{T_1} \quad (10.45)$$

On en déduit :

$$\dot{w} = -\frac{w}{T_1} - \frac{1}{2T_1} \quad (10.46)$$

Comme  $\dot{\tilde{\rho}}_{ab} = -\frac{\tilde{\rho}_{ab}}{T_2}$  et  $\dot{\tilde{\rho}}_{ba} = -\frac{\tilde{\rho}_{ba}}{T_2}$ , on en déduit :

$$\dot{u} = -\frac{u}{T_2} \quad (10.47)$$

et,

$$\dot{v} = -\frac{v}{T_2} \quad (10.48)$$

Dans un processus de relaxation purement radiatif (très faible pression), on peut montrer que  $T_2 = 2T_1$ . Quand les processus de relaxation collisionnelle sont très efficaces,  $T_2$  devient généralement plus court que  $T_1$ .

En introduisant les termes de relaxation, on trouve :

$$\begin{cases} \dot{u} = -\frac{u}{T_2} + (\omega - \omega_0) v \\ \dot{v} = -\frac{v}{T_2} - \omega_1 w - (\omega - \omega_0) u \\ \dot{w} = \omega_1 v - \frac{w}{T_1} - \frac{1}{2T_1} \end{cases}$$

Analysons la dynamique de relaxation à la résonance ( $\omega = \omega_0$ ) pour un système isolé (pas de collision donc  $T_2 = 2T_1$ ) en posant  $\Gamma_1 = \frac{1}{T_1}$  et  $\Gamma_2 = \frac{1}{T_2} = \frac{\Gamma_1}{2}$ . On obtient :

$$\begin{cases} \dot{u} = -\frac{\Gamma_1}{2} u \\ \dot{v} = -\frac{\Gamma_1}{2} v - \omega_1 w \\ \dot{w} = \omega_1 v - \Gamma_1 w - \frac{\Gamma_1}{2} \end{cases}$$

Reprenons les mêmes conditions initiales, à savoir  $|\Psi(t=0) = |a\rangle$ . On trouve alors  $u(t) = 0, \forall t$ . Nous avons donc à résoudre le système de deux équations différentielles couplées du premier ordre.

La solution stationnaire est  $w_s(t) = -\frac{\Gamma_1^2}{2(\Gamma_1^2 + 2\omega_1^2)}$  et  $v_s(t) = \frac{\omega_1 \Gamma_1}{\Gamma_1^2 + 2\omega_1^2}$ .

La solution transitoire pour  $w(t)$  est donnée par :

$$w_t(t) = A' e^{\lambda_- t} + B' e^{\lambda_+ t} \quad (10.49)$$

avec  $\lambda_+$  et  $\lambda_-$  solutions de l'équation du second degré en  $\lambda$  :

$$\lambda^2 + \frac{3\Gamma_1}{2}\lambda + \left(\frac{\Gamma_1}{2} + \omega_1^2\right) = 0 \quad (10.50)$$

On trouve :

$$\lambda_{\pm} = -\frac{3\Gamma_1}{4} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{\Gamma_1}{2}\right)^2 - 4\omega_1^2} \quad (10.51)$$

Considérons le cas d'un couplage radiatif tel que  $\Gamma_1 < 4\omega_1$ . Posons  $\epsilon = \left(\frac{\Gamma_1}{4\omega_1}\right)^2$  ( $0 \leq \epsilon < 1$ ). On trouve alors :

$$\lambda_{\pm} = -\frac{3\Gamma_1}{4} \pm i\omega_1 \sqrt{1 - \epsilon} \quad (10.52)$$

La solution transitoire s'écrit alors :

$$w_t(t) = e^{-\frac{3\Gamma_1}{4}t} (A \cos \Omega_r t + B \sin \Omega_r t) \quad (10.53)$$

avec,

$$\begin{aligned} \Omega_r &= \omega_1 \sqrt{1 - \frac{\Gamma_1^2}{16\omega_1^2}} \\ &= \omega_1 \sqrt{1 - \epsilon} \end{aligned} \quad (10.54)$$

Les constantes  $A$  et  $B$  sont déterminées à partir des conditions initiales de  $w(t=0) = -\frac{1}{2}$  et  $\dot{w}(t=0) = 0$ . On trouve :

$$\begin{aligned} w(t) &= e^{-\frac{3\Gamma_1}{4}t} \left( -\frac{\omega_1^2}{\Gamma_1^2 + 2\omega_1^2} \cos \Omega_r t - \frac{3\Gamma_1 \omega_1^2}{4(\Gamma_1^2 + 2\omega_1^2)\Omega_r} \sin \Omega_r t \right) - \frac{\Gamma_1^2}{2\Gamma_1^2 + 4\omega_1^2} \\ &= \frac{1}{2(1 + 8\epsilon)} \left[ e^{-\frac{3\Gamma_1}{4}t} \left( -\cos \Omega_r t - 3\sqrt{\frac{\epsilon}{1 - \epsilon}} \sin \Omega_r t \right) - 8\epsilon \right] \end{aligned} \quad (10.55)$$

Notons que l'introduction de la relaxation radiative induit une modification de la fréquence d'oscillation d'un facteur  $\sqrt{1 - \epsilon}$ . Comme l'émission spontanée sera proportionnelle à la population dans l'état quantique  $|b\rangle$  ( $= w(t) + \frac{1}{2}$ ), il est possible de déterminer  $\Gamma_1$  en suivant le signal de fluorescence (émission spontanée) en fonction du temps.

## 10.5 Annexe 5 : Au-delà de l'approximation dipolaire électrique

Dans le chapitre 7, nous avons traité l'interaction d'un atome avec un champ électromagnétique en considérant l'approximation dipolaire électrique, ce qui revient à écrire :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \approx \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (10.56)$$

Nous allons maintenant effectuer un développement limité à l'ordre supérieur. En jauge de Coulomb, le potentiel vecteur s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{A} &= -\frac{\vec{E}_0}{\omega} \sin(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \\ &\approx -\frac{\vec{E}_0}{\omega} \sin(\omega t) + \frac{\vec{E}_0}{\omega} (\vec{k} \cdot \vec{r}) \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (10.57)$$

Nous allons tout d'abord analyser comment se transforme le terme d'interaction  $\frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p}$  qui apparaît dans l'hamiltonien d'interaction entre l'atome et l'onde électromagnétique.

$$\frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} = -\frac{e}{m\omega} \sin(\omega t) \vec{E}_0 \cdot \vec{p} + \frac{e}{m\omega} (\vec{E}_0 \cdot \vec{p}) (\vec{k} \cdot \vec{r}) \cos(\omega t) \quad (10.58)$$

Le premier terme de cette dernière équation correspond à l'approximation dipolaire électrique qui a déjà été traité. Nous nous focalisons donc sur le second terme.

$$\begin{aligned} (\vec{E}_0 \cdot \vec{p}) (\vec{k} \cdot \vec{r}) &= -\frac{1}{2} [(\vec{E}_0 \cdot \vec{r}) (\vec{k} \cdot \vec{p}) - (\vec{E}_0 \cdot \vec{p}) (\vec{k} \cdot \vec{r}) - (\vec{E}_0 \cdot \vec{p}) (\vec{k} \cdot \vec{r}) - (\vec{E}_0 \cdot \vec{r}) (\vec{k} \cdot \vec{p})] \\ &= -\frac{1}{2} (\vec{E}_0 \wedge \vec{k}) \cdot (\vec{r} \wedge \vec{p}) + \frac{1}{2} [(\vec{E}_0 \cdot \vec{p}) (\vec{k} \cdot \vec{r}) + (\vec{E}_0 \cdot \vec{r}) (\vec{k} \cdot \vec{p})] \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} \vec{B}_0 \cdot \vec{l} + \frac{1}{2} [(\vec{E}_0 \cdot \vec{p}) (\vec{k} \cdot \vec{r}) + (\vec{E}_0 \cdot \vec{r}) (\vec{k} \cdot \vec{p})] \end{aligned} \quad (10.59)$$

Dans cette dernière relation, nous avons utilisé la relation  $(\vec{A} \wedge \vec{B}) \cdot (\vec{C} \wedge \vec{D}) = (\vec{A} \cdot \vec{C})(\vec{B} \cdot \vec{D}) - (\vec{A} \cdot \vec{D})(\vec{B} \cdot \vec{C})$ . Comme  $\vec{p} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}, H_{\text{at}}]$ , nous obtenons :

$$\begin{aligned} (\vec{E}_0 \cdot \vec{p}) (\vec{k} \cdot \vec{r}) &= \frac{\hbar\omega}{2} \vec{B}_0 \cdot \vec{l} + \frac{m}{2i\hbar} \vec{E}_0 \cdot ([\vec{r}, H_{\text{at}}] \vec{r} + \vec{r} [\vec{r}, H_{\text{at}}]) \cdot \vec{k} \\ &= \frac{\hbar\omega}{2} \vec{B}_0 \cdot \vec{l} + \frac{m}{2i\hbar} \vec{E}_0 \cdot \underbrace{[\vec{r}\vec{r}, H_{\text{at}}]}_{\text{Tenseur d'ordre 2}} \cdot \vec{k} \end{aligned} \quad (10.60)$$

Nous obtenons ainsi :

$$\begin{aligned} \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} &= \frac{e}{m\omega} \cos(\omega t) \times \left( \frac{\hbar\omega}{2} \vec{B}_0 \cdot \vec{l} + \frac{m}{2i\hbar} \vec{E}_0 \cdot [\vec{r}\vec{r}, H_{\text{at}}] \cdot \vec{k} \right) \\ &= \frac{e\hbar}{2m} \cos(\omega t) \vec{B}_0 \cdot \vec{l} + \frac{e}{2i\hbar} \vec{E}_0 \cos(\omega t) \cdot [\vec{r}\vec{r}, H_{\text{at}}] \cdot \vec{k} \\ &= \mu_B \vec{B}(t) \cdot \vec{l} + \frac{e}{2i\hbar} \vec{E}(t) \cdot [\vec{r}\vec{r}, H_{\text{at}}] \cdot \vec{k} \end{aligned} \quad (10.61)$$

avec  $\vec{B}(t) = \vec{B}_0 \cos(\omega t)$  et  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$ .

Le terme de couplage peut maintenant s'écrire :

$$\begin{aligned}
 W(t) &= \frac{e}{m} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e\hbar g_e}{2m} \vec{s} \cdot \vec{B}(t) \\
 &= \mu_B (\vec{l} + g_e \vec{s}) \cdot \vec{B}(t) + \frac{e}{2i\hbar} \vec{E}(t) \cdot [\vec{r}\vec{r}, H_{\text{at}}] \cdot \vec{k}
 \end{aligned}
 \tag{10.62}$$

Le premier terme est responsable des transitions dipolaires magnétiques (M1) alors que le second est responsable des transitions quadrupolaires électriques (E2). Ces opérateurs vont coupler des états de même parité, par exemple des états au sein d'une même configuration électronique.

## 10.6 Annexe 6 : Forces de transition E1

Nous rappelons ici que la probabilité de transition E1 est proportionnelle à une grandeur atomique, appelée force de transition et donnée par :

$$|\langle \alpha JM | d_q | \alpha' J' M' \rangle|^2 = \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \times C(\alpha, J, \alpha', J') \quad (10.63)$$

avec  $C(\alpha, J, \alpha', J') = \langle \alpha J || \vec{d} || \alpha' J' \rangle^2$  une constante indépendante de  $q$ ,  $M$  et  $M'$ .

$$10.6.1 \quad P((J, M) \rightarrow (J', M')) = P((J, -M) \rightarrow (J', -M'))$$

En utilisant une des propriétés des 3j donnée dans le chapitre 1 (relation (1.67)), nous pouvons écrire :

$$\begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}^2 = \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & -q & -M' \end{pmatrix}^2 \quad (10.64)$$

Comme  $C(\alpha, J, \alpha', J') = \langle \alpha J || \vec{d} || \alpha' J' \rangle^2$  est une constante indépendante de  $q$ ,  $M$  et  $M'$ , on en déduit :

$$|\langle \alpha, J, M | d_q | \alpha', J', M' \rangle|^2 = |\langle \alpha, J, -M | d_{-q} | \alpha', J', -M' \rangle|^2 \quad (10.65)$$

Pour les transitions  $\pi$ , nous aurons :

$$|\langle \alpha, J, M | d_0 | \alpha', J', M \rangle|^2 = |\langle \alpha, J, -M | d_0 | \alpha', J', -M \rangle|^2 \quad (10.66)$$

Pour les transitions  $\sigma$ , nous aurons :

$$|\langle \alpha, J, M | d_1 | \alpha', J', M - 1 \rangle|^2 = |\langle \alpha, J, -M | d_{-1} | \alpha', J', -M + 1 \rangle|^2 \quad (10.67)$$

et,

$$|\langle \alpha, J, M | d_{-1} | \alpha', J', M + 1 \rangle|^2 = |\langle \alpha, J, -M | d_1 | \alpha', J', -M - 1 \rangle|^2 \quad (10.68)$$

### 10.6.2 Règle de non polarisation

Notons  $S_\pi$ ,  $S_{\sigma^+}$  et  $S_{\sigma^-}$  les sommes de forces de transition  $\pi$ ,  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$ , respectivement. Établissons tout d'abord l'expression de  $S_\pi$  :

$$\begin{aligned} S_\pi &= \sum_M |\langle \alpha JM | d_0 | \alpha' J' M \rangle|^2 \\ &= C(\alpha, J, \alpha', J') \sum_M \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & 0 & M \end{pmatrix} \\ &= C(\alpha, J, \alpha', J') \sum_M \sum_{M'} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 0 & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & 0 & M' \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (10.69)$$

$$\text{car} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & 0 & M' \end{pmatrix} = 0 \text{ si } M' \neq M.$$

En utilisant une seconde propriété des  $3j$  (relation (1.68)), nous en déduisons :

$$S_\pi = C(\alpha, J, \alpha', J')/3 \quad (10.70)$$

Calculons maintenant la sommes des forces de transition pour les transitions  $\sigma^+$ .

$$\begin{aligned} S_{\sigma^+} &= \sum_M |\langle \alpha JM | d_{-1} | \alpha' J' M + 1 \rangle|^2 \\ &= C(\alpha, J, \alpha', J') \sum_M \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & -1 & M+1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & -1 & M+1 \end{pmatrix} \\ &= C(\alpha, J, \alpha', J') \sum_M \sum_{M'} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & -1 & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ M & -1 & M' \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (10.71)$$

$$\text{car} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & -1 & M' \end{pmatrix} = 0 \text{ si } M' \neq M + 1.$$

Nous en déduisons :

$$S_{\sigma^+} = C(\alpha, J, \alpha', J')/3 \quad (10.72)$$

Le même raisonnement peut être suivi pour montrer que  $S_{\sigma^-} = C(\alpha, J, \alpha', J')/3$  et nous obtenons ainsi :

$$S_\pi = S_{\sigma^-} = S_{\sigma^+} \quad (10.73)$$

### 10.6.3 Somme des forces de transition impliquant un état $|J, M\rangle$

Nous allons finalement montrer que la somme des probabilités de transition à partir d'un état  $|J, M\rangle$  est indépendante du nombre quantique  $M$ . Nous noterons  $S_J$  cette somme. Nous avons :

$$\begin{aligned} S_J &= \sum_q \sum_{M'} |\langle \alpha JM | d_q | \alpha' J' M' \rangle|^2 \\ &= C(\alpha, J, \alpha', J') \sum_q \sum_{M'} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (10.74)$$

En utilisant la relation (1.68), nous en déduisons :

$$S_J = C(\alpha, J, \alpha', J')/2J + 1 \quad (10.75)$$

Cette somme est bien indépendante du nombre quantique  $M$ .

Cette dernière relation est tout particulièrement intéressante pour analyser la probabilité de transition en lumière non polarisée pour un atome soumis à aucun champ magnétique (pas de levée de dégénérescence en  $M$ ). La somme des forces de transition de  $J'$  vers  $J$  sera notée  $S_{J'}$ .

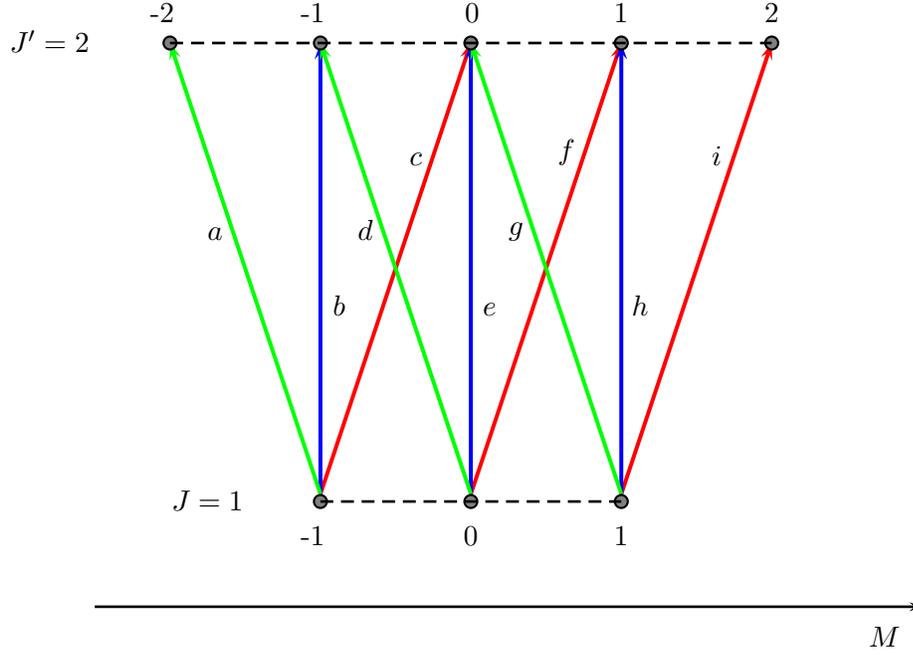


FIGURE 10.2 – Diagramme de Grotrian avec les 9 transitions permises entre  $J=1$  et  $J'=2$ . Les transitions  $\pi$ ,  $\sigma^+$  et  $\sigma^-$  sont représentées en bleu, rouge et vert, respectivement.

Si le niveau  $J'$  est à une énergie plus grande que le niveau  $J$ ,  $S_J$  et  $S_{J'}$  sont reliés aux coefficients d'Einstein d'absorption et d'émission stimulée, respectivement.

Nous aurons donc :

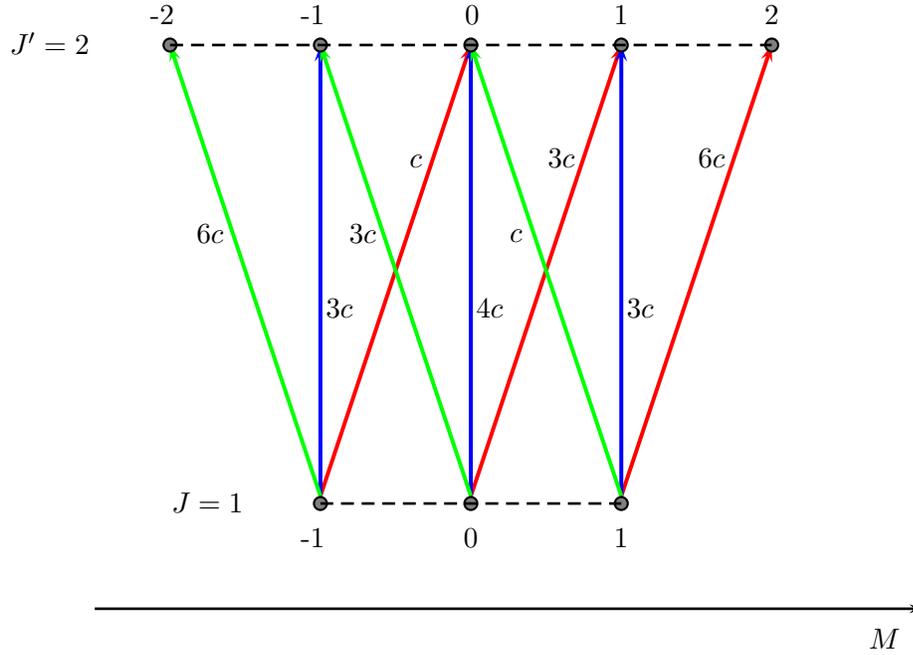
$$(2J + 1) S_J = (2J' + 1) S_{J'} \quad (10.76)$$

#### 10.6.4 Application à une transition E1 entre $J=1$ et $J'=2$

Dans ce cas, nous avons neuf transitions E1 permises donc 9 forces de raie à déterminer, notées  $a$ ,  $b$ , ...,  $i$  (voir figure 10.2).

En utilisant la première règle de symétrie par rapport à  $M = 0$ , nous en déduisons que  $a = i$ ,  $b = h$ ,  $c = g$  et  $d = f$ . L'application des deux autres règles nous permettent de trouver 4 relations supplémentaires  $a = b + d = 2c + e$ ,  $a + b + c = 2d + e$  et  $a + c + d = 2b + e$ .

Après résolution de ce système d'équations, nous pouvons exprimer toutes les forces de transition en fonction de  $c$ , par exemple. Nous trouvons  $a = 6c$ ,  $b = d = 3c$  et  $e = 4c$ . Ce résultat est résumé sur la figure figure 10.3).

FIGURE 10.3 – Diagramme de Grotrian avec les forces de transition exprimées en fonction de  $c$ .

## 10.7 Annexe 7 : Couplage rotation-vibration

Nous allons ici étudier le couplage entre la rotation et la vibration dans une molécule diatomique. Partons de l'hamiltonien rovibrationnel pour une molécule caractérisée par un nombre quantique de rotation  $J$  :

$$H = \underbrace{\frac{P_R^2}{2\mu}}_{H_0} + \frac{1}{2} k (R - R_e)^2 + \underbrace{\frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}}_W \quad (10.77)$$

L'opérateur  $W$  va être traité comme une perturbation de l'opérateur d'ordre 0, noté  $H_0$ . Cet opérateur d'ordre 0, traité ici dans l'approximation harmonique, correspond à l'hamiltonien de vibration pour la molécule sans rotation ( $J=0$ ). Les états d'ordre 0 seront les états propres de l'oscillateur harmonique, notés  $|v\rangle$ , dont les énergies propres associées sont  $E_v = \hbar\omega_e (v + \frac{1}{2})$  avec  $\omega_e = \sqrt{\frac{k}{m}}$ . En écrivant  $R = R_e + (R - R_e)$ , l'opérateur  $W$  peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} W &= \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \times \left[ 1 + \left( \frac{R - R_e}{R_e} \right) \right]^{-2} \\ &= B_e J(J+1) \times \left[ 1 + \left( \frac{R - R_e}{R_e} \right) \right]^{-2} \end{aligned} \quad (10.78)$$

Nous pouvons écrire l'opérateur  $R - R_e$  en fonction des opérateurs de création et d'annihilation  $a$  et  $a^\dagger$  dont l'action sur les états de l'oscillateur harmonique est connue<sup>1</sup> On a :

$$\begin{aligned} R - R_e &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega_e}} (a + a^\dagger) \\ &= \sqrt{\frac{B_e}{\hbar\omega_e}} R_e (a + a^\dagger) \end{aligned} \quad (10.79)$$

À partir de cette expression, nous pouvons noter que  $\langle (\frac{R-R_e}{R_e})^2 \rangle_v = \frac{B_e}{\hbar\omega_e} (2v+1) \ll 1$  car  $B_e \ll \hbar\omega_e$ , ce qui justifie l'approche perturbative. Effectuons un développement limité de  $W$  au voisinage de  $R_e$ . On obtient :

$$\begin{aligned} W &\approx B_e J(J+1) \left[ 1 - 2 \left( \frac{R - R_e}{R_e} \right) + 3 \left( \frac{R - R_e}{R_e} \right)^2 \right] \\ &= B_e J(J+1) \left[ 1 - 2\sqrt{\frac{B_e}{\hbar\omega_e}} (a + a^\dagger) + 3\frac{B_e}{\hbar\omega_e} (a + a^\dagger)^2 \right] \end{aligned} \quad (10.80)$$

Notons  $W_1 = -2B_e J(J+1) \sqrt{\frac{B_e}{\hbar\omega_e}} (a + a^\dagger)$  et  $W_2 = \frac{3B_e^2 J(J+1)}{\hbar\omega_e} (a + a^\dagger)^2$ . En utilisant la théorie des perturbations à l'ordre 2, nous obtenons :

$$\begin{aligned} E(v, J) &= \hbar\omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + B_e J(J+1) \\ &+ \langle v | W_1 + W_2 | v \rangle \\ &+ \frac{|\langle v+1 | W_1 | v \rangle|^2}{E_v - E_{v+1}} + \frac{|\langle v-1 | W_1 | v \rangle|^2}{E_v - E_{v-1}} \\ &+ \frac{|\langle v+2 | W_2 | v \rangle|^2}{E_v - E_{v+2}} + \frac{|\langle v-2 | W_2 | v \rangle|^2}{E_v - E_{v-2}} \end{aligned} \quad (10.81)$$

Les différents éléments de matrice sont donnés par :

$$\langle v | W_1 | v \rangle = 0 \quad (10.82)$$

$$\begin{aligned} \langle v | W_2 | v \rangle &= \frac{3B_e^2 J(J+1)}{\hbar\omega_e} \langle v | aa^\dagger + a^\dagger a | v \rangle \\ &= \frac{3B_e^2 J(J+1)}{\hbar\omega_e} (2v+1) \end{aligned} \quad (10.83)$$

$$\begin{aligned} \langle v+1 | W_1 | v \rangle &= -2B_e J(J+1) \sqrt{\frac{B_e}{\hbar\omega_e}} \langle v+1 | a^\dagger | v \rangle \\ &= -2B_e J(J+1) \sqrt{\frac{B_e}{\hbar\omega_e}} \sqrt{v+1} \end{aligned} \quad (10.84)$$

---

1.  $a | v \rangle = \sqrt{v} | v-1 \rangle$  et  $a^\dagger | v \rangle = \sqrt{v+1} | v+1 \rangle$ . On en déduit en particulier que  $aa^\dagger | v \rangle = v+1 | v \rangle$  et  $a^\dagger a | v \rangle = v | v \rangle$ .

$$\begin{aligned}
\langle v-1 | W_1 | v \rangle &= -2 B_e J(J+1) \sqrt{\frac{B_e}{\hbar\omega_e}} \langle v-1 | a | v \rangle \\
&= -2 B_e J(J+1) \sqrt{\frac{B_e}{\hbar\omega_e}} \sqrt{v}
\end{aligned} \tag{10.85}$$

$$\begin{aligned}
\langle v+2 | W_2 | v \rangle &= \frac{3B_e^2 J(J+1)}{\hbar\omega_e} \langle v+2 | a^{\dagger 2} | v \rangle \\
&= \frac{3B_e^2 J(J+1)}{\hbar\omega_e} \sqrt{(v+1)(v+2)}
\end{aligned} \tag{10.86}$$

$$\begin{aligned}
\langle v-2 | W_2 | v \rangle &= \frac{3B_e^2 J(J+1)}{\hbar\omega_e} \langle v-2 | a^2 | v \rangle \\
&= \frac{3B_e^2 J(J+1)}{\hbar\omega_e} \sqrt{v(v-1)}
\end{aligned} \tag{10.87}$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned}
E(v, J) &= \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + B_e J(J+1) \\
&+ \frac{6B_e^2 J(J+1)}{\hbar\omega_e} \left(v + \frac{1}{2}\right) \\
&- \frac{4B_e^3 J^2(J+1)^2}{(\hbar\omega_e)^2} \\
&- \frac{18B_e^4 J^2(J+1)^2}{(\hbar\omega_e)^3} \left(v + \frac{1}{2}\right)
\end{aligned} \tag{10.88}$$

En introduisant le coefficient de distortion centrifuge  $D_e (= \frac{4B_e^3}{(\hbar\omega_e)^2})$ , cette dernière expression peut alors se mettre sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
E(v, J) &= \hbar\omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \\
&+ B_e J(J+1) \left[1 + \frac{6B_e}{\hbar\omega_e} \left(v + \frac{1}{2}\right)\right] \\
&- D_e J^2(J+1)^2 \left[1 + \frac{9B_e}{2\hbar\omega_e} \left(v + \frac{1}{2}\right)\right]
\end{aligned} \tag{10.89}$$

# Bibliographie

- [1] Physique atomique : Tome 2, l'atome : un édifice quantique par B. Cagnac, L. Tchang-Brillet et J.-C. Pebay-Peyroula. Édition Dunod.
- [2] Spectroscopie atomique par Émile Biémont. Édition De Boeck.
- [3] Spectroscopie moléculaire par Émile Biémont. Édition De Boeck.
- [4] Physics of atoms and molecules par B. H. Bransden et C. J. Joachain.
- [5] The theory of atomic spectra par E. U. Condon et G.H. Shortley. Cambridge University press.
- [6] Molecular Quantum Mechanics par P. Atkins et R. Friedman. Oxford éditions.