

# 1 | L'ATOME D'HÉLIUM

## SOMMAIRE

---

1.1	Introduction	5
1.2	Discussion de la structure énergétique	6
1.3	Hamiltonien	7
1.4	Particules indiscernables	10
1.4.1	Fonction d'onde	10
1.4.2	Le principe d'exclusion de Pauli	13
1.5	Niveaux d'énergies selon la théorie des perturbations	15
1.5.1	Théorie des perturbations	15
1.5.2	L'état fondamental : $1s^2$	16
1.5.3	États excités : configuration : $1s-2s$	18
1.6	Niveaux d'énergie selon la méthode variationnelle	22
1.6.1	Configuration $1s^2$	22
1.6.2	États excités : configuration $1s2s$	24
1.7	Laboratoire	28
1.7.1	Objectifs	28
1.7.2	Instrumentation	28
1.7.3	Mesures au laboratoire	29
1.7.4	Analyse expérimentale	30

---

## 1.1 INTRODUCTION

Après avoir considéré l'atome d'hydrogène et les atomes hydrogénoïdes, nous traitons maintenant de l'atome d'hélium et, de façon plus générale, des atomes à deux électrons. L'augmentation de la charge et de la masse du noyau ne présente pas de difficultés importantes, car nous savons comment traiter de façon rigoureuse le nombre atomique  $Z$  et les corrections relativistes, du moins lorsque  $Z$  n'est pas très grand. C'est la répulsion coulombienne entre les électrons qui présente une difficulté considérable, car celle-ci dépend de la position respective des électrons, qui contrairement au noyau, se déplacent constamment. Ainsi, les électrons ne peuvent être considérés indépendants et leurs déplacements seront corrélés.

Nous introduisons dans ce chapitre les concepts importants qui permettront de mieux comprendre la structure électronique de l'atome d'hélium et, par le fait même, des atomes plus complexes qui composent le tableau périodique.

## 1.2 DISCUSSION DE LA STRUCTURE ÉNERGÉTIQUE

Cette première section discute de façon qualitative la structure électronique de l'atome d'hélium. À cet effet, la figure 1.1 présente la position des niveaux énergétiques déterminés expérimentalement. Cette discussion permettra d'introduire plusieurs des notions importantes qui sont traitées à l'aide des outils de la mécanique quantique dans la suite de ce chapitre.

Le premier phénomène important que les données de la figure 1.1 révèlent est que les deux électrons interagissent fortement, car l'énergie de première ionisation de l'atome d'hélium dans son état fondamental  $1s^2$  est beaucoup plus petite que celle calculée pour deux électrons indépendants, indiquant une répulsion coulombienne considérable. Pour évaluer l'importance de cet effet, considérons un moment les deux électrons indépendants. Dans ce cas, l'atome d'hélium est réduit à un atome hydrogénoïde et l'énergie de liaison de chaque électron serait de  $-Z^2Ry = -4Ry$ .<sup>1</sup> Ainsi, l'énergie de première ionisation serait de 54.4 eV pour deux électrons indépendants. Comparons maintenant l'énergie de première ionisation calculée (54.4eV) avec celle obtenue expérimentalement. Les données de la figure 1.1 révèlent que l'énergie d'ionisation mesurée pour la configuration  $1s^2$  est de 24.6 eV. La différence d'énergie,  $\approx 30$ , est considérable et s'explique par la répulsion électrostatique entre les deux électrons. L'hamiltonien de l'atome d'hélium devra obligatoirement inclure un terme de répulsion coulombienne et celui-ci sera relativement important par rapport aux autres termes. Étant donné que la répulsion dépend de la position relative des électrons et que ceux-ci se déplacent constamment, il est difficile de rigoureusement traiter les atomes multiélectroniques.

Considérons maintenant les niveaux de l'atome d'hélium excité. Tout d'abord, il est important de mentionner qu'il est très peu probable d'obtenir l'atome d'hélium dans une configuration où les électrons seraient tous deux dans des états excités. En effet, lorsque deux électrons sont excités simultanément, l'énergie du système est telle qu'un électron est automatiquement éjecté, produisant un ion  $He^+$ . Ainsi, lors du traitement des états énergétiques de l'atome d'hélium neutre<sup>2</sup>, le niveau fondamental  $1s$  est toujours occupé par au moins un électron.

La configuration d'un niveau excité est représentée par la notation  $1snl$  indiquant qu'un électron est dans l'orbitale  $1s$  et le deuxième dans l'orbitale  $nl$ . Après avoir constaté ci-dessus que le modèle hydrogénoïde reproduit très mal l'énergie des premiers niveaux de l'atome d'hélium, il peut sembler curieux d'utiliser les fonctions d'onde hydrogénoïdes comme si elles n'étaient pas du tout affectées par l'importante répulsion électrostatique des électrons. Tout au long de ce chapitre, nous utilisons tout de même ces fonctions d'onde pour les deux raisons suivantes : 1) il est impossible de résoudre analytiquement l'atome d'hélium afin d'obtenir les fonctions d'onde stationnaires spécifiques à celui-ci et 2) les fonctions d'onde hydrogénoïdes sont, comme nous le constaterons, une approximation raisonnable et, surtout, un excellent point de départ pour les méthodes

1. Un Rydberg (Ry) équivaut à 13.606 eV.

Les calculs effectués dans ce chapitre représenteront la plupart du temps l'énergie nécessaire pour ioniser les deux électrons. Pour obtenir l'énergie nécessaire pour ioniser qu'un seul des deux électrons, il suffira d'ajouter l'énergie d'ionisation de l'électron  $1s$  de l'atome  $He^+$  qui est de  $Z^2Ry = 54.42$  eV selon le modèle de l'atome hydrogénoïde

2. He I correspond à l'hélium neutre et He II à  $He^+$

d'approximation que nous allons utiliser. Notamment, la méthode variationnelle (section 1.6) révèle que les formes mathématiques des fonctions d'onde hydrogénoïdes décrivent relativement bien les fonctions d'onde de l'atome hélium et qu'il ne suffira de modifier que quelques paramètres pour améliorer significativement l'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux. Ainsi, nous utiliserons les nombres quantiques associés à l'atome d'hydrogène pour décrire les états des deux électrons de l'atome hélium ( $n_1, l_1, m_1, m_{s,1}$  et  $n_2, l_2, m_2, m_{s,2}$ ).

L'atome d'hélium est composé de deux électrons identiques dont les fonctions d'onde se chevauchent : ils sont donc indiscernables. L'indiscernabilité affecte significativement la fonction d'onde représentant deux particules et, comme il sera traité en détail dans ce chapitre, tous les états excités de l'atome d'hélium seront composés de deux niveaux : un état singulet  $^1L$  dont la somme des spins est  $S = 0$  et un état triplet  $^3L$  dont la somme des spins est  $S = 1$ . Ensemble, la répulsion coulombienne et l'indiscernabilité des électrons produisent ce qu'on appelle l'interaction d'échange<sup>3</sup>. Sans équivalent classique, cette interaction lève la dégénérescence des niveaux excités. Elle est maximale pour la configuration  $1s2s$  et diminue avec  $l$  et  $n$ , car son importance est proportionnelle au chevauchement des fonctions d'onde des deux électrons.

Finalement, on remarque que l'énergie de première ionisation tend rapidement vers l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène lorsque  $n$  et  $l$  augmentent. Cet effet est relié à l'écrantage partiel de la charge nucléaire ( $Z=+2$ ) par l'électron  $1s$  produisant, selon le théorème de Gauss, une charge effective nucléaire réduite,  $1 < Z_{eff} < 2$ . Lorsqu'il n'y a plus aucun chevauchement entre les fonctions d'onde des deux électrons, l'écrantage est complet,  $Z_{eff} = 1$  et les énergies d'ionisation sont les mêmes que pour l'atome d'hydrogène. Pour la série  $1sns$ , l'énergie d'ionisation tend vers celle de l'atome d'hydrogène seulement pour  $n$  relativement élevé, environ  $n > 5$ . Pour les séries  $1snp$  ou  $1snd$ , la charge effective approche  $Z = 1$  beaucoup plus rapidement, car le chevauchement des fonctions d'onde de l'électron  $1s$  et de l'électron excité diminue rapidement lorsque  $l$  augmente. Par exemple, l'énergie des configurations  $1s3d$  et  $1s4f$  est, sur la figure 1.1, très similaire aux énergies des niveaux  $n = 3$  et  $n = 4$  de l'atome d'hydrogène, indiquant un écrantage très efficace.

Aux sections suivantes, nous tenterons de résoudre l'hamiltonien de l'atome d'hélium à l'aide de techniques d'approximation et toutes les notions présentées brièvement dans cette section seront traitées en plus grand détail.

### 1.3 HAMILTONIEN

L'hamiltonien de l'atome d'hélium devrait inclure tous les termes de l'atome d'hydrogène pour chacun des électrons, ainsi que tous les termes d'interaction entre les deux électrons. Le tableau 1.3 liste les termes les plus importants.

Il est extraordinairement complexe de considérer rigoureusement toutes ces interactions. Pour notre analyse des niveaux énergétiques d'un atome à deux

3. Attention, il ne s'agit pas d'une interaction supplémentaire que nous avons jusqu'à présent ignorée, elle découle de l'interaction coulombienne et du principe d'indiscernabilité

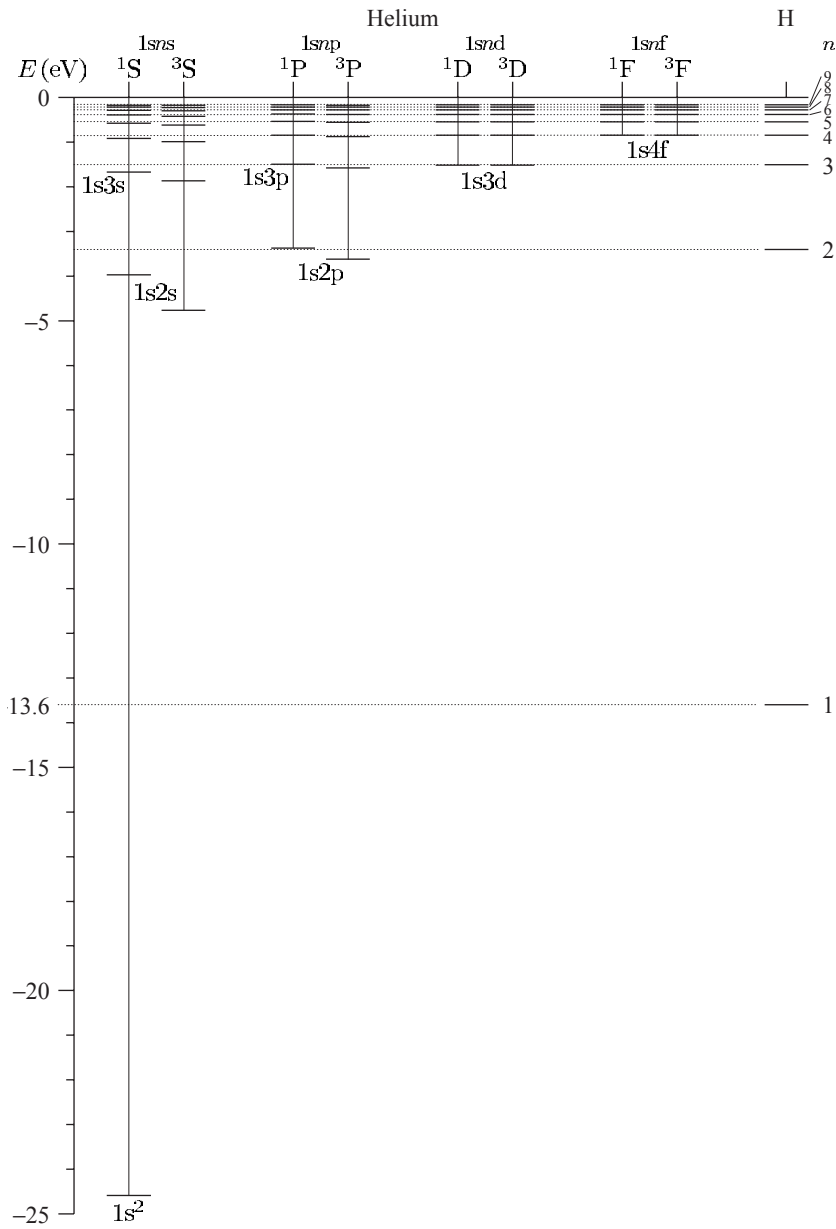


FIGURE 1.1: Énergies de première ionisation de l'atome d'hélium. Les niveaux sont séparés en colonnes selon le moment angulaire total  $L$  et le moment angulaire de spin total  $S$ . Les états singulets sont représentés par les termes spectraux  $^1L$  et les états triplets par les termes  $^3L$ . À des fins de comparaison, les niveaux énergétiques de l'atome d'hydrogène sont aussi représentés. Figure reproduite de *Atomic physics* de C.J. Foot sans en avoir, pour le moment, l'autorisation.

Description	Terme
Énergie cinétique ( $i = 1, 2$ )	$H_k = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$
Attraction noyau-électron ( $i = 1, 2$ )	$H_{e-n} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$
Répulsion électron-électron	$H_{e-e} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$
Interaction spin-orbite ( $i = 1, 2$ )	$H_{so} = -\frac{\hbar^2}{m_e^2 c^2 r_i} \frac{dV}{dr_i}$
Interaction spin-spin	$H_{s-s} =$
Interaction orbite-orbite	$H_{o-o} = c \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{L}_j$
Interaction hyperfine ( $i = 1, 2$ )	$H_{hf} = \frac{\mu_0}{8\pi} \frac{g_p e^2}{m_e m_p} \left( \frac{3(\mathbf{I} \cdot \hat{r}_i)(\mathbf{S} \cdot \hat{r}_i) - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}}{r_i^3} \right) + \frac{\mu_0}{3} \frac{g_p e^2}{m_e m_p} \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} \delta(\mathbf{r})$
Décalage de Lamb ( $i = 1, 2$ )	$H_{Lamb} =$
Masse finie du noyau ( $Z=2$ )	$m_e \rightarrow \frac{2m_e(m_p+m_n)}{m_e+2(m_p+m_n)}$

électrons, nous ne considérerons que les trois premiers termes et, même pour ce cas simplifié, il sera nécessaire de recourir à des méthodes d'approximation.

Pour un atome composé d'un noyau de charge  $Z$  et de deux électrons, l'hamiltonien s'écrira,

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = H_1 + H_2 + H_{e,e}$$

où les deux premiers termes représentent respectivement l'énergie cinétique et l'énergie d'attraction électron-noyau des électrons 1 et 2 et où le troisième terme représente la répulsion entre les deux électrons. Plus explicitement, l'hamiltonien que nous tenterons de résoudre est le suivant,

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (1.1)$$

où  $\mathbf{r}_i$  est le vecteur représentant la position de l'électron  $i$  et où le laplacien  $\nabla_i^2$  n'agit que sur l'électron  $i$ .<sup>4</sup>

Étant proportionnel à la distance séparant les deux électrons, le terme de répulsion est problématique pour deux raisons : 1) il exclut toute solution analytique exacte, donc il sera nécessaire d'utiliser des méthodes approximatives ou numériques et 2) comme discuté à la section 1.2 le terme de répulsion est relativement important, donc il est difficile de le négliger ou de le considérer petit devant les autres termes de l'hamiltonien.

Nous allons utiliser deux techniques d'approximation afin de déterminer les niveaux énergétiques de l'atome d'hélium. À la section 1.5, nous verrons que la théorie des perturbations donne de bons résultats, surtout si on considère l'amplitude de la perturbation comparativement aux principaux termes de l'hamiltonien. La méthode variationnelle présentée à la section 1.6 permet d'obtenir d'excellents résultats et fera ressortir, par l'intermédiaire des paramètres variationnels, une meilleure compréhension des effets liés à l'interaction des deux

4. En coordonnées sphériques, le laplacien est

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{2}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} + \frac{1}{r_i^2} \frac{\cos \theta_i}{\sin \theta_i} \frac{\partial}{\partial \theta_i} + \frac{1}{r_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} + \frac{1}{r_i^2 \sin^2 \theta_i} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2}$$

électrons.

Avant de résoudre l'hamiltonien présenté à l'équation 1.1, il est d'abord nécessaire de discuter des fonctions d'onde qu'il est possible d'utiliser pour décrire l'état des deux électrons. À la section suivante, nous discutons des conséquences profondes de l'indiscernabilité des électrons sur la fonction d'onde et sur les niveaux d'énergie de l'atome hélium.

## 1.4 PARTICULES INDISCERNABLES

Deux électrons liés à un noyau sont indiscernables lorsque : 1) ils sont identiques, c'est-à-dire qu'ils possèdent les mêmes propriétés physiques (masse, charge, spin) et 2) leurs fonctions d'onde se chevauchent. Lorsqu'indiscernables, il est impossible de suivre séparément l'évolution de ces deux électrons et la densité de probabilité des électrons doit donc être invariante sous l'effet d'une permutation des deux électrons.

Nous allons donc dans un premier temps discuter du critère d'invariance que doivent respecter les fonctions d'ondes décrivant les particules indiscernables. Cette discussion est nécessaire pour le traitement de l'atome d'hélium, mais elle n'est pas spécifique à celui-ci ; elle s'applique en fait à tout système physique composé de particules indiscernables. Afin de faire un traitement général de cet indiscernabilité, nous allons considérer deux particules qui ne sont pas nécessairement des électrons.

### 1.4.1 FONCTION D'ONDE

Lorsqu'il n'y a aucun couplage entre la position d'une particule et son spin,<sup>5</sup> la fonction d'onde *totale* d'une particule s'exprime par le produit de deux fonctions d'onde,

$$\psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{S}) = \phi_j(\mathbf{r})\chi(\mathbf{S}).$$

La première dépend des coordonnées spatiales,  $\mathbf{r}$ , et la deuxième dépend du spin,  $\mathbf{S}$ . Ici,  $j$  spécifie le ou les nombres quantiques associés à la partie spatiale. Nous allons maintenant considérer la symétrie de permutation de la fonction d'onde d'un système composé de deux particules identiques. Pour ce faire, nous allons considérer les deux parties de la fonction d'onde séparément.

### FONCTION D'ONDE SPATIALE

La fonction d'onde spatiale décrivant un système composé de deux particules identiques et *sans interaction* est le produit des fonctions d'onde spatiales des deux particules indépendantes,

$$\phi_{j,k}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_k(\mathbf{r}_2)$$

où  $j$  et  $k$  sont les nombres quantiques des deux états.<sup>6</sup> Pour des particules indiscernables, la probabilité de trouver la particule 1 dans l'état  $j$  en  $\mathbf{r}_1$  et la particule

5. Ce qui est le cas pour l'atome d'hélium et un bon nombre de systèmes physiques.

6. Si les particules interagissent,  $\phi_{j,k}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  ne pourra pas rigoureusement s'exprimer par le produit de  $\phi_j(\mathbf{r}_1)$  et  $\phi_k(\mathbf{r}_2)$ . Par contre ce même produit sera souvent un excellent point de départ pour développer une solution approximative.

2 dans l'état  $k$  en  $\mathbf{r}_2$  doit être identique à la probabilité de trouver la particule 2 dans l'état  $j$  en  $\mathbf{r}_1$  et la particule 1 dans l'état  $k$  en  $\mathbf{r}_2$ ,

$$|\phi_{j,k}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = |\phi_{j,k}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)|^2 \quad (1.2)$$

et donc

$$|\phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_k(\mathbf{r}_2)|^2 = |\phi_j(\mathbf{r}_2)\phi_k(\mathbf{r}_1)|^2. \quad (1.3)$$

Ainsi, la permutation de deux particules indiscernables doit laisser la densité de probabilité invariante. Il existe une solution symétrique (+) et une solution antisymétrique (-) satisfaisant 1.2,

$$\phi_{j,k}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \phi_{j,k}^{\pm}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1), \quad (1.4)$$

et toutes fonctions d'onde s'expriment en fonction de celles-ci. En fonction du produit des deux fonctions d'onde indépendantes, ces mêmes solutions s'expriment de la façon suivante,

$$\phi_{j,k}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_j(\mathbf{r}_1)\phi_k(\mathbf{r}_2) \pm \phi_j(\mathbf{r}_2)\phi_k(\mathbf{r}_1)] \quad (1.5)$$

Puisque les densités de probabilité des états symétriques et antisymétriques sont identiques, on s'attend naturellement à ce que l'hamiltonien soit invariant sous l'effet d'une permutation des particules,

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = H(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1),$$

et, bien entendu, il en est de même pour l'énergie.

Comment interpréter la fonction d'onde 1.5? En se référant au principe de superposition, cette fonction d'onde implique que la particule dans l'état  $j$  ( $k$ ) est, à probabilité égale, soit en  $\mathbf{r}_1$  ( $\mathbf{r}_2$ ), soit en  $\mathbf{r}_2$  ( $\mathbf{r}_1$ ).

Finalement, puisque les fonctions d'onde  $\phi_j(\mathbf{r})$  et  $\phi_k(\mathbf{r})$  sont normalisées et orthogonales, la densité de probabilité associée à  $\phi_{j,k}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  est bien entendu normalisée,

$$\begin{aligned} \langle \phi_{j,k}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \phi_{j,k}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle &= \\ \frac{1}{2} \int_D d\mathbf{r}_1 \int_D d\mathbf{r}_2 (|\phi_j(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_k(\mathbf{r}_2)|^2 + |\phi_k(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_j(\mathbf{r}_2)|^2 \\ \pm \phi_j(\mathbf{r}_1)^* \phi_k(\mathbf{r}_2)^* \phi_k(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \pm \phi_k(\mathbf{r}_1)^* \phi_j(\mathbf{r}_2)^* \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2)) &= 1. \end{aligned} \quad (1.6)$$

## Exemple 1.1 Oscillateur harmonique 1D sans spin

Soit deux particules identiques sans spin et sans interaction dans un puits de potentiel parabolique,  $V = m\omega^2 x^2/2$ . Considérons d'abord le cas où les deux états quantiques impliqués sont distincts,  $n = 0$  et  $n = 1$ . Les fonctions d'onde symétriques et antisymétriques s'écrivent

$$\phi_{0,1}^{\pm}(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_0(x_1)\phi_1(x_2) \pm \phi_0(x_2)\phi_1(x_1)] \quad (1.7)$$

où  $\phi_n(x)$  représente la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique 1D. Les densités de probabilité correspondantes sont tracées à la figure 1.2.

Puisqu'il n'existe aucune interaction entre ces particules indiscernables, les états symétrique et antisymétrique possèdent la même énergie : ils sont dégénérés. Par contre, en observant attentivement ces densités de probabilité, on remarque que la distribution spatiale des deux particules est nettement différente. Pour la solution symétrique, la densité de probabilité lorsque les deux particules sont à la même position ( $x_1 = x_2$ ) est relativement importante ; les particules se voient considérablement. Pour la solution antisymétrique, la densité de probabilité en  $x_1 = x_2$  est nulle ; les particules s'évitent. Tel que mentionné ci-haut, nous considérons ici deux particules sans interaction : il n'y a aucune force physique qui les regroupent ou les dispersent. Le comportement illustré à la figure 1.2 découle tout simplement du fait que nous avons deux particules indiscernables et que leur densité de probabilité doit être invariante sous l'effet d'une permutation des particules. Il s'agit d'un effet quantique dont il n'existe aucun équivalent classique.

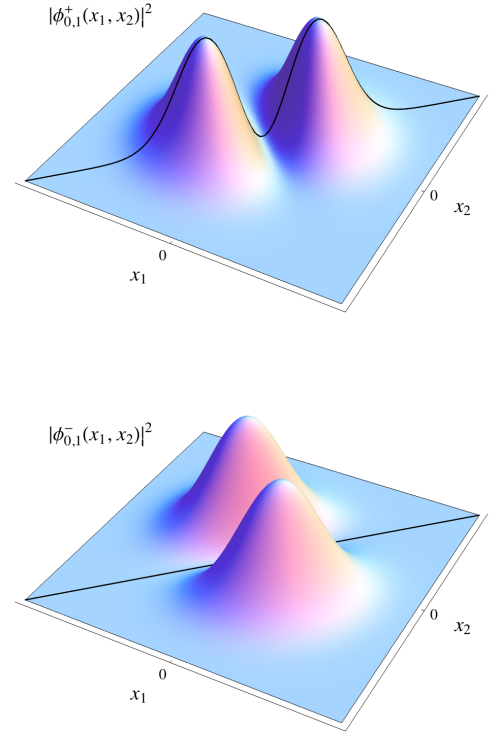


FIGURE 1.2: Les densités de probabilités  $|\phi_{0,1}^+(x_1, x_2)|^2$  et  $|\phi_{0,1}^-(x_1, x_2)|^2$ . La ligne noire représente la condition  $x_1 = x_2$  à laquelle les deux particules sont à la même position.

## FONCTION D'ONDE DE SPIN

Considérons maintenant la fonction d'onde de spin d'un système composé de deux particules indiscernables sans interaction. Contrairement à la section précédente, nous nous limitons ici aux électrons. La fonction d'onde de ces deux électrons est,

$$\chi(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) = \chi_1(\mathbf{S}_1)\chi_2(\mathbf{S}_2), \quad (1.8)$$

où  $\chi_i(\mathbf{S})$  représente l'état de spin de l'électron  $i$ .  $\chi_i(\mathbf{S}_i)$  prendra les valeurs  $\uparrow$  et  $\downarrow$  afin de représenter les deux états de spin de cette particule,  $m_s = \pm 1/2$ .<sup>7</sup>

Comme à la section précédente, l'indiscernabilité implique que la probabilité de trouver l'électron 1 dans l'état de spin  $\mathbf{S}_1$  et l'électron 2 dans l'état de spin  $\mathbf{S}_2$  doit être égale à la probabilité de trouver l'électron 2 dans l'état de spin  $\mathbf{S}_1$  et l'électron 1 dans l'état de spin  $\mathbf{S}_2$ . Mathématiquement, cette condition s'exprime de la façon suivante,

$$|\chi(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2)|^2 = |\chi(\mathbf{S}_2, \mathbf{S}_1)|^2, \quad (1.9)$$

ou, de façon équivalente,

$$|\chi_1(\mathbf{S}_1)\chi_2(\mathbf{S}_2)|^2 = |\chi_1(\mathbf{S}_2)\chi_2(\mathbf{S}_1)|^2. \quad (1.10)$$

7. Nous considérons ici les états propres de  $\sigma_z$ , ce qui permet d'alléger la notation et d'éviter la notation vectorielle des spineurs.

Étant donné que le spin de chaque électron ne peut prendre que deux valeurs ( $\uparrow, \downarrow$ ), la fonction d'onde d'un système à deux électrons s'exprime à l'aide des quatre configurations possibles,

$$\uparrow_1\uparrow_2, \uparrow_1\downarrow_2, \downarrow_1\uparrow_2, \downarrow_1\downarrow_2.$$

où les indices indiquent les spin des électrons 1 et 2. On remarque que les deux configurations  $\uparrow_1\uparrow_2$  et  $\downarrow_1\downarrow_2$  sont symétriques, alors que  $\uparrow_1\downarrow_2$  et  $\downarrow_1\uparrow_2$  ne semblent ni symétrique, ni antisymétrique. En appliquant sur ces deux dernières configurations l'équation 1.5, on trouve que  $\uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2$  et  $\uparrow_1\downarrow_2 - \downarrow_1\uparrow_2$  sont respectivement symétrique et antisymétrique. Finalement, les trois fonctions d'onde symétriques sont

$$\chi^+ = \begin{cases} \uparrow_1\uparrow_2 & S = 1, m_s = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\uparrow_1\downarrow_2 + \uparrow_2\downarrow_1] & S = 1, m_s = 0 \\ \downarrow_1\downarrow_2 & S = 1, m_s = -1 \end{cases} \quad (1.11)$$

et la fonction d'onde antisymétrique est ,

$$\chi^- = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}} [\uparrow_1\downarrow_2 - \uparrow_2\downarrow_1] \quad S = 0, m_s = 0. \right. \quad (1.12)$$

La technique de couplage des moments de spin permet de classifier ces solutions. Par inspection, on trouve facilement que  $\uparrow_1\uparrow_2$  et  $\downarrow_1\downarrow_2$  correspondent aux projections  $m_s = \pm 1$  de l'état  $S = 1$ . Pour déterminer si les états  $m_s = 0$  sont associés à  $S = 0$  ou  $S = 1$ , il suffit d'utiliser les opérateurs échelons<sup>8</sup> Le *triplet* réfère aux trois états symétriques et l'état *singulet* réfère à l'état antisymétrique.

8.  $S_+(\uparrow_1\downarrow_2 + \uparrow_2\downarrow_1) = \uparrow_1\uparrow_2$  et  $S_+(\uparrow_1\downarrow_2 - \uparrow_2\downarrow_1) = 0$ . Ici,  $S_+ = s_{1+} \cdot s_{2+}$ . L'opérateur échelon correspondant à un système de deux particules est le produit des opérateurs échelons des particules 1 et 2 :  $S_{\pm} = s_{1\pm} \cdot s_{2\pm}$ .

#### FONCTION D'ONDE TOTALE

À l'aide des développements effectués aux deux sous-sections précédentes, la fonction d'onde totale d'un système composé de deux particules indiscernables s'écrira de la façon suivante,

$$\psi_{j,k}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) = \phi_{j,k}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2),$$

où les fonctions d'onde  $\phi$  et  $\chi$  sont soit symétriques ou antisymétriques. Ainsi, la fonction d'onde totale s'exprime elle aussi sous une forme symétrique ou antisymétrique,

$$\psi_{j,k}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) = \begin{cases} \phi_{j,k}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ \phi_{j,k}^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \end{cases} \times \begin{cases} \chi^+(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) \\ \chi^-(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) \end{cases} \quad (1.13)$$

$$= \begin{cases} \psi^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) \\ \psi^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) \end{cases} \quad (1.14)$$

#### 1.4.2 LE PRINCIPE D'EXCLUSION DE PAULI

Désirant expliquer la structure régulière des raies émises par les atomes, Pauli formula en 1928 le principe d'exclusion : "Dans un atome, il ne peut y avoir deux

électrons ou plus avec les mêmes nombres quantiques. Si un électron existe dans un état décrit par les quatre nombres quantiques, cet état est dit occupé”.

De façon plus générale, le principe de Pauli s'énonce de la façon suivante : les fermions possèdent une fonction antisymétrique et les bosons une fonction d'onde symétrique. Bien qu'on ait tenté explicitement de mesurer des violations, tous les résultats expérimentaux supportent rigoureusement ce principe. Ainsi, la fonction d'onde pour ces deux grandes familles de particules s'écrira de la façon présentée au tableau 1.1 suivant.

Particule	Fonction d'onde
Bosons	$\psi^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) = \begin{cases} \phi_{j,k}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi^+(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) \\ \phi_{j,k}^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi^-(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) \end{cases}$
Fermions	$\psi^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) = \begin{cases} \phi_{j,k}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi^-(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) \\ \phi_{j,k}^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi^+(\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) \end{cases}$

TABLE 1.1: Fonctions d'onde symétrique et antisymétrique correspondant aux bosons et aux fermions.

### Exemple 1.2 Oscillateur harmonique 1D avec spin

Ajoutons maintenant la fonction d'onde de spin à l'exemple de l'oscillateur harmonique composé de deux électrons occupant les niveaux  $n_1$  et  $n_2$ . La fonction d'onde totale sera alors l'une des quatre fonctions d'onde suivantes,

$$\psi_{n_1, n_2}^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) = \begin{cases} \frac{1}{2} [\phi_{n_1}(x_1)\phi_{n_2}(x_2) + \phi_{n_1}(x_2)\phi_{n_2}(x_1)] (\uparrow_1\downarrow_2 - \uparrow_2\downarrow_1) \\ \frac{1}{2} [\phi_{n_1}(x_1)\phi_{n_2}(x_2) - \phi_{n_1}(x_2)\phi_{n_2}(x_1)] (\uparrow_1\uparrow_2) \\ \frac{1}{2} [\phi_{n_1}(x_1)\phi_{n_2}(x_2) - \phi_{n_1}(x_2)\phi_{n_2}(x_1)] (\uparrow_1\downarrow_2 + \uparrow_2\downarrow_1) \\ \frac{1}{2} [\phi_{n_1}(x_1)\phi_{n_2}(x_2) - \phi_{n_1}(x_2)\phi_{n_2}(x_1)] (\downarrow_1\downarrow_2) \end{cases}$$

Sans interaction entre les deux électrons, ces quatre états sont dégénérés. Plus réalistement, l'interaction coulombienne repousse les électrons d'autant plus fortement que ceux-ci sont près l'un de l'autre ce qui lèvera la dégénérescence du triplet et du singulet.

Rappelons-nous que la fonction d'onde spatiale symétrique regroupe les deux électrons alors que la solution antisymétrique les disperse. Ainsi, l'énergie de répulsion électrostatique ajoutée au système sera grande pour deux électrons se voisinant d'avantage. On peut dès lors affirmer que l'état formé d'une solution spatiale symétrique (l'état de spin singulet) sera à plus haute énergie comparativement à l'état formé d'une solution spatiale antisymétrique (l'état de spin triplet).<sup>9</sup>

Pour terminer cet exemple, considérons maintenant que les deux électrons sont dans le même état quantique,  $n_1 = n_2$ . Il découle du développement présenté ci-dessus que l'état spatial antisymétrique n'est pas une solution valide, car  $\phi_{n_1, n_2}^-(x_1, x_2) = 0$  ne possède bien entendu aucune signification physique. Ainsi, pour tout état où  $n_1 = n_2$ , le spin des électrons doit nécessairement être un état singulet dont les spins sont opposés ( $S = 0$ ), en accord avec le principe de Pauli. Pour l'état fondamental ( $n_1 = n_2 = 0$ ), la fonction d'onde proprement normalisée ne peut être que,

9. Il s'agit de l'explication physique derrière la première loi de Hund.

$$\psi_{0,0}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_0(x_1) \phi_0(x_2) (\uparrow_1 \downarrow_2 - \uparrow_2 \downarrow_1).$$

## 1.5 NIVEAUX D'ÉNERGIES SELON LA THÉORIE DES PERTURBATIONS

Nous allons déterminer l'énergie de l'état fondamental et du premier niveau excité à l'aide de la théorie des perturbations. Remarquons avant de débiter que l'hamiltonien 1.1 ne dépend pas du spin des électrons. Ainsi, il est suffisant de considérer la partie spatiale de la fonction d'onde dans les calculs énergétiques.

### 1.5.1 THÉORIE DES PERTURBATIONS

La méthode des perturbations consiste à séparer les termes de l'hamiltonien en deux parties selon leur importance relative. Ici, même si nous savons que le terme exprimant la répulsion coulombienne entre les électrons n'est pas vraiment petit devant la somme des autres termes, nous allons tout de même faire l'hypothèse que c'est le cas.

En l'absence de répulsion, les électrons sont indépendants et l'hamiltonien est séparable, on obtient alors l'équation de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde. La solution est le produit des fonctions d'onde des deux électrons,  $\phi_{(n_1, l_1, m_1), (n_2, l_2, m_2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{n_1, l_1, m_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{n_2, l_2, m_2}(\mathbf{r}_2)$ . Étant donné que ces électrons sont indiscernables, nous devons symétriser la fonction d'onde spatiale,

$$\begin{aligned} \phi_{(n_1, l_1, m_1), (n_2, l_2, m_2)}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{n_1, l_1, m_1}(\mathbf{r}_1) \phi_{n_2, l_2, m_2}(\mathbf{r}_2) \pm \phi_{n_1, l_1, m_1}(\mathbf{r}_2) \phi_{n_2, l_2, m_2}(\mathbf{r}_1)) \end{aligned} \quad (1.15)$$

où les indices + et – correspondent aux fonctions d'onde symétrique et anti-symétrique, respectivement. Au premier ordre de la théorie des perturbations, l'énergie est donnée par<sup>10</sup>

$$\begin{aligned} E_{j,k}^{\pm} &= \left\langle \phi_{j,k}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left| H_1 + H_2 + H_{e,e} \right| \phi_{j,k}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &= \left\langle \phi_j(\mathbf{r}_1) \left| H_1 \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \right\rangle + \left\langle \phi_k(\mathbf{r}_2) \left| H_2 \right| \phi_k(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \phi_{j,k}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left| H_{e,e} \right| \phi_{j,k}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{Z^2}{n_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_e a_0^2} \frac{Z^2}{n_2^2} + \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \phi_{j,k}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_{j,k}^{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle \end{aligned} \quad (1.16)$$

Il fut aisé de calculer les deux premiers termes, car nous travaillons avec les fonctions propres de l'hamiltonien non perturbé ; ils correspondent simplement à l'énergie de deux hydrogénoïdes indépendants. Après substitution de la fonction d'onde, le troisième terme est composé de deux intégrales ayant des significations distinctes,

Les relations suivantes seront fréquemment utilisées :  $\frac{\hbar^2}{m_e a_0^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 2\text{Ry}$ , où un Rydberg (Ry) est égal à 13.606 eV

10. Pour simplifier la notation,  $(n_1, l_1, m_1) \rightarrow j$  et  $(n_2, l_2, m_2) \rightarrow k$

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \phi_{j,k}^\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_{j,k}^\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle = \\ \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\ \pm \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(\mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_1) \right\rangle \end{aligned} \quad (1.17)$$

La première est l'*intégrale directe* et la deuxième est l'*intégrale d'échange*. Puisque tous les termes de l'intégrande commutent, l'intégrale directe s'exprime de la façon suivante,

$$E_d = \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \right\rangle \quad (1.18)$$

$$= \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle |\phi_j(\mathbf{r}_1)|^2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| |\phi_k(\mathbf{r}_2)|^2 \right\rangle \quad (1.19)$$

Il ressort clairement que l'intégrale directe représente la répulsion entre les densités de probabilité des deux électrons, c'est pourquoi on l'appelle parfois *intégrale de Coulomb*.<sup>11</sup>

Quant à l'intégrale d'échange,

$$E_e = \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(\mathbf{r}_2) \phi_k(\mathbf{r}_1) \right\rangle, \quad (1.20)$$

elle origine de l'indiscernabilité des particules; il est donc plus difficile de lui donner une interprétation physique.

L'énergie totale est

$$E_{n_1, l_1, n_2, l_2}^\pm = E_H + E_d \pm E_{ex}.$$

où  $E_H$  est l'énergie des deux électrons sans interaction coulombienne,  $E_1 + E_2$ . Les électrons représentés par une fonction d'onde spatiale symétrique se voient d'avantage, donc leur énergie de répulsion sera plus grande. À l'inverse, une fonction d'onde spatiale antisymétrique réduit l'énergie de répulsion des deux électrons. Si nous considérons la fonction d'onde totale incluant le spin, ceci implique que l'état triplet est l'état de moindre énergie lorsque  $j \neq k$ .

### 1.5.2 L'ÉTAT FONDAMENTAL : $1s^2$

Calculons d'abord à l'aide de la théorie des perturbations l'énergie du niveau fondamental pour lequel  $n_1 = n_2 = 1$  et  $l_1 = l_2 = 0$ . Le niveau fondamental est toujours un singulet<sup>12</sup> et la fonction d'onde spatiale devra être symétrique sous l'effet d'une permutation des électrons, ce qui est le cas pour le produit de deux fonctions d'onde hydrogénoïde  $1s$  :  $\phi_{100,100}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2)$ .

11. Cette appellation est trompeuse, car les deux intégrales découlent directement de l'interaction coulombienne entre les deux électrons.

Si  $j = k$ , l'état est nécessairement un singulet.

12. Il n'y aura donc pas d'énergie d'échange à calculer.

L'énergie de liaison entre le noyau et les électrons est deux fois l'énergie de l'atome hydrogénoïde de numéro atomique  $Z$ ,  $E_H = -2Z^2\text{Ry}$ . L'énergie de répulsion représente la perturbation et se calcule à partir de l'intégrale directe,

$$E_d = \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\ = \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \int \int |\phi_{1,0,0}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_{1,0,0}(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.21)$$

En insérant la fonction d'onde, on obtient

$$E_d = \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \int \int |\phi_{1,0,0}(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_{1,0,0}(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.22) \\ = \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \int \int 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-2Zr_1/a_0} |Y_{0,0}(\theta_1, \varphi_1)|^2 \left( \frac{1}{r_{12}} \right) \cdot \\ 4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 e^{-2Zr_2/a_0} |Y_{0,0}(\theta_2, \varphi_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Pour l'évaluation des intégrales impliquant un terme de la forme  $\frac{1}{r_{12}}$ , l'identité suivante s'avère très utile

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_>} \sum_{l', m'} \left( \frac{4\pi}{2l+1} \right) \left( \frac{r_<}{r_>} \right)^l Y_{l', m'}^*(\theta_1, \varphi_1) Y_{l', m'}(\theta_2, \varphi_2) \quad (1.23)$$

où la sommation est sur tous les  $l'$  et  $m'$  et où  $r_<$  ( $r_>$ ) représente le plus petit (grand) de  $r_1$  et  $r_2$ . L'intégrale sur la partie angulaire permet de donner à cette identité une forme moins intimidante. Pour les coordonnées des deux électrons, l'intégrale sur la partie angulaire prendra la forme suivante,

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{0,0}^*(\theta, \varphi) Y_{0,0}(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta, \varphi)^* \sin \theta d\theta d\varphi.$$

En utilisant l'orthogonalité des harmoniques sphériques, cette intégrale est égale à zéro, sauf si  $l = m = 0$ . Donc, dans notre cas particulier, l'équation 1.23 se réduit à

$$\frac{1}{r_{12}} \rightarrow \frac{4\pi}{r_>}$$

Après avoir effectué les intégrales angulaires, l'intégrale directe devient,

$$E_d = \frac{\hbar^2}{m_e a_0} 16 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-2Zr_1/a_0} \left( \frac{1}{r_>} \right) e^{-2Zr_2/a_0} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \quad (1.24)$$

Pour évaluer les intégrales selon  $r_1$  et  $r_2$ , il est nécessaire de séparer le domaine d'intégration selon les cas  $r_1 < r_2$  et  $r_1 > r_2$ ,

Pour un hydrogénoïde  $\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ , où

$$R_{1,0}(\rho) = \frac{Z}{na_0} r = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho},$$

$$R_{2,0}(\rho) = 2 \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} (1 - \rho) e^{-\rho},$$

$$R_{2,1}(\rho) = \frac{2}{\sqrt{3}} \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho},$$

$$R_{3,0}(\rho) = 2 \left( \frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} (1 - 2\rho + \frac{2}{3}\rho^2) e^{-\rho},$$

$$R_{3,1}(\rho) = \frac{4\sqrt{2}}{3} \left( \frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \rho (1 - \frac{1}{2}\rho) e^{-\rho},$$

$$R_{3,2}(\rho) = \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}} \left( \frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho},$$

et

$$Y_{0,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}},$$

$$Y_{1,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,$$

$$Y_{1,\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{2,0}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1),$$

$$Y_{2,\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi},$$

$$Y_{2,\pm 2}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi}$$

$$E_d = \frac{\hbar^2}{m_e a_0} 16 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^6 \int_0^\infty e^{-2Zr_2/a_0} \left( \underbrace{\int_0^{r_2} e^{-2Zr_1/a_0} \frac{r_1^2}{r_2} dr_1}_{r_2 > r_1} + \underbrace{\int_{r_2}^\infty e^{-2Zr_1/a_0} \frac{r_1^2}{r_1} dr_1}_{r_2 > r_1} \right) dr_2. \quad (1.25)$$

Après avoir effectué ces intégrales relativement simples, on obtient finalement pour l'énergie directe

$$E_d = \frac{5}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{a_0} = \frac{5}{4} Z \text{Ry}$$

Pour l'atome d'hélium, on trouve  $E_d = 34.02$  eV. Comme mentionnée précédemment, l'énergie d'échange est égale à zéro pour le niveau fondamental, puisque seul l'état singulet est permis par le principe de Pauli. Alors, l'énergie de l'atome d'hélium est  $E_{1s,1s} = Z(\frac{5}{4} - 2Z)\text{Ry} \approx -74.83$  eV. Expérimentalement, l'énergie nécessaire pour ioniser les deux électrons est de 78.62 eV, donc la différence est seulement de 4.8%. Cet accord est étonnant, car le terme de perturbation est significatif par rapport à l'énergie du système non perturbé. En effet, l'énergie de répulsion représente 31% de l'énergie totale ! Étant donné que cet aspect soulève certains doutes sur la validité de notre calcul, il faut rester prudent lors de l'analyse.

Le tableau 1.2 présente les résultats obtenus pour plusieurs atomes à deux électrons. On s'aperçoit que l'accord avec les données expérimentales s'améliore avec  $Z$ . Étant donné que l'énergie de liaison croît selon  $Z^2$  et que la répulsion croît selon  $Z$ , l'importance de la perturbation diminue avec  $Z$  et l'approximation fonctionne beaucoup mieux.

Element	$E_H$	$E_d$	$E_{Tot.}$	$E_{exp}$	Différence
He	-108.8	34.0	-74.8	-78.62	4.8 %
Li <sup>+</sup>	-244.9	51.0	-193.9	-197.14	1.6 %
Be <sup>2+</sup>	-435.4	68.0	-367.4	-369.96	0.7 %
B <sup>3+</sup>	-680.3	85.0	-595.3	-596.4	0.2%
C <sup>4+</sup>	-979.8	101.2	-877.6	-876.2	-0.16%

TABLE 1.2: Énergie d'un atome à deux électrons. Comparaison entre les données expérimentales ( $E_{exp}$ ) et les résultats de la technique des perturbations.  $E_H$  et  $E_d + E_d$  représentent les énergies de liaison calculées à l'ordre 0 et 1, respectivement. Les énergies sont en eV.

Pour améliorer davantage ce résultat, il est possible d'appliquer la théorie des perturbations au deuxième ordre, mais le traitement mathématique devient assez lourd.

### 1.5.3 ÉTATS EXCITÉS : CONFIGURATION : 1s-2s

Pour chacun des états excités, l'interaction d'échange entre en jeu et lève la dégénérescence du triplet et du singulet.<sup>13</sup> L'énergie de la configuration  $1s n l$  est

13. Le singulet est associé à la fonction d'onde spatiale symétrique (+) et le triplet à la fonction d'onde spatiale antisymétrique (-).

donnée par,

$$\begin{aligned}
 E_{1s, nl}^{\pm} &= E_H + E_d + E_e \\
 &= E_H + \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{n,l,m}(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{n,l,m}(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\
 &\quad \pm \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{n,l,m}(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_{100}(\mathbf{r}_2) \phi_{n,l,m}(\mathbf{r}_1) \right\rangle \quad (1.26)
 \end{aligned}$$

où  $E_H$  représente la somme des énergies *hydrogéniques* d'un électron dans le niveau  $1s$  et un deuxième dans le niveau  $nl$ . Il est relativement complexe de faire ce calcul pour un état excité quelconque  $nl$ , nous allons nous contenter de faire le calcul pour l'état  $1s2s$ .

L'énergie de liaison des deux électrons est égale à  $E_H = -Z^2(1 + \frac{1}{2^2})\text{Ry}$ . L'énergie directe se calcule de la façon suivante,

$$\begin{aligned}
 E_d &= \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\
 &= \frac{\hbar^2}{m_e a_0} 2^4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^3 \sum_{l,m} \left( \frac{4\pi}{2l+1} \right) \\
 &\quad \cdot \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_1/a_0} \left( 1 - Z \frac{r_2}{2a_0} \right)^2 e^{-Zr_2/a_0} \frac{1}{r_{>}} \left( \frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^l \quad (1.27) \\
 &\quad \cdot \int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 Y_{0,0}^2(\theta_1, \varphi_1) Y_{l,m}^*(\theta_1, \varphi_1) \\
 &\quad \cdot \int_0^\pi d\theta_2 \sin \theta_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 Y_{0,0}^2(\theta_2, \varphi_2) Y_{l,m}(\theta_2, \varphi_2)
 \end{aligned}$$

où nous avons utilisé l'identité 1.23. Les intégrales angulaires sont nulles pour tout  $l$  et  $m$  différent de 0 et sont toutes deux égales à  $(4\pi)^{-1/2}$  pour  $l = m = 0$ . Ainsi,

$$\begin{aligned}
 E_d &= \frac{\hbar^2}{m_e a_0} 2^4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^3 \\
 &\quad \cdot \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 e^{-2Zr_1/a_0} \left( 1 - Z \frac{r_2}{2a_0} \right)^2 e^{-Zr_2/a_0} \frac{1}{r_{>}} \quad (1.28)
 \end{aligned}$$

Pour effectuer cette intégrale, il est nécessaire de séparer le domaine d'intégration selon  $r_1 = r_{>}$  et  $r_2 = r_{>}$ ,

$$\begin{aligned}
 E_d &= \frac{\hbar^2}{m_e a_0} 2^4 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^3 \left( \frac{Z}{2a_0} \right)^3 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-2Zr_1/a_0} \\
 &\quad \cdot \left[ \int_0^{r_1} dr_2 \frac{r_2^2}{r_1} \left( 1 - Z \frac{r_2}{2a_0} \right)^2 e^{-Zr_2/a_0} + \int_{r_1}^\infty dr_2 \frac{r_2^2}{r_2} \left( 1 - Z \frac{r_2}{2a_0} \right)^2 e^{-Zr_2/a_0} \right] \quad (1.29)
 \end{aligned}$$

Les intégrales de Slater sont des intégrales de volume du produit de trois harmoniques sphériques. Les plus communes sont compilées dans de nombreux ouvrages, dont celui-ci

Procédant par intégration par partie, on trouve,

$$E_d = \frac{\hbar^2}{m_e a_0} 2^4 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^3 \left[ \frac{7a_0^5}{486Z^5} + \frac{44a_0^5}{486Z^5} \right] = \frac{34}{81} ZRy \quad (1.30)$$

Pour le calcul de l'énergie d'échange, on procède de façon similaire,

$$\begin{aligned} E_e &= \pm \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \left\langle \phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{200}(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_{100}(\mathbf{r}_2) \phi_{200}(\mathbf{r}_1) \right\rangle \\ &= \pm \frac{\hbar^2}{m_e a_0} 2^4 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^3 \sum_{l,m} \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right) \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \\ &\quad \cdot e^{-Zr_1/a_0} \left(1 - Z \frac{r_2}{2a_0}\right) e^{-Zr_2/2a_0} \frac{1}{r_{>}} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}}\right)^l e^{-Zr_2/a_0} \left(1 - Z \frac{r_1}{2a_0}\right) e^{-Zr_1/2a_0} \\ &\quad \cdot \int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 Y_{0,0}^2(\theta_1, \varphi_1) Y_{l,m}^*(\theta_1, \varphi_1) \\ &\quad \cdot \int_0^\pi d\theta_2 \sin \theta_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 Y_{0,0}^2(\theta_2, \varphi_2) Y_{l,m}(\theta_2, \varphi_2) \end{aligned} \quad (1.31)$$

Encore une fois, les intégrales angulaires se simplifient et il ne reste qu'un terme à la sommation,

$$E_e = \pm \frac{\hbar^2}{m_e a_0} 2^4 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^3 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 r_2^2 \quad (1.32)$$

$$\cdot e^{-Zr_1/a_0} \left(1 - Z \frac{r_2}{2a_0}\right) e^{-Zr_2/2a_0} \frac{1}{r_{>}} e^{-Zr_2/a_0} \left(1 - Z \frac{r_1}{2a_0}\right) e^{-Zr_1/2a_0} \quad (1.33)$$

$$(1.34)$$

On divise le domaine d'intégration en deux,

$$\begin{aligned} E_e &= \pm \frac{\hbar^2}{m_e a_0} 2^4 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^3 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 e^{-Zr_1/a_0} \left(1 - Z \frac{r_1}{2a_0}\right) e^{-Zr_1/2a_0} \\ &\quad \cdot \left[ \int_0^{r_1} dr_2 \frac{r_2^2}{r_1} e^{-Zr_2/a_0} \left(1 - Z \frac{r_2}{2a_0}\right) e^{-Zr_2/2a_0} \right. \\ &\quad \left. + \int_{r_1}^\infty dr_2 \frac{r_2^2}{r_2} e^{-Zr_2/a_0} \left(1 - Z \frac{r_2}{2a_0}\right) e^{-Zr_2/2a_0} \right] \end{aligned} \quad (1.35)$$

Procédant par intégration par partie, on trouve,

$$E_d = \pm \frac{\hbar^2}{m_e a_0} 2^4 \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^3 \left[ \frac{4a_0^5}{729Z^5} + \frac{4a_0^5}{729Z^5} \right] = \pm \frac{32}{729} ZRy \quad (1.36)$$

Finalement, pour la configuration 1s-2s, l'énergie des niveaux est donnée par  $E_{1s2s} = (-1.25Z + 0.420 \pm 0.044)ZRy$ . Pour l'atome d'hélium, on obtient les valeurs numériques présentées au Tableau 1.3. On remarque immédiatement que

la méthode des perturbations appliquée à l'ordre 1 reproduit bien le comportement d'un système à deux électrons.

$E_H$ (eV)	$E_d$ (eV)	$E_e$ (eV)	$E_{Tot.}$ (eV)	$E_{Exp.}$ (eV)
-68.0	11.4	+1.2	-55.4	-58.4
-68.0	11.4	-1.2	-57.8	-59.1

Il est probablement irréaliste de s'attendre à de meilleurs résultats, car n'oublions pas que, encore une fois, la correction  $E_d + E_e$  est significative comparativement à  $E_H$ .

La Figure 1.3 illustre la densité de probabilité des fonctions d'onde symétriques et antisymétriques de l'état  $1s2s$  de l'atome d'hélium. Sur ces figures, la ligne noire représente la condition  $r_1 = r_2$ . Pour l'état singulet ( $\phi_{1s2s}^+(r_1, r_2)$ ), on remarque que la densité de probabilité est relativement importante lorsque  $r_1 = r_2$ . Pour l'état triplet, ( $\phi_{1s2s}^-(r_1, r_2)$ ), la densité de probabilité est nulle lorsque  $r_1 = r_2$ . Ces deux comportements impliquent que la répulsion coulombienne du triplet sera réduite comparativement à celle du singulet.

Comparativement à la configuration  $1s^2$ , l'énergie de répulsion est considérablement plus petite dans la configuration  $1s2s$  ( $34$  vs.  $11 \pm 1.2$  eV). Naturellement, puisque les électrons sont dans des orbitales différentes, ils interagissent moins. Pour un atome à deux électrons dans la configuration  $1snl$ , on s'attend à ce que l'énergie de répulsion ( $E_d \pm E_e$ ) diminue avec  $n$ , car lorsque  $n$  est grand, le rayon de la fonction d'onde d'indice  $n$  augmente et celle-ci chevauche de moins en moins la fonction d'onde de l'électron  $1s$ .

On peut maintenant aisément remarquer pourquoi l'approche de la théorie des perturbations est insatisfaisante. Dans la limite où  $n$  est grand, l'électron excité voit un noyau de charge  $+Ze$  et un électron  $1s$  dont la charge  $-1e$  est concentrée très près du noyau. Dans cette condition, le théorème de Gauss suggère qu'un électron fortement excité ne devrait ressentir que l'attraction d'un noyau *écrané* par l'électron  $1s$ , produisant une charge effective  $(Z-1)e$ . Cependant, la méthode des perturbations impose l'utilisation des fonctions d'onde hydrogénoïdes où seulement la charge réelle du noyau intervient. Ainsi, elle confine davantage les électrons dans un même volume et mène à une énergie de répulsion qui est trop élevée.

Pour les atomes multiélectroniques, l'écrantage de la charge nucléaire par les électrons joue un rôle important que la théorie des perturbations arrive mal à considérer : un électron ne ressent pas la charge  $+Ze$ , mais seulement une fraction de celle-ci. Nous présentons à la section suivante la méthode variationnelle. Cette méthode relativement simple permettra de tenir compte beaucoup plus adéquatement du phénomène d'écrantage et offrira un accord expérimental plus satisfaisant.

TABLE 1.3: Énergie de la configuration  $1s2s$  de l'atome d'hélium.  $E_{Tot.}$  et  $E_{Exp.}$  représentent les énergies calculées et mesurées.

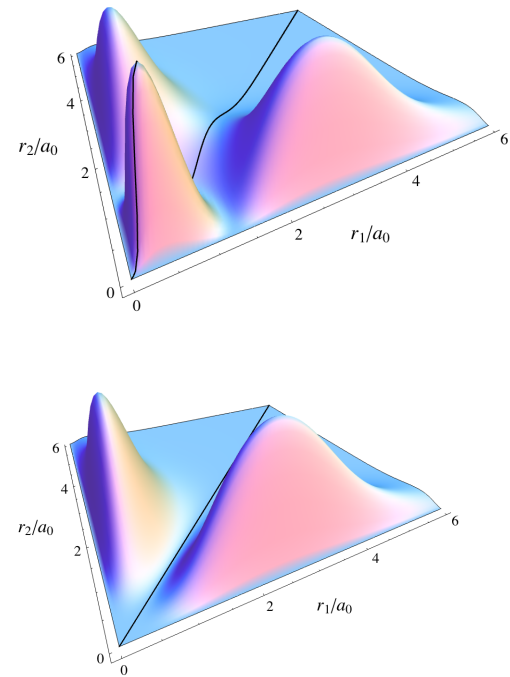


FIGURE 1.3:  $|\phi_{1s2s}^+(r_1, r_2)|^2$  (haut) et  $|\phi_{1s2s}^-(r_1, r_2)|^2$  (bas). La ligne noire représente la condition  $r_1 = r_2$ .

Il est possible d'utiliser la technique des perturbations à un ordre supérieur afin d'obtenir un meilleur résultat. Mais, pour exprimer la fonction d'onde perturbée, il sera nécessaire de faire le calcul de l'intégral de Coulomb sur tous les états supérieurs, ce qui représente une tâche formidable.

## 1.6 NIVEAUX D'ÉNERGIE SELON LA MÉTHODE VARIATIONNELLE

La fonctionnelle  $E(\phi_0) = \langle \phi_0 | H | \phi_0 \rangle$  donne l'énergie d'un système dans l'état  $\phi_0$ . Si  $\Phi_0$  est la fonction d'onde de l'état fondamental<sup>14</sup>, alors  $E(\phi_0) \geq E(\Phi_0)$ . En minimisant l'énergie du système, la méthode variationnelle permet de déterminer la fonction d'onde  $\phi_0$  s'approchant de  $\Phi_0$ . Étant donné que cette méthode détermine la valeur maximale que peut prendre l'énergie, il est stratégiquement important de choisir une fonction d'essai appropriée, car la qualité des résultats en dépendra.

Ce principe s'applique aussi bien aux niveaux excités qu'au niveau fondamental. Après avoir déterminé la fonction d'onde du niveau fondamental  $\phi_0$ , il suffira de construire une fonction d'onde du niveau excité,  $\phi_1$ , orthogonale à  $\phi_0$ . En appliquant itérativement cette procédure, il est possible de déterminer les fonctions d'onde des premiers niveaux excités.

14. Bien sûr,  $\Phi_0$  est inconnue

### 1.6.1 CONFIGURATION $1s^2$

Pour débiter, nous allons contraindre les deux électrons à occuper deux orbitales  $1s$ , mais nous n'utiliserons pas les fonctions d'onde hydrogénoïdes comme nous l'avons fait à la section précédente. Pour ce développement, nous allons utiliser une version légèrement modifiée où le nombre atomique  $Z$  de la fonction d'onde  $\phi_{100}$  est remplacé par le paramètre variationnel  $\zeta$ . La valeur de  $\zeta$  minimisant l'énergie représentera la charge effective ressentie par un électron  $1s$  en présence d'un deuxième électron  $1s$ . La fonction d'essai proposée est donc,

$$\phi_{100}(r, \zeta) = 2 (\zeta/a_0)^{3/2} e^{-\frac{\zeta}{a_0} r}$$

et la fonction d'onde symétrique du niveau fondamental  $1s^2$  est

$$\begin{aligned} \phi_{1s^2}(r_1, r_2, \zeta) &= \phi_{100}(r_1, \zeta) \phi_{100}(r_2, \zeta) \\ &= 2 (\zeta/a_0)^{3/2} e^{-\frac{\zeta}{a_0} r_1} 2 (\zeta/a_0)^{3/2} e^{-\frac{\zeta}{a_0} r_2} \\ &= 4 (\zeta/a_0)^3 e^{-\frac{\zeta}{a_0} r_1} e^{-\frac{\zeta}{a_0} r_2}. \end{aligned} \tag{1.37}$$

En insérant cette fonction d'onde dans l'équation 1.1, on trouve que l'énergie de notre système est

$$E(\zeta) = (\zeta^2 - 2Z\zeta + \frac{5}{8}\zeta)2\text{Ry}.$$

Ces trois termes représentent respectivement l'énergie cinétique, l'énergie d'attraction électrons-noyau et l'énergie de répulsion electron-électron. La condition minimisant l'énergie totale  $\frac{dE}{d\zeta} = 0$  donne  $\zeta = Z - 5/16$  et  $E_0 = (-Z^2 + \frac{5}{8}Z - \frac{5^2}{16^2})2\text{Ry}$ . Pour l'atome d'hélium, on trouve  $\zeta = 1.688$ . Le tableau 1.4 présente les résultats de la méthode variationnelle et les compare à ceux obtenus à

Attention, le nombre atomique  $Z$  que l'on retrouve dans l'équation de Schrödinger est inchangé. Ici, on se permet de modifier la fonction d'onde, jamais l'hamiltonien !

Énergie	Théorie des perturbations (eV)	Méthode variationnelle (eV)	Expérience (eV)
$E_H$	-108.8	-106.2	
$E_d$	34	28.7	
$E$	-74.8	-77.5	-78.62

l'aide de la méthode des perturbations. La présente méthode est beaucoup plus satisfaisante et tout aussi simple à utiliser.

L'accord avec les données expérimentales est bien meilleur lorsque l'on considère que l'électron ne ressent pas l'intégralité de la charge du noyau  $+eZ$ , mais plutôt une fraction de celle-ci. Ceci permet de réduire l'énergie de répulsion et de s'approcher du résultat expérimental. Ce phénomène d'écrantage est relativement faible pour la configuration  $1s^2$ , car les fonctions d'onde des deux électrons se chevauchent considérablement. Il devient particulièrement important pour les états excités.

La densité de probabilité tracée à la Figure 1.4 démontre clairement l'effet de l'écrantage de la charge du noyau. Le rayon maximisant la densité de probabilité est maintenant  $r = \frac{a_0}{\zeta}$ .

Plusieurs autres phénomènes physiques peuvent être dégagés en modifiant la fonction d'onde d'essai initiale. Nous poursuivons en démontrant qu'il existe une corrélation spatiale entre les deux électrons : la position d'un électron influence la position de l'autre. Nous allons discuter de deux types de corrélation, radiale et angulaire.

Nous allons maintenant démontrer qu'afin de minimiser l'énergie de répulsion, les électrons ne possèdent pas tout à fait le même rayon moyen. La nouvelle fonction d'essai fera intervenir deux paramètres,  $\zeta_1$  et  $\zeta_2$ . Ceux-ci correspondent aux charges effectives ressenties par les deux électrons et déterminent le rayon le plus probable de la fonction d'onde de chacun des électrons. Posons comme fonction d'essai la fonction d'onde symétrique suivante,

$$\begin{aligned} \phi_{1s^2}(r_1, \zeta_1, r_2, \zeta_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{100}(r_1, \zeta_1)\phi_{100}(r_2, \zeta_2) + \phi_{100}(r_2, \zeta_1)\phi_{100}(r_1, \zeta_2)) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} 4 \left( \frac{\zeta_1 \zeta_2}{a_0^2} \right)^{3/2} \left( e^{-\frac{\zeta_1}{a_0} r_1} e^{-\frac{\zeta_2}{a_0} r_2} + e^{-\frac{\zeta_1}{a_0} r_2} e^{-\frac{\zeta_2}{a_0} r_1} \right). \end{aligned} \quad (1.38)$$

Après un calcul quelque peu fastidieux, on trouve la fonctionnelle suivante pour l'énergie,

$$\begin{aligned} E(\zeta_1, \zeta_2) &= \left[ \frac{\zeta_1^2 + 2\zeta_1\zeta_2 d^2 + \zeta_2^2}{2 + 2d^2} - Z(\zeta_1 + \zeta_2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\zeta_1}{1 + d^2} \left( 1 - \frac{2x + 1}{(1 + x)^3} + \frac{20x^3}{(1 + x)^5} \right) \right] 2Ry \end{aligned} \quad (1.39)$$

TABLE 1.4: Énergie de la configuration  $1s^2$  d'un atome d'hélium.

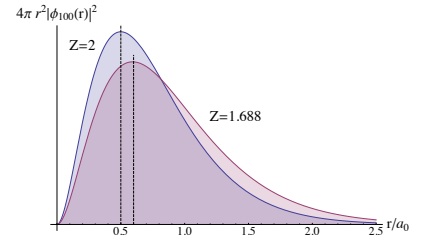


FIGURE 1.4: Densités de probabilité de fonctions d'onde hydrogénoïdes avec  $Z=2$  ou avec une charge effective de  $\zeta = 1.688$ . Cette charge effective est produite par le phénomène d'écrantage.

où  $x = \zeta_2/\zeta_1$  et  $d^2 = 64(\zeta_1\zeta_2)^3(\zeta_1 + \zeta_2)^{-6}$ . Le premier terme représente l'énergie cinétique, le deuxième l'attraction électrons-noyau et le troisième la répulsion des électrons. La solution numérique à cette équation donne pour l'atome d'hélium  $\zeta_1 = 1.1885$ ,  $\zeta_2 = 2.1832$  et une énergie de  $-78.25$  eV. Comparativement au résultat précédent, cette nouvelle fonction d'essai permet de minimiser davantage l'énergie en posant que les électrons occupent des rayons différents. La Figure 1.5 illustre les densités de probabilité des deux fonctions d'onde radiales minimisant l'énergie. Il est intéressant de noter que le positionnement des électrons sur deux *orbitales* différentes augmente, comparativement à la fonction d'essai à un paramètre, l'énergie cinétique et l'énergie d'attraction électrons-noyau de  $0.9$  eV, mais il permet de réduire la répulsion électron-électron de  $-1.7$  eV, produisant ainsi une réduction nette d'énergie.

Afin de tenir compte de la corrélation angulaire et radiale, la fonction d'onde suivante est utilisée

$$\phi_{1s^2} = (1 + c\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos \gamma})e^{-\zeta(r_1+r_2)/a_0} \quad (1.40)$$

où  $\gamma$  est l'angle entre les deux vecteurs représentant la position des électrons. Comme le requiert le niveau fondamental, la fonction d'onde spatiale est symétrique. L'énergie, minimisée avec les paramètres  $c = 0.3658$  et  $\zeta = 1.8497$ , est de  $-78.7$  eV, ce qui est en excellent accord avec l'énergie expérimentale de  $-78.62$  eV, démontrant que la corrélation angulaire est aussi un facteur important.

La Figure 1.6 présente les densités de probabilité en fonction de la position des électrons lorsque l'angle  $\gamma$  est de  $0$  et  $\pi$ . Lorsque  $\gamma = 0$ , les deux électrons sont à la même position angulaire et pour s'éviter, les rayons les plus probables sont différents et égaux à  $(r_1, r_2) = (0.662, 0.457)a_0$  ou à  $(0.457, 0.662)a_0$ . Lorsque  $\gamma = \pi$ , les électrons sont à l'opposé l'un de l'autre et le rayon le plus probable est le même pour les deux électrons,  $r_1 = r_2 = 0.625a_0$ .

Comparativement à la théorie des perturbations, la méthode variationnelle donne un meilleur accord avec les résultats expérimentaux et aide à dégager certains effets essentiels à la compréhension de l'atome d'hélium, tels que l'écrantage et les corrélations radiales et angulaires.

### 1.6.2 ÉTATS EXCITÉS : CONFIGURATION $1s2s$

Il est évident que la méthode variationnelle est avantageuse pour le calcul des énergies des différents niveaux d'énergie, car elle permet de considérer relativement facilement l'écrantage, un effet qui devient de plus en plus important lorsque l'électron excité s'éloigne du noyau. Par contre, il n'est pas aisé de traiter de l'interaction d'échange lors des calculs variationnels, car l'utilisation d'une fonction d'onde symétrisée ajoute plusieurs termes au traitement mathématique. Nous allons donc procéder en deux étapes et recourir aux deux méthodes d'approximation que nous avons utilisées jusqu'à présent :

1. Nous allons utiliser la méthode variationnelle pour calculer l'énergie, mais nous allons omettre de symétriser la fonction d'onde électronique. Ceci im-

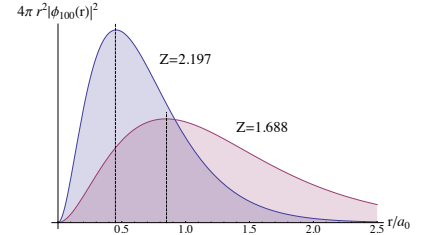


FIGURE 1.5: Densités de probabilité correspondant aux charges effectives  $\zeta = 1.1885$  et  $\zeta = 2.1832$ . La corrélation radiale des électrons résulte en des rayons moyen sensiblement différents.

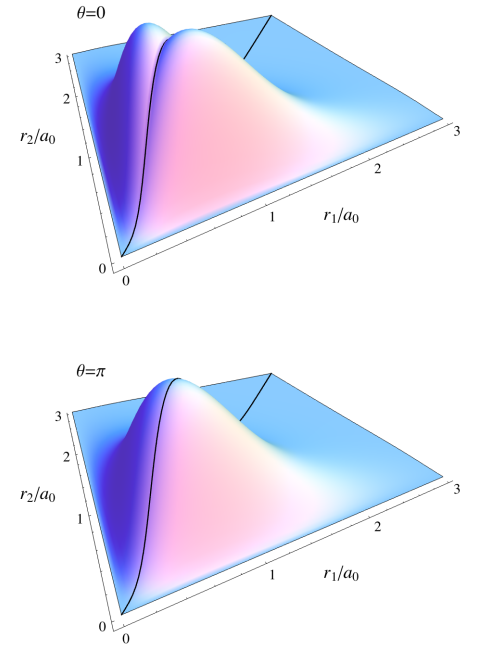


FIGURE 1.6: Densités de probabilité correspondant à la fonction d'onde présentée à l'équation 1.40 pour trois angles  $\gamma = 0$ ,  $\pi/4$  et  $\pi/2$ . La ligne noire représente la condition  $r_1 = r_2$

plique que les deux électrons sont *discernables* et que l'interaction d'échange n'est pas considérée.

2. Par la suite, nous allons symétriser la fonction d'onde et calculer l'interaction d'échange à l'aide de la théorie des perturbations.

Cette approche permet d'alléger considérablement les calculs et donne de relativement bons résultats, car l'écrantage est adéquatement considéré et, comme nous l'avons déterminé précédemment, l'interaction d'échange est relativement petite, de l'ordre de 1.2 eV pour l'atome d'hélium, donc il est tout à fait justifié de recourir à la méthode des perturbations.

Contrairement à la théorie des perturbations, la méthode variationnelle n'utilise pas les fonctions d'onde hydrogénoïdes, mais des versions modifiées de celles-ci. Il faudra donc s'assurer que les fonctions d'onde utilisées soient normalisées et orthogonales entre elles.<sup>15</sup>

Pour l'électron 1s de la configuration 1s2s, nous allons poser qu'il ressent toute la charge du noyau  $Z$ , car l'électron 2s est relativement éloigné et écrantera peu la charge nucléaire. Par contre, l'électron de la couche 2s devrait être considérablement écranté par l'électron 1s, nous allons donc utiliser pour le décrire la fonction hydrogénoïde 2s où  $Z$  sera remplacé par la charge effective  $\zeta$ . Cette charge effective sera notre paramètre variationnel. Ainsi, la fonction d'essai pour la configuration 1s2s est,

$$\begin{aligned}\phi_{1s2s}(r_1, r_2, \zeta) &= \phi_{1s}(r_1, Z)\phi_{2s}(r_2, \zeta) \\ &= 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Z\frac{r_1}{a_0}} \times 2\left(\frac{\zeta}{2a_0}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{\zeta r_2}{2a_0}\right) e^{-\zeta\frac{r_2}{2a_0}}.\end{aligned}\tag{1.42}$$

Cette fonction d'onde n'est pas admissible, car elle n'est pas orthogonale à la fonction d'onde du niveau fondamental<sup>16</sup>,  $\phi_{1s^2}(r_1, r_2, \zeta_{1s})$ . Puisque  $\phi_{1s}(r_1, Z)$  et  $\phi_{1s}(r_1, \zeta_{1s})$  représente le même état, l'orthogonalité des fonctions d'onde repose sur l'orthogonalité de fonctions  $\phi_{1s}(r_2, \zeta_{1s})$  et  $\phi_{2s}(r_2, \zeta)$ . L'intégrale sur tout l'espace du produit de ces deux fonctions donne

$$32\sqrt{2}(\zeta_{1s}\zeta)^{3/2} \frac{\zeta_{1s} - \zeta}{(2\zeta_{1s} + \zeta)^4}.$$

Comme  $\zeta$  n'est pas nécessairement égale à  $\zeta_{1s}$ , les deux fonctions de Laguerre ne sont plus mutuellement orthogonales. Il est donc nécessaire de modifier la fonction d'onde 1.42 en ajoutant les constantes  $c$  et  $d$ , la première établissant l'orthogonalité et la deuxième la normalisation,

$$\phi_{2s}(r_2, \zeta) = 2d\left(\frac{\zeta}{2a_0}\right)^{3/2} \left(1 - c\frac{\zeta r_2}{2a_0}\right) e^{-\zeta\frac{r_2}{2a_0}}.\tag{1.43}$$

15. Pour la fonction d'onde du niveau fondamental, nous allons utiliser la fonction d'onde variationnelle à un paramètre :

$$\begin{aligned}\phi_{1s^2}(r_1, r_2, \zeta_{1s}) &= \phi_{1s}(r_1, \zeta_{1s})\phi_{1s}(r_2, \zeta_{1s}) \\ &= 4\left(\frac{\zeta_{1s}}{a_0}\right)^3 e^{-\zeta_{1s}\frac{(r_1+r_2)}{a_0}}\end{aligned}\tag{1.41}$$

où  $\zeta_{1s} = Z - 5/16$  tel que déterminé à la section précédente.

16. Les fonctions d'onde associées à un opérateur hermitien tel que l'hamiltonien doivent absolument être orthogonales.

La condition d'orthogonalité est satisfaite avec  $c = (2Z - 5/8 + \zeta)/(3\zeta)$  et la normalisation est assurée par  $d = (1 - 3c + 3c^2)^{-1/2}$ . La fonction d'essai du niveau  $1s2s$  orthogonale à la fonction d'onde du niveau  $1s^2$  est alors,

$$\phi_{1s2s}(r_1, r_2, \zeta) = 2 \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Z \frac{r_1}{a_0}} \times 2d \left( \frac{\zeta}{2a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - c \frac{\zeta r_2}{2a_0} \right) e^{-\zeta \frac{r_2}{2a_0}}. \quad (1.44)$$

Étant donné que l'électron  $1s$  est dans un état propre de l'hamiltonien  $H_1$ , la somme de l'énergie cinétique et l'énergie d'attraction électron  $1s$ -noyau est simplement  $E_1 = -Z^2 R$ . Comme  $\phi_{2s}(r_2, \zeta)$  n'est pas un état propre de  $H_2$ , on calcule pour  $E_2$ ,

$$E_2(\zeta) = \frac{d^2}{4} \left( (1 - c + c^2)\zeta^2 - (4 - 8c + 6c^2)Z\zeta \right) \text{Ry}$$

Pour l'énergie de répulsion, l'intégrale directe donne

$$\begin{aligned} E_d(\zeta) &= \frac{4d^2 Z \zeta}{(2Z + \zeta)^5} \left( (16 + 8c(-4 + 3c))Z^4 + (40 + 20c(-4 + 3c))Z^3 \zeta \right. \\ &\quad + (32 + 20c(-4 + 3c))Z^2 \zeta^2 + (10 + 30c(-1 + c))Z \zeta^3 \\ &\quad \left. + (1 + 3c(-1 + c))\zeta^4 \right) \text{Ry}. \end{aligned} \quad (1.45)$$

La minimisation de la fonctionnelle  $E(\zeta) = E_1 + E_2(\zeta) + E_d(\zeta)$  donne une énergie de  $-58.62$  eV pour  $\zeta = 1.231$ . La figure 1.7 montre les deux composantes de la fonction d'onde  $\phi_{1s2s}(r_1, r_2, \zeta_{1s2s} = 1.231)$ . On remarque que l'électron  $1s$  écrante considérablement la charge nucléaire ressentie par l'électron  $2s$ , lui permettant de s'éloigner du noyau et de minimiser l'énergie de répulsion électron-électron.

Maintenant que la méthode variationnelle nous a permis de déterminer la fonction d'onde  $\psi_{1s2s}$ , nous allons utiliser la théorie des perturbations pour le calcul de l'énergie d'échange. Elle est donnée par l'intégrale,

$$E_e = \left\langle \phi(r_1, Z) \phi(r_2, \zeta_{1s2s}) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi(r_2, Z) \phi(r_1, \zeta_{1s2s}) \right\rangle,$$

où  $(r_{12})^{-1}$  se réduit simplement à  $(r_>)^{-1}$  après intégration de la partie angulaire. En intégrant sur  $r_1$  et  $r_2$ , on trouve

$$E_e = \frac{32d_{1s2s}^2 Z^3 \zeta_{1s2s}^3}{(2Z + \zeta_{1s2s})^7} \left( 20Z^2 + (20 - 50c_{1s2s})Z\zeta_{1s2s} \right. \quad (1.46)$$

$$\left. + (5 + -25c_{1s2s} + 33c_{1s2s}^2)\zeta_{1s2s}^2 \right) \text{Ry} \quad (1.47)$$

En insérant les valeurs numériques trouvées précédemment, on obtient  $E_e = 0.436$  eV. Comme  $E_e$  est significativement plus faible que  $E_d$ , l'utilisation de la théorie des perturbations est ici tout à fait appropriée.

Le tableau 1.5 donne les composantes énergétiques des premiers niveaux de l'atome d'hélium. Lorsque  $n$  et  $l$  augmente, on remarque que l'écrantage est très

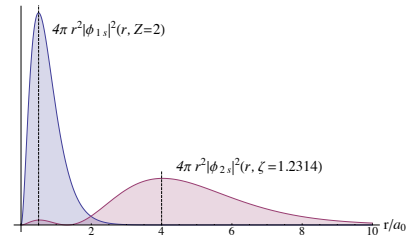


FIGURE 1.7: Densités de probabilité de fonction des deux fonctions d'onde composant  $\phi_{1s2s}(r_1, r_2, \zeta_{1s2s})$

efficace ( $\zeta \rightarrow 1$ ) et que énergie de répulsion directe et l'énergie d'échange diminuent, car le chevauchement des fonctions d'onde  $1s$  et  $nl$  diminue rapidement. Pour le niveau  $1s3d$ , l'écrantage est presque parfait et l'énergie de liaison de l'électron  $3d$  ( $-4.111\text{Ry} + 4\text{Ry} = 0.111\text{Ry}$ ) est identique à l'énergie d'ionisation du niveau  $n = 3$  ( $0.111\text{Ry}$ ) de l'atome d'hydrogène. Ainsi, lorsque le chevauchement des fonctions d'onde devient négligeable, les énergies des niveaux excités sont celles de l'atome d'hydrogène.

État	$\zeta$	$E_H$ (eV)	$E_d$ (eV)	$E_e$ (meV)	$E_{tot.}$ (eV)	$E_{exp.}$ (eV)
$1s2s$ ( $^3S$ )	1.2314	-65.52	6.901	-436	-59.06	-59.192
$1s2s$ ( $^1S$ )	1.2314	-65.52	6.901	+436	-58.18	-58.397
$1s2p$ ( $^3P$ )	1.0179	-64.75	6.894	-111	-57.96	-58.048
$1s2p$ ( $^1P$ )	1.0179	-64.75	6.894	111	-57.74	-57.793
$1s3s$ ( $^3S$ )	1.1460	-59.09	2.942	-85.2	-56.23	-56.293
$1s3s$ ( $^1S$ )	1.1460	-59.09	2.942	85.2	-56.06	-56.092
$1s3p$ ( $^3P$ )	1.0107	-58.97	3.029	-171	-55.96	-56.005
$1s3p$ ( $^1P$ )	1.0107	-58.97	3.029	171	-55.92	-55.925
$1s3d$ ( $^3D$ )	1.0002	-58.96	3.023	-0.35	-55.94	-55.937
$1s3d$ ( $^1D$ )	1.0002	-58.96	3.023	0.35	-55.94	-55.937

TABLE 1.5: Énergies des états excités de l'atome d'hélium calculées avec une combinaison de la méthode variationnelle et de la théorie des perturbations pour l'énergie d'échange.

## 1.7 LABORATOIRE

### 1.7.1 OBJECTIFS

Les objectifs de ce laboratoire sont les suivants :

- mesurer les spectres d'émission de plusieurs gaz atomiques ;
- calibrer la réponse spectrale d'un spectromètre ;
- identifier les transitions atomiques de l'hydrogène ;
- identifier les transitions atomiques de l'atome d'hélium ;
- interpréter les différences et les similarités entre les raies d'émission de l'atome d'hydrogène et d'hélium ;
- déterminer la séparation singulet-triplet de l'état  $1s2p$  de l'atome d'hélium ;
- comparer cette séparation à la valeur théorique calculée à l'aide de la méthode variationnelle et de la théorie des perturbations.

### 1.7.2 INSTRUMENTATION

L'instrumentation pour ce laboratoire est relativement simple, elle est composée de lampes à décharge et d'un spectromètre dans lequel un détecteur CCD est intégré.

#### LAMPE À DÉCHARGES

Nous utiliserons au cours de ce laboratoire des lampes à décharge afin de mesurer différents spectres. Il s'agit de lampes similaires aux lampes fluorescentes utilisées pour l'éclairage. Ces lampes sont composées de deux électrodes, la cathode et l'anode, placées sous atmosphère gazeuse (de l'hélium dans notre cas), tel que le montre la figure 1.8. Les lampes que nous utiliserons est placée dans une enceinte remplie d'azote.

Ce type de lampe émet de la lumière sous l'application d'une tension de quelques centaines de volts sur les électrodes. Son principe de fonctionnement est le suivant :

1. Lorsque la tension est appliquée, le potentiel électrique sur l'anode est suffisant pour générer de l'émission thermoionique. Les électrons ainsi éjectés sont accélérés sous l'effet du champ électrique vers la cathode. Ils subiront des collisions en chemin avec les atomes d'hélium. Ces collisions ont deux effets possibles : exciter un électron dans un niveau supérieur ou encore ioniser l'atome. Les atomes ionisés formeront un plasma et contribueront à leur tour à exciter le gaz. Les atomes excités seront responsables des transitions optiques observées.
2. La lampe atteint après quelques millisecondes un régime stationnaire. Le nombre d'atomes participant au plasma est alors stable et un courant (d'environ 1A) circule dans la lampe pour entretenir l'émission.

#### SPECTROMÈTRE

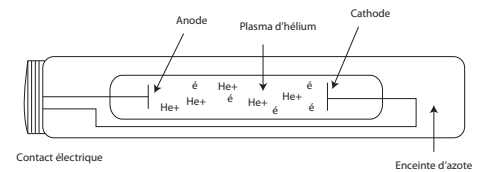


FIGURE 1.8: Schéma de la lampe à décharge d'hélium utilisée dans le laboratoire.

Le spectromètre utilisé dans ce laboratoire est le Ocean Optics USB4000 décrit plus en détails dans les annexes des laboratoires de spectroscopie. Pour plus d'informations sur l'acquisition de spectres à l'aide de cet appareil, référez-vous à l'annexe A.2. Notons que nous n'utiliserons pas de fibre optique à l'entrée du spectromètre étant donné que celle-ci transmet mal la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 400 nm.

### 1.7.3 MESURES AU LABORATOIRE

**Attention** : Soyez prudents lorsque vous manipulez les lampes à décharge. Elles sont fragiles et contiennent des gaz toxiques. Ne touchez pas à la surface des lampes à mains nues, car les graisses corporelles peuvent affecter leur bon fonctionnement.

La réponse du spectromètre en fonction de la longueur d'onde a été calibrée en usine. Cette calibration est acceptable pour de nombreuses applications, mais elle n'est pas suffisante pour la spectroscopie atomique où les raies d'émission sont très fines et où la précision désirée sur la position de ces raies est grande. Il sera nécessaire dans un premier temps de vérifier la calibration et d'obtenir la courbe de réponse du spectromètre afin de corriger les spectres mesurés lors de ce laboratoire.

Au cours du laboratoire, les lampes d'argon, de mercure et d'hélium seront branchées au contrôleur *Spectroline*. Ce contrôleur permet de faire varier le courant en régime stationnaire circulant dans une lampe. Pour allumer une lampe, voici la procédure :

- Placez la lampe sur son socle devant le spectromètre ;
- Branchez celle-ci tout en maintenant le contrôleur en position fermée ;
- Placez le courant au minimum.
- Allumez la lampe. Si elle ne s'allume pas ou si elle est instable, vous pouvez augmenter le courant. Toutefois, n'excédez pas la valeur indiquée pour chacun des gaz, au risque d'endommager la lampe.

La lampe à hydrogène est quant à elle déjà installée sur son contrôleur.

**Attention** : N'allumez pas la lampe à hydrogène pendant plus de 30 secondes car elle pourrait surchauffer. Après avoir éteint la lampe, attendez environ 30 s avant de la rallumer pour qu'elle refroidisse.

1. Mesurez le spectre d'une lampe de mercure pour calibrer le spectromètre sur les plus courtes longueurs d'onde. Pour s'assurer d'avoir une bonne calibration, il est utile de déplacer latéralement la lampe (ou le spectromètre) afin de maximiser l'intensité d'une raie. De cette façon, vous vous assurez que la lampe est bien centrée par rapport au spectromètre. Ce centrage devrait être répété à chaque fois que vous changez de lampe.
2. Mesurez le spectre d'une lampe d'argon pour calibrer les longues longueurs d'onde.
3. Assurez-vous d'obtenir suffisamment de raies pour calibrer le spectre visible de 380 à 750 nm.

Ensuite,

4. Mesurez le spectre d'émission d'un gaz d'hélium. Il sera nécessaire de prendre plusieurs spectres avec différents temps d'intégration afin de mesurer 1) les raies intenses sans saturer le détecteur et 2) les raies les plus faibles en ne se souciant pas de saturer le détecteur à la position des raies intenses.
5. Assurez-vous d'avoir mesuré les raies aux positions *approximatives* suivantes : 363, 373, 384, 416 et 440 nm.
6. Mesurez finalement le spectre de la lampe à hydrogène. Vous devrez mesurer deux spectres : le premier en évitant de saturer les raies les plus intenses, puis le deuxième en saturant ces raies pour observer quelques raies supplémentaires.

#### 1.7.4 ANALYSE EXPÉRIMENTALE

1. Utilisez la table de référence 1.6 afin de déterminer la correction à apporter aux longueurs d'onde expérimentales. Afin de vérifier l'identification des raies, il est souvent utile de considérer la séparation entre les raies plutôt que la position de celles-ci.
2. En considérant les raies de référence exactes, tracez l'erreur du spectromètre en fonction de la longueur d'onde. Faites un ajustement de courbe polynomiale (fit) appropriée (constante, linéaire, quadratique, etc.) afin de trouver une courbe de calibration qui décrira l'erreur du spectromètre en fonction de la longueur d'onde.
3. Corrigez toutes les raies mesurées à l'aide de cette réponse spectrale.

Hg(Ar)	HgNe	Xenon	Argon	Krypton
184.9	253.65	418.0	294.3	427.4
187.1	296.73	419.3	415.9	432.0
194.2	302.15	433.1	420.1	435.5
253.65	312.57	439.6	427.7	457.7
265.4	313.151	444.8	476.5	461.9
284.8	313.181	446.2	488.0	465.9
302.2	365.02	473.4	696.54	473.9
312.571	404.66	480.7	738.40	476.6
313.151	435.84	483.0	750.39	483.2
313.181	546.07	508.1	751.47	557.0
320.8	576.96	529.2	763.51	587.1
326.4	579.07	531.4	772.381	758.74
345.2	614.31*	554.0	772.421	760.15
365.02	638.30*	541.9	794.82	769.45
404.66	640.111*	547.2	801.48	769.45
435.84	640.221*	597.7	811.53	785.48
546.07	650.65*	603.6	826.45	805.95

Hg(Ar)	HgNe	Xenon	Argon	Krypton
576.96	703.24*	605.1	840.82	810.44
579.07		609.8	842.46	811.29
615.0		659.5	912.3	819.00
		680.5	922.4	826.32
		699.1	965.8	829.81
		823.2		829.81
		828.0		850.9
		834.7		877.7
		840.9		975.2
		881.9		
		895.2		
		980.0		
		992.3		

TABLE 1.6: Longueur d'onde (en nm) des principales raies d'émission de plusieurs gaz atomiques. Ces données ont été validées par les laboratoires nationaux de métrologie.

L'analyse des raies d'émission de l'atome d'hélium est basée sur les trois considérations suivantes :

- On considère que les transitions observables dans le visible sont l'équivalent des raies de Balmer pour l'atome d'hélium ( $n \geq 3 \rightarrow n = 2$ ), car les transitions  $n \geq 2 \rightarrow n = 1$  sont dans l'ultraviolet et la plupart des transitions ( $n \geq 4 \rightarrow n = 3$ ) sont probablement dans l'infrarouge.
- Les transitions électroniques aboutissant en  $n = 2$  impliquent l'état  $1s2s$  ou l'état  $1s2p$ . En utilisant la règle de sélection  $\Delta l = \pm 1$ , on conclut que le spectre sera dominé par les transitions  $1snp \rightarrow 1s2s$  et  $1snd \rightarrow 1s2p$ .
- Les énergies des niveaux  $1snd$  sont pratiquement identiques aux énergies de l'atome d'hydrogène, car 1) la fonction d'onde de l'électron  $1s$  écran presque parfaitement la charge du noyau produisant une charge nucléaire effective  $Z_{eff} \approx 1$  et 2) l'interaction d'échange est très faible. Ces deux effets découlent du faible chevauchement des fonctions d'onde des électrons  $1s$  et  $nd$ .

À l'aide de ces considérations, on pose que l'énergie des transitions  $1snd \rightarrow 1s2p$  moins l'énergie de la transitions correspondante de l'atome d'hydrogène ( $n \geq 3 \rightarrow n = 2$ ) devrait être égale à une constante. Étant donné que la dégénérescence du niveau  $1s2p$  est levée par l'interaction d'échange, il y aura deux constantes correspondant à la séparation du singulet et du triplet par rapport au niveau  $n=2$  de l'atome d'hydrogène,

Il est utile de consulter la figure 1.1 pour bien saisir ces aspects de l'analyse

$$E_{He}(1snd \rightarrow (1s2p)_{1P}) - E_H(n \rightarrow 2) = K_{1P} \quad (1.48)$$

$$E_{He}(1snd \rightarrow (1s2p)_{3P}) - E_H(n \rightarrow 2) = K_{3P}$$

Ces deux constantes permettront de déterminer l'interaction d'échange séparant les niveaux  $^1P$  et  $^3P$ . L'analyse des données s'effectue de la façon suivante :

6. Déterminez les longueurs d'onde des raies mesurées pour l'atome d'hélium. Attention, il pourrait y avoir une contamination à l'argon dans la lampe d'hélium. Vérifiez que les raies identifiées ne se retrouvent pas également sur les spectres de la lampe de calibration d'argon. Vous devriez identifier une vingtaine de raies, dont celles spécifiées précédemment.
7. Corrigez ces données afin de tenir compte des erreurs de calibration de l'instrument de mesure.
8. Sur vos spectre d'hydrogène, déterminez les longueurs d'onde d'émission de la série de Balmer. Vous devriez observer 5 transitions provenant de cette série. Pour faciliter l'identification des raies d'hydrogène, vous pouvez vous référer aux énergies théoriques d'émission.
9. Calculez les énergies séparant chacune des raies mesurées de l'atome d'hélium de chacune des raies de l'atome d'hydrogène dans le visible.
10. Tracez un histogramme de ces énergies et repérez les énergies qui reviennent fréquemment. Attention, l'exploration des données à l'aide d'un histogramme dépend du nombre de classes et de la position de celles-ci. **Note** : Le nombre d'occurrence maximal dans votre histogramme ne devrait pas excéder le nombre de raies de l'atome d'hydrogène considérées.
11. Déterminez l'origine de ces énergies et déterminez la valeur de l'interaction d'échange.
12. Expliquez pourquoi les transitions impliquant les niveaux  $1s2s$  ne révèlent aucune corrélation avec les transitions de l'atome d'hydrogène.
13. Tracez le spectre de l'atome d'hélium. Sans utiliser de sources d'informations externes, identifiez les niveaux impliqués pour le plus grand nombre de transitions possible (par exemple,  $1s3s - 1s2p$ ). L'identification de la plupart des raies peut être faite en utilisant les résultats du point 10. De plus, certaines transitions sont données au tableau 1.5. Décrivez votre raisonnement. (Certaines transitions ne pourront pas être identifiées).
14. Comparez l'énergie d'interaction d'échange trouvée expérimentalement à la valeur théorique donnée au tableau 1.5. Discutez des différentes approximations du calcul théorique ainsi que de la qualité et de la précision de vos résultats expérimentaux.