

LICENCE DE CHIMIE

MÉCANIQUE QUANTIQUE 2



Vincent Robert : vrobert@unistra.fr

Avertissement : ce cours poursuit le cours de chimie quantique. L'objectif est de développer en détails la théorie de l'atome, pour progressivement introduire la structure électronique des molécules dans l'approximation de champ moyen Hartree-Fock.

Références bibliographiques utiles :

- P. W. Atkins and R. S. Friedman : *Molecular Quantum Mechanics*.
- J. L. Rivail : *Eléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes*.
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë : *Mécanique Quantique*.

1. Rappels des fondements de mécanique quantique

(a) Principes fondamentaux

En mécanique quantique, les objets sont appréhendés de manière radicalement différente par rapport aux pratiques de la mécanique classique. Par exemple, une particule de charge q et de masse m positionnée en un point \mathbf{r} de l'espace est décrite par une fonction mathématique, appelée fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r})$.

Les grandeurs observables sont traduites sous forme d'opérateurs et on parle de représentations. Très souvent, c'est en *représentation r* que l'on travaille. Pour un problème à une dimension, les opérateurs positions, impulsion et énergie cinétique s'écrivent alors :

$$\begin{aligned}x &\rightarrow x \times \\p_x &\rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\T = \frac{p_x^2}{2m} &\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}\end{aligned}$$

L'opérateur associé à l'énergie est appelé *hamiltonien* et on le notera traditionnellement \hat{H} . Avec ce qui précède, nous pouvons écrire l'hamiltonien d'un système formé d'un noyau fixe de charge Ze avec un électron de masse m_e et de charge $-e$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Le deuxième terme représente l'énergie potentielle d'interaction électrostatique. Ces éléments permettent de bâtir l'évolution d'un système en mécanique quantique.

Dans la suite, nous adopterons le systèmes d'unités atomiques, *i.e. formellement* $e = 1$, $m_e = 1$, $\hbar = 1$, $1/4\pi\epsilon_0 = 1$. En cas de difficultés, revenez bien évidemment au système international.

(b) Postulats de la mécanique quantique

Rappelons ici quelques éléments utiles pour la suite.

- L'état d'un système est totalement décrit par une fonction $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, t)$. Cette fonction mathématique dépend explicitement des coordonnées $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots$ des différentes particules et contient toute *l'information* sur le système.
- Les opérateurs position x et impulsion p_x vérifient des règles particulières qui traduisent le principe d'incertitude d'Heisenberg. En utilisant la représentation x , on montre sans difficulté que le commutateur $[x, p_x]$ vérifie :

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar$$

- La valeur moyenne $\langle \hat{\Omega} \rangle$ d'un opérateur $\hat{\Omega}$ dans un état Ψ que l'on supposera normé (*i.e.*, $\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi^* \Psi d\tau = 1$) est donnée par :

$$\langle \hat{\Omega} \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau.$$

- Born a proposé l'interprétation suivante de la fonction d'onde . La probabilité de trouver le système en la "position" $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots$ est donnée par $|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)|^2 d\tau$. Nous voyons évidemment que le signe de la fonction d'onde n'est pas pertinent puisque seul le module au carré possède un sens physique. Cette interprétation impose une condition sur la fonction mathématique qui doit être de *carré sommable* ($\int |\Psi|^2 d\tau < \infty$). *Important* : du coup, nous imposerons le plus souvent possible la condition $\int |\Psi|^2 d\tau = 1$: on parle de *normalisation* de la fonction d'onde.
- L'évolution temporelle de la fonction d'onde suit l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

Si les variables temporelle et d'espace sont séparables, nous pouvons écrire $\Psi(x, t) = \psi(x)\theta(t)$. L'équation de Schrödinger se sépare alors en deux équations

tions différentielles :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi,$$

$$i\hbar \frac{d\theta}{dt} = E\theta$$

Le première relation est *l'équation de Schrödinger indépendante du temps* sur laquelle nous travaillerons principalement.

- Introduisons enfin une relation importante, appelée *relation de fermeture*. La notion de *base de représentation des états* est essentielle en mécanique quantique et la *relation de fermeture* est souvent utilisée pour développer certains calculs.

Soit $\{|\varphi_i\rangle; i = 1, 2, \dots\}$ une base orthonormée des états d'un système. Pour simplifier, nous supposons que ces états sont quantifiés, et que nous pouvons par conséquent les repérer par les entiers naturels $i = 1, 2, \dots$. Tout vecteur $|\psi\rangle$ de l'espace des états peut donc être décomposé sur cette base :

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle$$

où les amplitudes c_i sont ni plus ni moins que les coordonnées du vecteur $|\Psi\rangle$ sur la base $\{|\varphi_i\rangle\}$. Par conséquent, nous pouvons écrire :

$$c_i = \langle\varphi_i|\psi\rangle$$

Remarque : Rappelez-vous la décomposition d'un vecteur \overrightarrow{OM} sur les axes d'un repère orthonormé $\{\vec{i}, \vec{j}\}$. Les coordonnées x et y du point M sont données par la projection de \overrightarrow{OM} sur \vec{i} , puis sur \vec{j} , avec finalement $\overrightarrow{OM} = x\vec{i} + y\vec{j}$.

Nous pouvons reprendre la décomposition de $|\Psi\rangle$ en combinant les deux écritures précédentes :

$$|\psi\rangle = \sum_i \langle\varphi_i|\psi\rangle |\varphi_i\rangle$$

$$= \left(\sum_i |\varphi_i\rangle \langle\varphi_i| \right) |\psi\rangle$$

En notation de Dirac, les grandeurs $\hat{P}_i = |\varphi_i\rangle \langle\varphi_i|$ s'interprètent comme des opérateurs de projection. En effet, appliquons $\hat{P}_i = |\varphi_i\rangle \langle\varphi_i|$ au vecteur $|\psi\rangle$. Il vient immédiatement :

$$\hat{P}_i |\psi\rangle = \{|\varphi_i\rangle \langle\varphi_i|\} |\psi\rangle = |\varphi_i\rangle \langle\varphi_i|\psi\rangle = c_i |\varphi_i\rangle$$

et nous retrouvons la composante c_i de $|\psi\rangle$ sur le vecteur $|\varphi_i\rangle$.

Au vu de la dernière égalité, les opérateurs de projections vérifient une propriété essentielle :

$$\sum_i |\varphi_i\rangle \langle \varphi_i| = \mathbb{1}$$

où $\mathbb{1}$ désigne l'opérateur identité. La somme des projecteurs $|\varphi_i\rangle \langle \varphi_i|$ est égale à l'opérateur identité. Cette propriété est appelée *relation de fermeture*. Elle est très pratique dans de nombreuses dérivations, et notez, encore une fois, la force des notations de Dirac.

(c) Construction du moment cinétique. Propriétés

Étudions à présent les vecteurs propres et valeurs propres des opérateurs \hat{J}^2 et \hat{J}_z , \hat{J} étant l'opérateur moment cinétique associé à un système quelconque.

Remarque : \vec{J} est par exemple le moment cinétique classique d'un électron de masse m et de vitesse \vec{v} "gravitant" autour d'un noyau, soit $\vec{J} = \overrightarrow{OM} \times m\vec{v}$.

Sans rentrer dans les détails de cette construction, rappelons quelques étapes et les arguments qui mènent à des conclusions générales extrêmement importantes.

- \hat{J}^2 commute avec les trois composantes de \hat{J} . Ce résultat se démontre sans peine et rappelle qu'il est possible de mesurer simultanément \hat{J}^2 et, par exemple, \hat{J}_z puisque $[\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$. Nous verrons dans la suite que pour une particule plongée dans un potentiel central l'opérateur hamiltonien \hat{H} commute avec \hat{J}^2 . On comprend donc que la détermination des valeurs propres et vecteurs propres communs des opérateurs \hat{J}^2 et \hat{J}_z est particulièrement utile.
- Tout comme pour l'oscillateur harmonique, construisons les opérateurs "montée" et "descente", $\hat{J}_+ = \hat{J}_x + i\hat{J}_y$ et $\hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y$. Attention : \hat{J}_+ et \hat{J}_- sont adjoints l'un de l'autre, sans être hermitiques. On peut montrer, en particulier, que $\hat{J}^2 = \frac{1}{2}(\hat{J}_+\hat{J}_- + \hat{J}_-\hat{J}_+) + \hat{J}_z^2$.
- Les deux relations suivantes sont immédiates :

$$\begin{aligned} \langle k, j, m | \hat{J}_-\hat{J}_+ | k, j, m \rangle &= \langle k, j, m | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar\hat{J}_z | k, j, m \rangle \\ &= j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 - m\hbar^2 \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \langle k, j, m | \hat{J}_+\hat{J}_- | k, j, m \rangle &= \langle k, j, m | \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar\hat{J}_z | k, j, m \rangle \\ &= j(j+1)\hbar^2 - m^2\hbar^2 + m\hbar^2 \end{aligned}$$

en se souvenant que \hat{J}_- et \hat{J}_+ sont adjoints l'un de l'autre.

- En notant suivant l'usage $j(j+1)\hbar^2$ et $m\hbar$ les valeurs propres (*a priori* réelles) associées aux opérateurs \hat{J}^2 et \hat{J}_z , on peut montrer sans peine (la

norme d'un vecteur étant une quantité positive) que :

$$- j \geq 0,$$

$$- -j \leq m \leq j.$$

A priori, les vecteurs propres impliquent un troisième indice k qui permet de les différencier. Nous les noterons par conséquent $|k, j, m\rangle$.

- On montre alors que $\hat{J}_\pm |k, j, m\rangle$ est un vecteur propre de \hat{J}^2 et \hat{J}_z avec les valeurs propres $j(j+1)\hbar^2$ et $(m \pm 1)\hbar$. De plus, $\hat{J}_- |k, j, -j\rangle = 0$ et $\hat{J}_+ |k, j, j\rangle = 0$. Comme annoncé, \hat{J}_- et \hat{J}_+ sont les opérateurs "descente" et "montée" sur l'échelle des projections du moment cinétique.
- Les résultats qui suivent demandent un peu plus de raisonnement mais ne posent aucune difficulté mathématique. Voyez avec intérêt les ouvrages cités en référence pour retrouver les résultats que nous nous contentons ici d'énoncer :
 - les seules valeurs possibles de j sont les nombres entiers ou demi entiers, soit 0, 1/2, 1, 3/2, 2...
 - pour une valeur donnée de j , les seules valeurs possibles de m sont les $(2j+1)$ nombres $-j, -j+1, \dots, j-1, j$.

- Le résultat qui suit est particulièrement important. Soit un couple de valeurs j et m définissant un espace noté $\mathcal{E}(j, m)$ de dimension $g(j, m)$. Munissons cet espace d'une base orthonormée $\{|k, j, m\rangle; k = 1, 2, \dots, g(j, m)\}$. k est un nombre quantique permettant de distinguer les états associés à un même couple (j, m) .

Propriété : Les vecteurs $\{\hat{J}_\pm |k, j, m\rangle; k = 1, 2, \dots, g(j, m)\}$ forment une base orthonormée des espaces $\mathcal{E}(j, m+1)$ et $\mathcal{E}(j, m-1)$, respectivement. Par conséquent, la dimension est indépendante de m , soit $g(j, m) = g(j)$. Autrement dit, l'espace des états accessibles au système pour une valeur de j donnée est de dimension $(2j+1)g(j)$ et $\langle k, j, m | k', j', m' \rangle = \delta_{kk'} \delta_{jj'} \delta_{mm'}$. On parle de "base standard".

Avec les valeurs moyennes de $\hat{J}_+ \hat{J}_-$ et $\hat{J}_- \hat{J}_+$ données précédemment, on vérifie que :

$$\hat{J}_\pm |k, j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |k, j, m \pm 1\rangle$$

Remarque : insistons à nouveau sur le fait que la dimension d'un sous-espace $\mathcal{E}(j, m)$ ne dépend que du nombre quantique j .

L'espace des états \mathcal{E} peut s'écrire comme la somme directe des $(2j+1)$ états $\mathcal{E}(j, m)$ tous de dimension $g(j)$,

$$\mathcal{E} = \bigoplus_j \mathcal{E}(j, m)$$

Remarque : le domaine de variation de j est défini par le problème posé en

pratique.

Il est également possible de regrouper les vecteurs par couple de valeurs k et j pour générer des sous-espaces $\mathcal{E}(k, j)$. Ces espaces sont tous de dimension $2j + 1$ indépendamment de la valeur de k et quel que soit le système physique considéré. D'autre part, $\mathcal{E}(k, j)$ est invariant par l'action de \hat{J} . L'utilisation de ces sous-espaces simplifie l'écriture de n'importe quel opérateur.

Nous retiendrons que dans la base standard $\{|k, j, m\rangle\}$,

$$\hat{J}_+ |k, j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |k, j, m+1\rangle$$

$$\hat{J}_- |k, j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |k, j, m-1\rangle$$

et bien sur :

$$\hat{J}^2 |k, j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2 |k, j, m\rangle$$

$$\hat{J}_z |k, j, m\rangle = m\hbar |k, j, m\rangle$$

Le résultat remarquable est que si \hat{A} est un opérateur quelconque commutant avec \hat{J}^2 et \hat{J}_z , alors il est possible de travailler séparément dans les espaces $\mathcal{E}(j, m)$ tous de dimension $g(j)$ attachée au moment cinétique. Nous voyons que cette grandeur moment cinétique joue un rôle essentiel en mécanique quantique. Cas particulier important : l'étude du mouvement d'une particule sur une sphère conduit à définir une base standard construite sur les *harmoniques sphériques* $\{Y_{l,m}\}$. Ces fonctions ne dépendent que des variables angulaires θ et φ et sont fonctions propres des opérateurs traditionnellement notés \hat{L}^2 et \hat{L}_z (plutôt que \hat{J}^2 et \hat{J}_z !) associées aux valeurs propres $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$, avec $l = 0, 1, 2, \dots$ et $m \in [-l, +l]$.

2. Théorie des perturbations indépendantes du temps

(a) Position du problème

La résolution analytique des problèmes en mécanique quantique, tout comme en mécanique classique, est rare. Même s'il est d'usage d'avoir recours à une résolution numérique, une stratégie élégante consiste à rechercher des solutions par des méthodes d'approximation. Dans l'esprit et en pratique, cette démarche est analogue à un développement limité effectué en mathématique. En effet, la connaissance de la valeur d'une fonction mathématique en un point donné n'interdit pas d'en avoir une évaluation en un point "voisin". Il suffit dans un premier temps de connaître la valeur de la dérivée au point de référence et seule cette information est utile pour approcher la variation de la fonction mathématique. Nous avons déjà évoqué cette procédure dans le cours précédent, mais la démarche est ici différente.

En pratique, imaginons que l'hamiltonien du système peut être scindé en deux contributions, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{P}$, où les états propres $\{|\varphi_n\rangle\}$ et les valeurs propres $\{E_n^0\}$ de \hat{H}_0 sont connus. D'autre part, on suppose que les éléments de matrice de \hat{P} sont petits devant les différences entre les valeurs propres de \hat{H}_0 . C'est en ce sens que nous parlerons de "perturbation" par rapport à un hamiltonien de référence.

(b) Traitement ordre par ordre de l'effet de \hat{P}

Nous nous limiterons à l'exposé général de la théorie dans le cas non-dégénéré. Autrement dit, nous examinerons comment la fonction propre unique (car non-dégénérée) $|\varphi_n\rangle$ et l'énergie propre E_n^0 de \hat{H}_0 sont affectées par "l'allumage" de la perturbation \hat{P} . Pour faciliter le traitement mathématique (et grandement inspiré par l'exposé donné dans C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë : *Mécanique Quantique*) nous introduirons un réel sans dimension $\lambda \ll 1$ pour écrire la perturbation sous la forme $\hat{P} = \lambda\hat{\rho}$. Ainsi, les éléments de matrice de l'opérateur $\hat{\rho}$ sont comparables à ceux de \hat{H}_0 et on écrira :

$$\begin{aligned}\hat{H}(\lambda) &= \hat{H}_0 + \lambda\hat{\rho} \\ \hat{H}(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle &= E(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle\end{aligned}$$

Les valeurs propres et vecteurs propres de $\hat{H}(\lambda)$ sont alors développées en puissance de λ :

$$\begin{aligned}E(\lambda) &= \epsilon_0 + \lambda\epsilon_1 + \lambda^2\epsilon_2 + \dots \\ |\Psi(\lambda)\rangle &= |0\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \dots\end{aligned}$$

Suivant cette écriture, il nous faut à présent déterminer les vecteurs $\{|i\rangle\}$ et les énergies $\{\epsilon_i\}$. Pour ce faire, il suffit de porter ces développements de l'énergie et des états propres dans l'équation de Schrödinger et d'identifier terme à terme les puissances de λ successives.

- ordre 0 en λ :

$\hat{H}_0|0\rangle = \epsilon_0|0\rangle$. En imposant $\langle\Psi(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle = 1$, cet ordre 0 implique :
 $\langle 0|0\rangle = 1$, $\epsilon_0 = E_n^0$ et $|0\rangle = |\varphi_n\rangle$.

- ordre 1 en λ :

En retenant les termes d'ordre 1, nous pouvons écrire :

$$\left(\hat{H}_0 - \epsilon_0\right)|1\rangle + (\hat{\rho} - \epsilon_1)|0\rangle = 0.$$

D'autre part, la normalisation de $|0\rangle$ impose la condition suivante :

$$\langle 0|1\rangle = \langle 1|0\rangle = 0.$$

De ces deux relations et par projection de la première sur $|\varphi_n\rangle$, il vient :

$\epsilon_1 = \langle\varphi_n|\hat{\rho}|\varphi_n\rangle$. En se rappelant que $\hat{P} = \lambda\hat{\rho}$, nous pouvons écrire que la correction à l'énergie à l'ordre 1 est égale à la valeur moyenne de la perturbation dans l'état non perturbé (et supposé non-dégénéré) soit :

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle \varphi_n | \hat{P} | \varphi_n \rangle + O(\lambda^2)$$

Intéressons-nous à présent à la structure du vecteur propre $|1\rangle$. Projetons sur φ_p , $p \neq n$ l'équation précédente limitée aux termes d'ordre 1. Il vient :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_p | \hat{H}_0 - E_n^0 | 1 \rangle + \langle \varphi_p | \hat{\rho} - \epsilon_1 | \varphi_n \rangle &= 0 \\ \text{soit } (E_p^0 - E_n^0) \langle \varphi_p | 1 \rangle + \langle \varphi_p | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle &= 0 \end{aligned}$$

d'où

$$\langle \varphi_p | 1 \rangle = \frac{1}{E_n^0 - E_p^0} \langle \varphi_p | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle \quad \text{pour } p \neq n$$

Enfin comme $\langle 0 | 0 \rangle = 1$, nécessairement $\langle \varphi_n | 1 \rangle = 0$, et nous pouvons écrire la correction à l'ordre 1 de la fonction d'onde :

$$|\Psi_n(\lambda)\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{p \neq n} \frac{\langle \varphi_p | \hat{P} | \varphi_n \rangle}{E_n^0 - E_p^0} |\varphi_p\rangle + O(\lambda^2)$$

Remarque : Si certains états $p \neq n$ sont $g(p)$ dégénérés, il faudra bien évidemment tenir compte de chacune des $g(p)$ contributions. On voit immédiatement apparaître une utilisation intéressante de la théorie des perturbations. Les contributions peuvent être introduites "pas à pas", pour en mesurer les effets individuels. On dit couramment que l'état de référence φ_n est "contaminé" par les états φ_p .

- ordre 2 en λ : Les résultats qui viennent sont très souvent utilisés en chimie quantique dans la construction, même qualitative des diagrammes d'orbitales moléculaires. En retenant les termes d'ordre 2, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \langle \varphi_n | \hat{H}_0 - E_n^0 | 2 \rangle + \langle \varphi_n | \hat{\rho} - \epsilon_1 | 1 \rangle - \epsilon_2 \langle \varphi_n | \varphi_n \rangle &= 0 \\ \text{soit } \epsilon_2 &= \langle \varphi_n | \hat{\rho} | 1 \rangle \end{aligned}$$

L'expression de la correction à l'ordre 1 du ket φ_n donnée précédemment permet d'écrire :

$$\epsilon_2 = \sum_{p \neq n} \frac{|\langle \varphi_p | \hat{\rho} | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0}$$

Et l'on peut finalement écrire la correction à l'ordre 2 de l'énergie :

$$E_n(\lambda) = E_n^0 + \langle \varphi_n | \hat{P} | \varphi_n \rangle + \sum_{p \neq n} \frac{|\langle \varphi_p | \hat{P} | \varphi_n \rangle|^2}{E_n^0 - E_p^0} + O(\lambda^3)$$

Les corrections sont complètement déterminées par le spectre de \hat{H}_0 .

Remarque importante : supposons que l'état propre φ_n soit d'énergie inférieure à celle de l'état propre φ_p , soit $E_n^0 < E_p^0$. Comme $E_n^0 - E_p^0 < 0$, l'état φ_p repousse le niveau φ_n vers les énergies plus profondes, et ceci d'autant plus que les deux niveaux sont proches et que le couplage $|\langle \varphi_p | \hat{P} | \varphi_n \rangle|$ est intense.

En chimie quantique, ce résultat légitime pleinement le partitionnement "cœur/valence" couramment utilisé pour alléger les analyses. En effet, si φ_n et φ_p représentent les énergies orbitales de deux atomes qui sont progressivement mis en interaction, il suffit de retenir les parties de valence pour des raisons de "proximité" énergétique. Les orbitales de cœur sont en général contractées et les couplages engagés sont par conséquent très faibles.

3. Quantification de l'énergie : cas du potentiel central

(a) Position du problème

Revenons sur la construction de l'atome d'hydrogène en chimie quantique. Le système considéré est formé de deux particules, un noyau et un électron. Nous savons qu'en mécanique un tel problème peut se ramener à l'étude du mouvement du centre de masse d'une part, et du mouvement d'une particule "fictive" de masse μ (*masse réduite*) et positionnée par les coordonnées relatives. Oublions le mouvement d'ensemble, c'est-à-dire celui du centre de masse, pour nous concentrer sur cette par particule "fictive" :

- Comme $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{M_N}$ et $M_N \sim 2000 \times m_e$, nous assimilerons μ à la masse de l'électron m_e .
- Par conséquent, le centre de masse se confond quasiment avec le proton et l'on est ramené à un problème à symétrie sphérique. $\mathbf{r} = (r, \theta, \varphi)$ définissent les coordonnées de l'électron par rapport à l'origine confondue avec le proton.

L'équation de Schrödinger prend donc la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + \hat{V}(r) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$

où $V(r)$ est le potentiel coulombien attractif exercé par le noyau sur l'électron. Rappelons que l'intensité de l'interaction est liée uniquement au module $r = \|\mathbf{r}\|$.

En tirant partie de la symétrie sphérique du problème, nous allons montrer comment la résolution de cette équation conduit "naturellement" à la notion de quantification.

(b) Résolution de l'équation de Schrödinger

Nous allons suivre la démarche et les notations de C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë : *Mécanique Quantique*. Des compléments peuvent être trouvés dans cet ouvrage. Tout d'abord, l'écriture du laplacien Δ en coordonnées sphériques conduit à l'expression suivante pour l'hamiltonien du problème :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2m_e r^2} \hat{L}^2 + \hat{V}(r)$$

où \hat{L} est l'opérateur moment cinétique que nous avons largement étudié précédemment et \hat{V} l'opérateur énergie potentielle. Rappelons que les trois composantes de \hat{L} n'agissent que sur les variables angulaires θ et φ . Par conséquent, \hat{H} commute avec \hat{L}_z et \hat{L}^2 et nous pouvons donc chercher ψ parmi des solutions propres des opérateurs \hat{L}_z et \hat{L}^2 . La partie angulaire des fonctions propres recherchées est par conséquent connue nous écrirons :

$$\psi(\mathbf{r}) = R(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \frac{u(r)}{r} Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Du fait de la commutation de \hat{H} et \hat{L}^2 , il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger dans chaque sous-espace $\mathcal{E}(l, m)$ séparément. Comme \hat{H} ne dépend que de \hat{L}^2 (et non de \hat{L}_z), les énergies propres ne dépendent que de l (et non de m) dans le sous-espace $\mathcal{E}(l, m)$. Il reste à différencier ces valeurs propres à l'intérieur de l'un de ces sous-espaces. Nous les noterons donc $E_{k,l}$, et les fonctions propres seront identiquement indicées, soit $u_{k,l}$. Comme $\psi(\mathbf{r})$ est fonction propre de \hat{L}^2 avec la valeur propre $l(l+1)\hbar^2$, on vérifie sans peine que la fonction $r \rightarrow u_{k,l}(r)$ est solution de l'équation suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2} + \hat{V}(r) \right] u_{k,l}(r) = E_{k,l} u_{k,l}(r)$$

Au vue de cette équation, tout se passe comme si l'électron était soumis à un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}$. Le deuxième terme $\frac{l(l+1)\hbar^2}{2m_e r^2}$ est toujours positif et la force associée tend donc à éloigner l'électron du proton. C'est la raison pour laquelle le terme est appelé *terme centrifuge*. Il est celui qui apparaît en spectroscopie rotationnelle, même si le problème est formellement différent, mais mathématiquement rigoureusement identique.

Analysons à présent le comportement que doit posséder la fonction $r \rightarrow u_{k,l}(r)$ à l'origine. En étendant le domaine de variation de r aux valeurs négatives, nous voyons que le problème examiné se rapporte à celui d'une particule soumise à une marche de potentiel de hauteur infinie dans le domaine $r \leq 0$ puisque $V_{\text{eff}}(r)$

diverge pour $r \rightarrow 0$. On sait alors que $u_{k,l}(r) = 0$ pour $r < 0$ et par continuité de la fonction, nécessairement $u_{k,l}(0) = 0$.

Enfin pour résoudre le problème, rappelons l'expression du rayon de Bohr, $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0,52 \text{ \AA}$. L'énergie "naturelle" peut être construite en se souvenant que celle-ci est liée au produit deux charges en interaction (un électron de charge $-e$ et un noyau de charge $+e$) et à l'inverse de a_0 , d'où une dépendance en e^4 de l'énergie. A partir du modèle de Bohr (quantification du moment cinétique), on peut montrer que l'énergie s'écrit alors $E_i = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0 \hbar^2} \approx 13,6 \text{ eV}$.

Remarque : les coefficients numériques viennent du modèle de Bohr et sont bien évidemment sans importance. Notez cependant que l'on retrouve l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

A partir de cette distance et de cette énergie, définissons les grandeurs adimensionnées $\rho = r/a_0$ et $\lambda_{k,l} = \sqrt{-E_{k,l}/E_i}$. L'équation différentielle satisfaite par la fonction $u_{k,l}$ prend alors la forme suivante :

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{2}{\rho} - \lambda_{k,l}^2 \right] u_{k,l}(\rho) = 0$$

Nous savons que la fonction d'onde doit posséder une décroissance "rapide" pour assurer sa normalisation. L'idée est donc de chercher $u_{k,l}(\rho)$ sous la forme

$$u_{k,l}(\rho) = e^{-\rho\lambda_{k,l}} y_{k,l}(\rho) \quad \text{avec} \quad y_{k,l}(0) = 0$$

et de développer la fonction recherchée $y_{k,l}(\rho)$ sous la forme d'une série entière $y_{k,l}(\rho) = \rho^s (c_0 + c_1\rho + c_2\rho^2 + \dots c_q\rho^q + \dots)$.

Remarque : Cette écriture suppose que $c_0 \neq 0$ et permet d'identifier le terme de plus bas degré comme ρ^s , s devant lui aussi être déterminé.

Nous allons chercher à montrer, par l'absurde, que cette série est nécessairement finie. Introduisons pour ce faire le développement précédent dans l'équation différentielle que doit satisfaire $y_{k,l}$ pour finalement annuler tous les coefficients devant les termes successifs ρ^i . Après quelques calculs, il est possible de montrer que le terme de plus bas degré est en ρ^{s-2} et que l'annulation de son coefficient conduit à :

$$[-l(l+1) + s(s-1)] = 0$$

Par conséquent, $s = l+1$ ou $s = -l$, cette deuxième solution devant être rejetée pour satisfaire la condition à l'origine $y_{k,l}(0) = 0$. D'autre part, l'annulation du coefficient du terme ρ^{q+s-2} impose une relation de récurrence entre c_q et c_{q-1} :

$$q(q+2l+1)c_q = 2[(q+l)\lambda_{k,l} - 1]c_{q-1}$$

vérifiant par conséquent :

$$\frac{c_q}{c_{q-1}} \underset{q \rightarrow \infty}{\sim} \frac{2\lambda_{k,l}}{q}$$

Nous avons supposé que le développement de $y_{k,l}$ en série entière est infini et celui-ci est donc à rapprocher du développement de la fonction $\rho \rightarrow e^{2\rho\lambda_{k,l}}$.

Rappel : $e^{2x} = 1 + \frac{(2x)^1}{1!} + \frac{(2x)^2}{2!} + \frac{(2x)^3}{3!} + \dots$

Nous voyons donc que la fonction $\rho \rightarrow u_{k,l}(\rho)$ se comporte comme $e^{-\rho\lambda_{k,l}}e^{2\rho\lambda_{k,l}} = e^{\rho\lambda_{k,l}}$. Cette solution n'est pas acceptable puisqu'alors la fonction diverge pour $r \rightarrow \infty$. Par conséquent, le développement en série entière ne peut être infini et il existe donc un entier k tel que $c_q = 0$ pour $q \geq k$. Signalons que k est supérieur ou égal à 1 car $c_0 \neq 0$ et rappelons ici que $s = l + 1$.

Il vient immédiatement de la relation de récurrence :

$$\lambda_{k,l} = \frac{1}{k+l}$$

et finalement

$$E_{k,l} = \frac{-E_i}{(k+l)^2}$$

Usuellement, on repère les niveaux d'énergie par un entier non nul $n = k + l$ avec

$$E_n = \frac{-E_i}{n^2}$$

et comme $k \geq 1$:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

A ce niveau, quelques remarques s'imposent.

- Nous pourrions montrer que du fait de la condition imposée à l'origine ($u_{k,l}(r=0) = 0$) la solution $\varphi_{n,l,m}$ est unique. De plus, cette solution est fonction propre des opérateurs \hat{H} , \hat{L}^2 et \hat{L}_z avec les valeurs propres E_n , $l(l+1)\hbar^2$ et $m\hbar$, respectivement.
- Pour une valeur de l donnée, il existe une infinité de valeurs de l'énergie associées à $k = 1, 2, \dots$. Chaque niveau (k, l) est $2l + 1$ -fois dégénéré puisque \hat{H} ne dépend que de l et non de m . On parle de *dégénérescence essentielle*. D'autre part, pour deux jeux de valeurs (k_1, l_1) et (k_2, l_2) , un autre type de dégénérescence appelée *dégénérescence accidentelle* est susceptible d'apparaître sitôt que $k_1 + l_1 = k_2 + l_2$. Les orbitales associées à une même valeur de $n = k + l$ sont dégénérées puisque l'énergie ne dépend que de cette somme. Nous savons, par exemple, que les 4 orbitales atomiques $2s$ ($n = 2$ et $l = 0$) et $2p$ ($n = 2$ et $l = 1$) sont dégénérées. Remarquons bien que cette dégénérescence ne peut être anticipée.

4. Méthode Hartree-Fock

(a) Problème à deux niveaux : déterminant séculaire

Cette situation est très fréquemment rencontrée en chimie quantique et de nombreux problèmes peuvent se ramener à une telle description. Partons d'un hamiltonien $\hat{H}^{(0)}$ ne possédant que deux uniques solutions et dont nous connaissons les

valeurs propres et les vecteurs propres :

$$\hat{H}^{(0)}|i\rangle = E_i^{(0)}|i\rangle \text{ avec } E_1^{(0)} < E_2^{(0)}$$

La *relation de fermeture* sur l'espace des états s'écrit simplement

$$|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2| = \mathbb{1}$$

Supposons à présent que l'hamiltonien exact du système s'écrive $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{P}$. \hat{P} est souvent considérée comme une perturbation mais nous allons ici traiter le problème de manière très générale.

Une solution propre $|\psi\rangle$ associée à la valeur propre E du système réglé par l'hamiltonien \hat{H} peut s'écrire comme une combinaison linéaire de $|1\rangle$ et $|2\rangle$ ("base complète") :

$$|\psi\rangle = a_1|1\rangle + a_2|2\rangle.$$

En écrivant que $|\psi\rangle$ est solution de l'équation de Schrödinger, il vient :

$$a_1(\hat{H} - E)|1\rangle + a_2(\hat{H} - E)|2\rangle = 0.$$

Cette relation peut être projetée successivement sur $\langle 1|$ puis $\langle 2|$ ce qui conduit aux deux équations suivantes :

$$a_1(H_{11} - E) + a_2H_{12} = 0 \quad \text{et} \quad a_1H_{21} + a_2(H_{22} - E) = 0$$

où $H_{ij} = \langle i|\hat{H}|j\rangle$. La solution $|\psi\rangle = 0$ n'est pas compatible avec la condition de normalisation $\int |\psi|^2 d\tau = 1$. Par conséquent, pour éviter la solution triviale $a_1 = a_2 = 0$, le déterminant associé à ce problème doit être nul. On parle du *déterminant séculaire* et son annulation se traduit par :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

Dans ce cas, la résolution de $\det |H_{ij} - E\delta_{ij}| = 0$ passe par la recherche des racines d'une équation du second degré :

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}[(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}H_{21}]^{1/2}.$$

Rappelons que \hat{H} est un opérateur hermitique. Par conséquent $H_{12}H_{21} = H_{12}H_{12}^* = |H_{12}|^2$, réel positif. Le discriminant est donc bien positif et nous retrouvons le fait que \hat{H} hermitique possède des valeurs propres réelles.

Nous travaillerons souvent en algèbre réelle, et donc plus simplement $H_{12} = H_{21}$ ce qui ne change strictement rien aux développements précédents.

Remarque : le problème ainsi posé est celui que l'on rencontre dans la construction des orbitales moléculaires (solution d'un problème à plusieurs noyaux) à

partir des orbitales atomiques (solution d'un problème atomique, un seul noyau). En général cependant, les orbitales atomiques localisés sur deux centres différents ne sont pas orthogonales. Du coup, le déterminant séculaire introduit la matrice des recouvrements entre les vecteurs de base $S_{ij} = \langle i|j\rangle$, pour finalement s'écrire $\det |H_{ij} - ES_{ij}| = 0$.

(b) Atome à deux électrons

Intéressons-nous à un système à deux électrons dans lequel la répulsion mutuelle des électrons rend la résolution du problème bien plus délicate. Dans l'hélium, les mouvements des deux électrons ne sont pas indépendants du fait de cette répulsion coulombienne. En supposant un noyau fixe, écrivons l'hamiltonien du système en unités atomiques :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\nabla_1^2}{2} - \frac{\nabla_2^2}{2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \\ &= \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}}\end{aligned}$$

avec de notations explicites et données sur la Figure 1. Les vecteurs propres sont

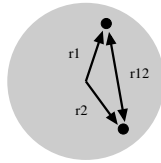


FIG. 1: Distances définissant l'atome d'hélium.

des fonctions bi-électroniques $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ et le terme $1/r_{12}$ interdit toute résolution analytique de l'équation de Schrödinger.

Une stratégie courante est de résoudre le problème "électron par électron" en s'inspirant des résultats obtenus pour l'atome d'hydrogène (solutions analytiques !). En chimie quantique, on parle de *l'approximation orbitalaire*. Essayons à présent de mettre en place les contributions énergétiques dans ce cadre :

- une énergie cinétique et une énergie potentielle d'attraction contenu dans les opérateurs \hat{h}_1 et \hat{h}_2 . Cette contribution correspond à l'énergie d'un électron gravitant autour d'un noyau de charge $Z = 2$. En l'absence de répulsion électron-électron, chaque électron est traité indépendamment, et son mouvement est décrit par une orbitale tout comme dans l'atome d'hydrogène que nous avons vu plus haut. Partons de cette vision et notons a et b les deux orbitales (fonctions monoélectroniques !) décrivant les mouvements de chaque électron.
- une énergie "classique" de répulsion électron-électron. Evaluons cette contribution en notant \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 les positions des 2 électrons. Si l'électron 1 occupe l'orbitale a , alors une densité de charge $a(\mathbf{r}_1)a(\mathbf{r}_1) = |a(\mathbf{r}_1)|^2$ est générée au

point \mathbf{r}_1 de l'espace. On raisonnerait de même pour l'occupation de b par l'électron 2 conduisant à $b(\mathbf{r}_2)b(\mathbf{r}_2) = |b(\mathbf{r}_2)|^2$. Ces deux densités de charge interagissent répulsivement et nous pouvons simplement évaluer l'énergie associée en intégrant sur les positions des 2 électrons :

$$J_{ab} = \int_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} |a(\mathbf{r}_1)|^2 \left(\frac{1}{r_{12}} \right) |b(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

Cette quantité J_{ab} est appelée *intégrale Coulombienne*. On la notera par commodité et de manière compacte $J_{ab} = (aa, bb)$.

Remarquons à ce niveau qu'aucun élément de mécanique quantique n'a été introduit, en dehors de la description ondulatoire de chaque électron.

Examinons alors les états excités ψ^* de l'atome d'hélium issus de la configuration que l'on noterait naturellement $1s^1 2s^1$. Pour revenir aux notations précédentes, désignons par a et b ces deux orbitales orthonormées soit :

$$\begin{aligned} \langle a|a \rangle &= \langle b|b \rangle = 1 \\ \langle a|b \rangle &= \langle b|a \rangle = 0 \end{aligned}$$

Il est évident du fait de l'indiscernabilité des électrons que l'affectation à a ou b ne peut être décidée, ni pour l'électron 1, ni pour pour l'électron 2. Deux fonctions biélectroniques doivent être envisagées par échange des coordonnées \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 . Notons pour simplifier ces deux fonctions $\psi_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = a(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2)$ et $\psi_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = a(\mathbf{r}_2)b(\mathbf{r}_1)$. Nous pouvons construire le déterminant séculaire issu du développement de ψ^* sur ces fonctions ψ_1 et ψ_2 . Evaluons les différents éléments de matrice :

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle a(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2) | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} | a(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2) \rangle = \epsilon_a + \epsilon_b + J_{ab} = H_{22} \\ H_{12} &= \langle a(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2) | \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{1}{r_{12}} | a(\mathbf{r}_2)b(\mathbf{r}_1) \rangle \\ &= \langle a(\mathbf{r}_1) | \hat{h}_1 | b(\mathbf{r}_1) \rangle \cdot \langle b(\mathbf{r}_2) | a(\mathbf{r}_2) \rangle + \langle b(\mathbf{r}_2) | \hat{h}_2 | a(\mathbf{r}_2) \rangle \cdot \langle a(\mathbf{r}_1) | b(\mathbf{r}_1) \rangle + K_{ab} \\ &= K_{ab} \quad \text{car} \quad \langle a|b \rangle = \langle b|a \rangle = 0 \\ H_{12} &= H_{21} \end{aligned}$$

où $K_{ab} = \langle a(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{r_{12}} | a(\mathbf{r}_2)b(\mathbf{r}_1) \rangle$ est appelée *intégrale d'échange*. Avec la notation compacte introduite pour l'intégrale coulombienne, $K_{ab} = (ab, ba)$. La terminologie "échange" se comprend ainsi. Nous verrons que K_{ab} joue un rôle essentiel et permet de justifier la *règle de Hund*. Le déterminant séculaire prend donc la forme suivante :

$$\begin{vmatrix} \epsilon_a + \epsilon_b + J_{ab} - E & K_{ab} \\ K_{ab} & \epsilon_a + \epsilon_b + J_{ab} - E \end{vmatrix} = 0$$

Les solutions du polynôme de degré 2 s'écrivent :

$$E_{\pm} = \epsilon_a + \epsilon_b + J_{ab} \pm K_{ab}$$

alors que les fonctions d'onde associées se développent sur les fonctions biélectroniques de base $a(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2)$ et $a(\mathbf{r}_2)b(\mathbf{r}_1)$:

$$\psi_{\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(a(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2) \pm a(\mathbf{r}_2)b(\mathbf{r}_1))$$

Comme attendu, les énergies du système font apparaître des contributions monoélectroniques (ϵ_a et ϵ_b) et biélectroniques (J_{ab} et K_{ab}). Le terme quelque peu "surprenant" dans cette construction est le terme d'échange K_{ab} , quantité positive, que la mécanique classique ne pouvait prévoir. Nous voyons de surcroît que la fonction $\psi_{-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ associée à l'énergie la plus basse E_{-} s'annule sitôt que $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$. Autrement dit, la probabilité de trouver les 2 électrons en un même point de l'espace est nulle. Cette propriété est à rapprocher du principe d'exclusion de Pauli qui s'applique sitôt que les deux électrons possèdent la même projection de spin m_S . Bien évidemment, l'état $\psi_{-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ ainsi construit à partir des 2 configurations $a(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2)$ et $a(\mathbf{r}_2)b(\mathbf{r}_1)$ est l'état triplet pour lequel le moment cinétique de spin total $S = 1$.

Dans cette base de configurations, $\psi_{+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ situé $2K_{ab}$ plus haut en énergie

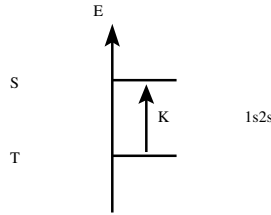


FIG. 2: Eclatement singulet-triplet de la configuration $1s^1 2s^1$: traduction de la règle de Hund.

(voir Figure 2 où K_{ab} est notée plus simplement K) est l'état singulet $S = 0$ pour lequel la probabilité de trouver les 2 électrons en un même point de l'espace est non nulle. Ce résultat est lui aussi surprenant d'un point de vue classique dans la mesure où $1/r_{12}$ diverge sitôt que $\mathbf{r}_1 \rightarrow \mathbf{r}_2$.

Propriété importante : si deux électrons occupent des orbitales associées à la même projection de spin m_S , alors une interaction d'échange K stabilisante supplémentaire doit être prise en compte.

Cette propriété découle directement de l'indiscernabilité des particules considérées. Même si le spin n'apparaît pas dans l'hamiltonien du système, nous découvrons des familles d'états qui se distinguent par leur symétrie. En effet, les fonctions d'onde construites sur les degrés de liberté spatiaux (*i.e.* coordonnées) des électrons sont respectivement antisymétrique et symétrique pour les états triplet et singulet.

Nous allons à présent construire la fonction d'onde biélectronique en tenant compte *simultanément* des degrés de liberté d'espace et de spin. Nous rassemblerons dans une notation compacte ces degrés, $\mathbf{1} = (\mathbf{r}_1, \omega_1)$ et $\mathbf{2} = (\mathbf{r}_2, \omega_2)$ où ω_i est la variable de spin, notation symbolique et commode. Les fonctions de spin (fonctions propres des opérateurs \hat{s}^2 et \hat{s}_z) sont notées traditionnellement α et β et vérifient les propriétés suivantes :

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \alpha \rangle &= \int_{\omega} d\omega \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) = 1 \\ \langle \beta | \beta \rangle &= \int_{\omega} d\omega \beta^*(\omega) \beta(\omega) = 1 \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \int_{\omega} d\omega \alpha^*(\omega) \beta(\omega) = 0\end{aligned}$$

(c) Structure déterminantale de fonction d'onde

Principe d'antisymétrie de Pauli : la fonction d'onde totale d'un système d'électrons doit être antisymétrique par échange des coordonnées de n'importe quelle paire d'électrons.

L'état fondamental décrit par la partie d'espace ψ_- antisymétrique est associé à la fonction de spin triplet $S = 1$ du système. Cette dernière est donc symétrique comme attendue en examinant par exemple la composante $M_S = 1$ résultant du couplage de deux moments cinétiques $s_1 = s_2 = 1/2$. Finalement, la configuration électronique $1s^1 2s^1$ de l'atome d'hélium donne naissance à un état électronique fondamental triplet et à un état singulet décrit quant à lui pour sa partie spatiale par la fonction ψ_+ .

Généralisation : le degré de liberté de spin permet de construire les *spin-orbitales*. Ainsi partant d'une orbitale φ (fonction monoélectronique) fonction des coordonnées d'espace \mathbf{r} , on construit deux *spin-orbitales* :

$$\varphi^\alpha(\mathbf{1}) = \varphi(\mathbf{r}_1)\alpha(\omega_1) \quad \text{et} \quad \varphi^\beta(\mathbf{1}) = \varphi(\mathbf{r}_1)\beta(\omega_1)$$

Remarques :

- on note souvent $\varphi^\beta = \bar{\varphi}$, et plus simplement φ la spin-orbitale associé à α .
- la construction ainsi réalisée permet d'introduire pas-à-pas les quantités apparaissant dans les calculs de chimie quantique en justifiant physiquement la stabilité plus marquée de l'état triplet. Nous pourrions partir dès le début du postulat d'antisymétrie de la fonction d'onde sur les variables (\mathbf{r}, ω) . La démarche est alors peut être plus directe, mais manque de souligner l'origine des grandeurs physiques.

A partir des spin-orbitales, le caractère antisymétrique est automatiquement respecté si la fonction d'onde prend une forme déterminantale. La fonction d'onde associée au premier état excité de l'hélium (ψ_- pour la partie

d'espace, d'énergie E_-) s'écrira alors de manière très compacte sous la forme :

$$\psi_-(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} a(\mathbf{1}) & b(\mathbf{1}) \\ a(\mathbf{2}) & b(\mathbf{2}) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} [a(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2) - a(\mathbf{r}_2)b(\mathbf{r}_1)] \alpha(\omega_1)\alpha(\omega_2)$$

Définition et notation : On parle de *déterminant de Slater* que l'on note usuellement en retenant la diagonale principale, soit $|ab\rangle$.

Cette structure respecte les postulats de la mécanique quantique mais reste cependant une approximation de l'état électronique. En effet, on voit immédiatement que si l'électron 1 occupe l'orbitale a alors l'électron 2 occupe nécessairement l'orbitale b . Rien n'interdit (au moins pour l'état singulet) la double occupation de l'orbitale a (configuration représentée par la déterminant de Slater $|a\bar{a}\rangle$), ni celle de l'orbitale b ($|b\bar{b}\rangle$). On voit ainsi que différentes configurations électroniques sont susceptibles de se combiner pour rendre compte de manière rigoureuse d'un état électronique.

(d) Approche Hartree-Fock : cas moléculaire

Avec les éléments introduits précédemment, nous savons que la dynamique d'un électron est gouvernée par son énergie cinétique, l'interaction avec les noyaux, les interactions coulombienne et d'échange. Pour simplifier, considérons une assemblée paire de $2N$ électrons, gravitant autour de M noyaux fixes. Par abus de langage, nous pouvons considérer 2 sous-groupes d'électrons, $N/2$ occupant des spin-orbitales α et $N/2$ occupant des spin-orbitales β . Insistons à nouveau sur le fait que les électrons sont indiscernables. Cet énoncé simplifie la discussion, sans oublier que la structure déterminantale assure l'indiscernabilité des particules.

La méthode Hartree-Fock consiste à déterminer les orbitales moléculaires définissant l'état électronique approché par un unique déterminant de Slater. Autrement dit, on écrit $\psi = |\varphi_1\bar{\varphi}_1\varphi_2\bar{\varphi}_2\dots\varphi_N\bar{\varphi}_N|$ et on cherche à déterminer les "meilleures" orbitales $\{\varphi_i\}_{i=1,N}$. Ces orbitales assurent à l'énergie $\langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$ d'être minimale. Nous ne détaillerons pas la mise en place des équations. Cependant, avec les éléments qui précèdent, nous pouvons comprendre que la dynamique de l'électron i , par exemple α , est réglée par les contributions de

- $\hat{h} = -1/2\nabla_i^2 - \sum_A Z_A/r_{iA}$
- $\sum_{j=\alpha,\beta} \hat{J}_j$
- $\sum_{j=\alpha} \hat{K}_j$

définissant l'opérateur de Fock :

$$\hat{f} = -1/2\nabla_i^2 - \sum_A Z_A/r_{iA} + \sum_{j=\alpha,\beta} \hat{J}_j - \sum_{j=\alpha} \hat{K}_j$$

Remarquons que le nombre de contributions coulombiennes (sommation sur α et β) est double du nombre de contributions d'échange (sommation sur α uniquement). Cette partie de l'opérateur de Fock ne travaille que si les 2 électrons appartiennent à la même sous-famille (soit α , soit β).

Dans l'esprit, l'approche Hartree-Fock développée sur les molécules est très proche de la notion d'écrantage, visant à substituer à une interaction instantanée une contribution moyennée. La stratégie que nous venons de développer est en général un point de départ pour le développement de la structure électronique en chimie quantique. En effet, rappelons que nous avons utilisé une unique configuration électronique pour représenter l'état recherché. L'*approximation orbitale*, même si elle reste pratique dans les raisonnements qualitatifs couramment menés, doit être parfois utilisée avec précaution. Nous retiendrons qu'un état physique est général une superposition de configurations électroniques. Bien évidemment, nous retrouvons dans cette formulation la notion d'*hybride de résonance* construit à partir des *formes limites de résonance*, concept abondamment utilisé en chimie organique.