

# Atomes à plusieurs électrons en Mécanique Quantique

Ce qu'il faut retenir

## Système à 1 électron (Hydrogène, Hydrogénoïdes)

A tout électron on associe une fonction d'espace (orbitale atomique) et une fonction de spin ( $\alpha, \beta$ )

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

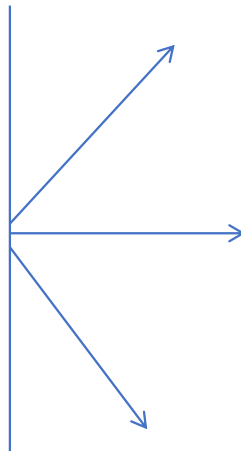
$$l = 0, 1, \dots, n-1$$

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

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

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

$m_l$

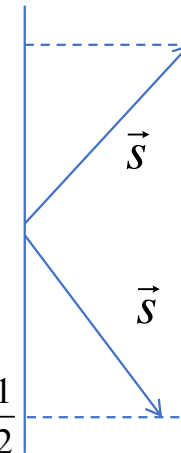


$$s = \frac{1}{2}$$

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

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

$m_s$



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

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

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

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

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

3 nombres quantiques  $n, l, m_l \Rightarrow$  Fonction d'espace

2 nombres quantiques  $s, m_s \Rightarrow$  Fonction de spin pour chaque électron

Pour un **atome à plusieurs électrons**, les composantes individuelles  $l$  et  $s$  pour chaque électron ne sont plus de bons nombres quantiques.

On considère alors les nombres quantiques  $L$  et  $S$

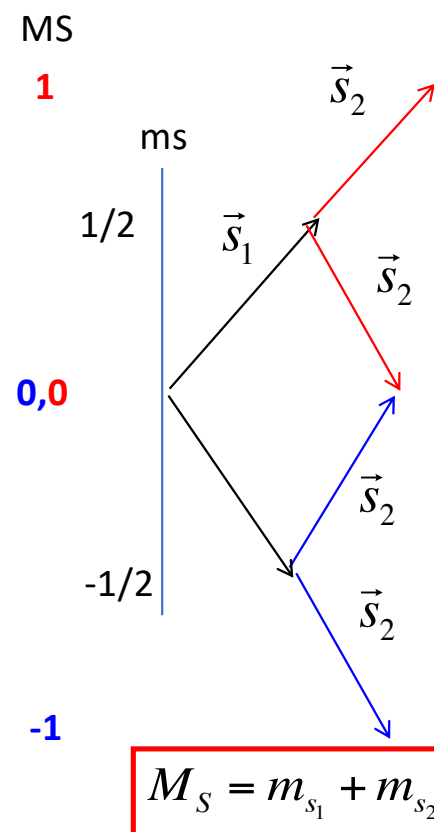
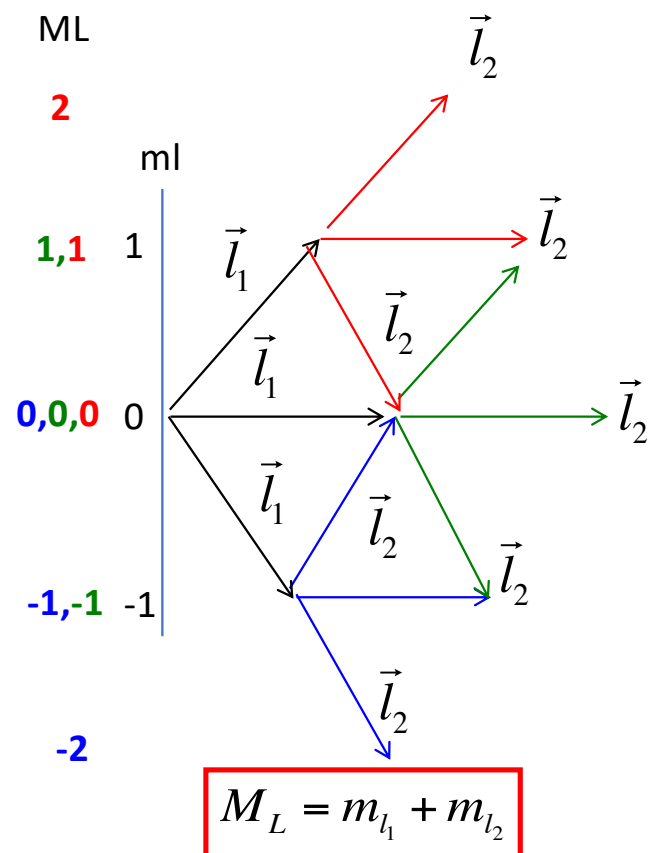
$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2$$

$$|s_1 - s_2| \leq S \leq s_1 + s_2$$

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

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

**Ex:** 2 é, avec  $l_1 = l_2 = 1 \Rightarrow ml_1 = -1, 0, 1; ml_2 = -1, 0, 1; s_1 = s_2 = \frac{1}{2} \Rightarrow ms_1 = \pm \frac{1}{2}$  et  $ms_2 = \pm \frac{1}{2}$



# TERME SPECTRAL

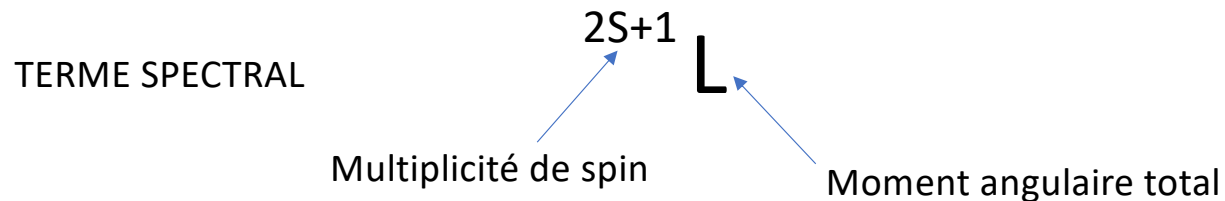
Parmi les couples ( $M_L$  et  $M_S$ ), certains ont même énergie. Cela résulte des répulsions  $e-e$  différentes au sein du système poly- $e$  en fonction de la position dans l'espace des  $e$  suivants la valeur de  $M_L$  (et  $M_S$  à travers Pauli)

On peut ranger ces configurations de même énergie en « paquet » que l'on appelle **TERME SPECTRAL**  
Chaque terme spectral est alors caractérisé par deux les 2 nombres  $L$  et  $S$

Une façon élégante de trouver ces termes spectraux est de procéder à:

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

(voir slide 2 ou cours détaillé pour plus d'infos)



**REGLE DE HUND:** Le terme spectral de l'état électronique fondamental est le terme de **plus grande multiplicité de spin ( $2S+1$ )**

**(Attention on ne peut prédire l'ordre des états excités sans calculs ou expérience. Seul l'état fondamental est prédictible)**

# Systemes poly-électronique: Fonctions d'onde/energies Atomes

Pour les fermions (électrons), la fonction d'onde totale, produit de la fonction d'onde électronique et de spin doit être antisymétrique/échange de 2 électrons

Considérons l'exemple poly-é le plus simple : He(1s<sup>2</sup>)=> 2 électrons dans l'orbitale « atomique » de type 1s

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

Antisymétrie=>la fonction change de signe par rapport à l'échange de 2 électrons (On permutera ici les indices 1 et 2)

On peut utiliser une représentation usuelle de la fonction d'onde d'un ensemble de 2 fermions

Le « Déterminant » dit de « Slater »

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

$$= \frac{1}{\sqrt{2!}} \underbrace{1s(1)1s(2)}_{\text{ft espace}} \underbrace{[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]}_{\text{ft spin}}$$

(la barre signifie un spin  $\beta$  ↓ rien pour un spin  $\alpha$  ↑ )

Hamiltonien de He ( $1s^2$ ) => L'hamiltonien est ici indépendant du spin (pas de couplage spin-orbite)

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

Opérateurs  
Energie cinétique é
Opérateurs  
attraction é-Noyau
Opérateur  
Répulsion é-é<sup>5</sup>

$$H_{He}(\text{en u.a.}) = \left[ -\frac{\Delta'_1}{2} - \frac{\Delta'_2}{2} - \left( \frac{Z}{R_{N,1}} \right) - \left( \frac{Z}{R_{N,2}} \right) + \frac{1}{R_{12}} \right]$$

(Dans le système d'unités atomiques (u.a.)  
tout se passe comme si  $\hbar=m_e=a_0=1$ , voir cours  
détaillé)

**1-Approximation des électrons indépendants: on suppose que l'interaction é-é dans l'hamiltonien est négligeable**

$$H_{He}(\text{en u.a.}) = \left[ -\frac{\Delta'_1}{2} - \frac{\Delta'_2}{2} - \left( \frac{Z}{R_{N,1}} \right) - \left( \frac{Z}{R_{N,2}} \right) + \cancel{\frac{1}{R_{12}}} \right]$$

L'hamiltonien est alors réduit à la somme de 2 hamiltoniens mono-électroniques où chaque électron est animé d'une énergie cinétique et est soumis à un potentiel attractif dû à la charge « réelle » du noyau de charge Z

## 1-Approximation des électrons indépendants: on suppose que l'interaction é-é dans l'hamiltonien est négligeable

Nous devons à présent calculer l'énergie de ce système à 2 é indépendants avec un hamiltonien « tronqué »

Rappelons nous que si  $|\Psi\rangle$  est un état du système alors la valeur moyenne de A est donnée par l'expression

$$\langle A_{\Psi} \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle$$

Si, A=H, alors à partir de l'équation aux valeurs propres  $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$  la valeur moyenne de l'énergie s'écrit :

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Si la fonction  $|\Psi\rangle$  est normée à l'unité, alors l'énergie moyenne s'écrit simplement sous la forme  $\langle E \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$

Pour calculer  $\langle E \rangle$ , il faut désormais remplacer  $|\Psi\rangle$  par son expression  $\Psi(1,2) = [1s(1)1s(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$

En notation bra-ket et en développant, on peut écrire l'énergie moyenne sous la forme d'un produit de 2 termes

$$\langle E \rangle = \left\langle 1s(1)1s(2) \left| -\frac{\Delta}{2} - \frac{\Delta}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} - \frac{Z}{R_{N,2}} \right| 1s(1)1s(2) \right\rangle \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \langle \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) | \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \rangle$$

Energie moyenne d'un système où la fonction d'onde d'espace totale à 2 é est un x de fonctions atomiques 1s

Intégrale de recouvrement associée à la fonction d'onde totale de spin à 2 é

Les fonctions de spin pour chaque électron étant normées à l'unité, cad  $\langle \alpha(1)|\alpha(1) \rangle = \langle \beta(1)|\beta(1) \rangle = \langle \alpha(2)|\alpha(2) \rangle = \langle \beta(2)|\beta(2) \rangle = 1$  et orthogonales  $\langle \alpha(1)|\beta(1) \rangle = \langle \alpha(2)|\beta(2) \rangle = 0$

Le terme de droite  $\left( \frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 \langle \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) | \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \rangle$  est égal à 1

L'énergie moyenne se réduit donc au calcul du premier terme du produit:

➔  $\langle E_{He} \rangle \approx \left\langle 1s(1)1s(2) \left| -\frac{\Delta'_1}{2} - \frac{\Delta'_2}{2} - \frac{Z}{R_{N,1}} - \frac{Z}{R_{N,2}} \right| 1s(1)1s(2) \right\rangle \frac{e'^2}{a_o}$  En u.a. =>  $(e'^2/a_o) = 27.2114$  eV

Théorie:  $\langle E_{He} \rangle = -108$  eV ↔ Expérience:  $\langle E_{He} \rangle = -79.0$  eV

➔ L'accord théorie-expérience est très mauvais: on ne peut négliger le terme (répulsif) é-é: **il n'est pas perturbatif**

On remplace à présent l'interaction é-é dans l'Hamiltonien: l'énergie de répulsion é-é est traitée comme la valeur moyenne de l'énergie de répulsion de 2 électrons dans la même orbitale 1s de l'atome d'Helium

$$E_{He} \langle 1s(1)1s(2) | -\frac{\Delta'_1}{2} - \frac{\Delta'_2}{2} - \left(\frac{Z}{R_{N,1}}\right) - \left(\frac{Z}{R_{N,2}}\right) | 1s(1)1s(2) \rangle \frac{e'^2}{a_o} + \underbrace{\langle 1s(1)1s(2) | \frac{1}{R_{12}} | 1s(1)1s(2) \rangle \frac{e'^2}{a_o}}_{\frac{5}{8} Z \text{ (en u.a)}}$$

$$E_{He} = -108.8 + \frac{5}{8} Z(27.2) = -74.8 \text{ eV} \longleftrightarrow \text{Expérience: } \langle E_{He} \rangle = -79.0 \text{ eV}$$

C'est beaucoup mieux, le terme répulsif (positif) fait remonter fortement (-108 eV → -74.89 eV) la valeur de l'énergie électronique totale mais il existe toujours un désaccord entre théorie et l'expérience:

**comment améliorer la description du système ?**



Dans le choix d'une **meilleure fonction d'onde d'espace de départ**

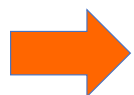


**SUGGESTION: « approximation » de 2 é soumis à une charge « effective »  $Z^* < Z$  (réelle)**

On va conserver l'idée que la fonction d'onde d'espace s'écrit comme un produit de fonctions:  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 1s(1)1s(2)$

**MAIS**

La fonction d'onde de 2 é indépendants va s'écrire comme le produit de 2 fts 1s « hydrogénoïde » où Z est remplacé par  $Z^*$  (charge effective ressentie par chaque électron)=> **Modèle de Slater** (notion d'écrantage mutuel)



$$\Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 1s^*(1)1s^*(2) = \frac{(Z^*)^{3/2}}{(a_0)^{3/2} \sqrt{\pi}} e^{-Z^* r_1/a_0} \frac{(Z^*)^{3/2}}{(a_0)^{3/2} \sqrt{\pi}} e^{-Z^* r_2/a_0}$$

On remplace la charge réelle du noyau Z par  $Z^*$  charge effective ressentie par chaque électron. On peut le comprendre en se rappelant la nature « nuage électronique » délocalisée de la fonction d'onde 1s de l'é pour H( $1s^1$ ) (voir cours sur atome Hydrogène)



Résultat: La théorie montre que le  $Z^*$  optimal vaut  $Z^*=1.69$  avec  $\langle E_{\text{He}} \rangle = -77.5 \text{ eV}$



Rmq: C'est un encore mieux. On perçoit ici en définitive que l'on atteindra l'énergie exacte lorsque la fonction d'onde considérée sera exacte (C'est le principe variationnel)  
Ce qui pose problème pour le théoricien c'est de trouver la fonction exacte.....hups



Expérience:  $\langle E_{\text{He}} \rangle = -79.0 \text{ eV}$

## Application directe de ce principe d'écrantage du noyau: **MODELE DE SLATER**

Désormais, plutôt que de calculer l'énergie moyenne comme sur slide 7 on considère que l'énergie est une somme simple de termes mono-électronique où la charge  $Z^*$  ressentie par chaque électron dépend de la position de celui-ci dans le cortège

Approximation



Modèle de Slater

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

où l'on remplace la charge réelle du noyau  $Z$  par  $Z_i^*$  charge effective ressentie par l'électron  $i \Rightarrow$  dépend de la « nature » de  $i$  !!

nombre quantique principal de l'électron  $i$

avec

$$Z_i^* = Z_{noyau} - \sum_{j \neq i} \sigma_{j \rightarrow i}$$

**Ecrantage:** Charge du noyau effective ( $Z^*$ ) ressentie par un électron  $i$   
La charge réelle  $Z$  est « écrantée » par les autres électrons ( $j$ ) du cortège

On doit donc associer à chaque électron un cte d'écran  $\sigma_{j \rightarrow i}$

**Attention:** (voir TD et cours détaillé)

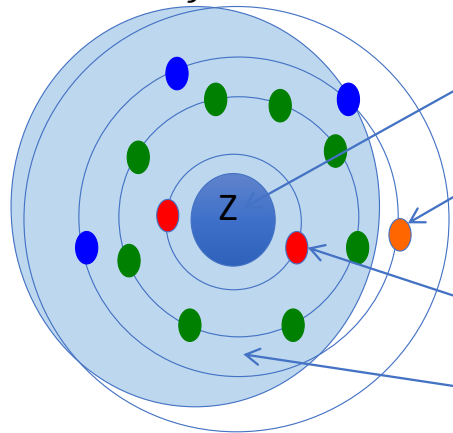
- La charge  $Z_i^*$  dépend de la position de l'électron ( $n_i$ , nombre quantique principal associé à l'électron  $i$ )
- La valeur de la constante d'écran associée à l'électron  $j$  ( $\sigma_{j \rightarrow i}$ ) dépend de sa position par rapport à l'électron  $i$

Si l'électron  $i$  est située sur une couche ( $n_i$ ) inférieure à  $n_j \Rightarrow$  pas d'écrantage de l'électron  $j$  vis à vis de  $i$  :  $\sigma_{j \rightarrow i} = 0$

Si l'électron  $i$  est située sur une couche ( $n_i$ ) supérieure ou égale à  $n_j \Rightarrow$  Ecrantage de l'électron  $j$  vis à vis de  $i$  :  $\sigma_{j \rightarrow i} \neq 0$

$$Z_i^* = Z_{\text{noyau}} - \sum_{j \neq i} \sigma_{j \rightarrow i}$$

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



Charge réelle ( $Z$ ) du noyau

Électron externe ( $i$ )

Électron de cœur ( $j$ )

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

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

$\sigma$ : Constante d'écran de Slater

Ex: valeur de la constante d'écran  $\sigma_{1s \rightarrow 2s, 2p}$  exercée par un électron de la couche  $n=1$  vis à vis d'un électron de la couche  $n=2$

# Configurations excitées de He

## Un Cas d'école: $1s^2 \rightarrow 1s^1 2s^1$

(on admettra que les ) FONCTIONS PROPRES DES OPERATEURS  $S^2$  et  $S_z$  sont

(voir cours détaillé)

Fonctions de spin

Fonctions d'espace

Triplet de spin (3 fonctions de spin  $\neq$ )

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

(1 seule fonction d'espace )

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

Singulet de spin (1 seule fonction de spin)

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

(1 seule fonction d'espace )

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

Remarque importante

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

L'Hamiltonien de l'Hélium (ici en u. a) ne dépend pas du spin des é

**MAIS** la fonction d'espace sur laquelle va s'appliquer H est différente selon la ft de spin (voir slide 12).

On s'attend donc à ce que l'énergie dépende « indirectement » du spin (Triplet ou Singulet) du système

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

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

Valeur propre (énergie) 1s dans He fondamental

Valeur propre (énergie) 2s dans He fondamental

Intégrale de coulomb entre un é « 1s » et un é « 2s »

Intégrale d'échange entre un é « 1s » et un é « 2s » (lié au Principe de Pauli)

Bilan énergétique

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

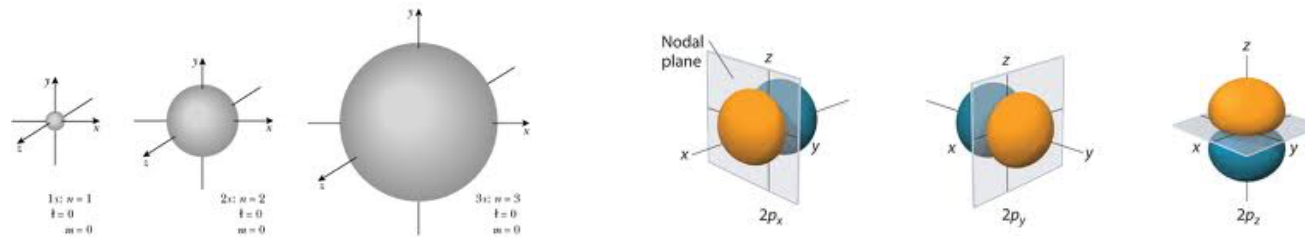
Exemple: Pour l'atome de Carbone (C) ou d'Oxygène  
La configuration la plus stable est la configuration Triplet de spin. (voir remplissage cases quantiques)  
Même chose pour la molécule O<sub>2</sub> (Triplet de spin)  
[https://en.wikipedia.org/wiki/Triplet\\_oxygen](https://en.wikipedia.org/wiki/Triplet_oxygen)

**Pour un système à couches ouvertes  
Le Triplet de spin est plus stable que le Singulet de spin**

# Systemes poly-electronique: Molecules

## Theorie des Orbitales moléculaires : Approche CLOA

- Description quantique des atomes = Orbitales atomiques  $\Phi$



- Description quantique des molécules = Orbitales Moléculaires  $\Psi$ 
  - Théorie CLOA: combinaison linéaire d'orbitales atomiques



La recherche des valeurs propres (niveaux d'énergie) et vecteurs propres (OM) des systèmes moléculaires est réalisée dans le cadre de **l'approche variationnelle**

Elle est fondée sur **le théorème** suivant:

Si H est l'Hamiltonien du système et  $E_1$  la plus faible valeur propre (cad état fondamental) possible, alors pour toute fonction normalisée  $\Psi$  quelconque (appelée aussi fonction d'essai ») on a:

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_1$$

(voir démo cours détaillé)

Ce qui revient à résoudre le système d'équations (d'ordre n) linéaires (voir cours détaillé)

$$\sum_j c_j (H_{kj} - \langle E \rangle S_{kj}) = 0 \quad k=1, \dots, n$$

n= dimension de la base d'OA

La résolution de ce système de dimension n (OA) conduit à trouver n OM et n niveaux d'énergie

Pour un système décrit dans l'approche CLOA  
avec une  
base de 2 orbitales atomiques



$$\begin{aligned}(\alpha_H - \langle E \rangle)c_1 + (\beta - \langle E \rangle S)c_2 &= 0 \\(\beta - \langle E \rangle S)c_1 + (\alpha_H - \langle E \rangle)c_2 &= 0\end{aligned}$$

$\alpha < 0$  élément diagonal:

en général on considère l'énergie de l'orbitale atomique d'intérêt (Ex: 1s de H, 2p du C, etc..)

$H_{12} = \beta < 0$  est un paramètre de couplage (termes hors diagonaux de la matrice H) entre les OA mises en jeu

S est l'intégrale de recouvrement entre les OA mises en jeu

(voir application sur la molécule H<sub>2</sub> dans le cours détaillé)



Une méthode approchée basée sur ce principe variationnel:  
Traitement de molécules à système  $\pi$ : **Méthode de Hückel**

- On ne prend en compte que les électrons  $\pi$  du système
- On néglige les recouvrements entre OA d'atomes différents

$$\int \Phi_i^* \Phi_j d\tau = S_{ij} = \delta_{i,j} (0 \text{ si } i \neq j; 1 \text{ si } i=j)$$

- On néglige les interactions au delà des premiers voisins

$$\int \Phi_i^* H \Phi_j d\tau = \alpha < 0 \text{ si } i=j \text{ (Ex : } \alpha_H = -\varepsilon_{1s}, \alpha_C = -\varepsilon_{2p}^C)$$

$$\int \Phi_i^* H \Phi_j d\tau = \beta < 0 \text{ si } i \neq j \text{ (terme de couplage entre orbitales atomiques appelé aussi}$$

intégrale de résonance (chimie) ou intégrale de saut (physique))

NB: Ce terme ne prend des valeurs non nulles que pour des interactions premiers voisins

L'Hamiltonien total du système  $\pi$  est considéré comme une somme **d'Hamiltoniens effectifs mono-électroniques**

$$\hat{H}_{\pi} = \sum_{i=1}^{n_{\pi}} H_{\pi}^{coeur}(i) + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \approx \sum_{i=1}^{n_{\pi}} \hat{H}^{eff}(i)$$

$$\text{où } H_{\pi}^{coeur}(i) = -\frac{\Delta_i^2}{2} + V_i$$

avec

$$\hat{H}^{eff}(i)\Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

$$\Psi_i = \sum_{r=1}^{n_{base}} c_{ir} \Phi_r$$

CLOA

$$E_{\pi} = \sum_{r=1}^{n_{e\pi}} \varepsilon_r$$

( $n_{base}$ =nombre d'orbitales  $\pi$  mises en jeu dans le système  $\Pi$ )

$$\sum_j^{n_{atomes}} c_j (H_{kj} - \langle E \rangle S_{kj}) = 0 \quad k=1, \dots, n_{base}$$

$H_{kj} = \beta_{kj} \neq 0$  si  $j=k \pm 1$   
 $\beta_{kj} = 0$  autrement

(Approximation de Hückel)

( $S_{kj} = 0$  si  $k \neq j$ ,  $S_{kj} = 1$  si  $k=j$ )

(Approximation de Hückel)