

Chapitre 4

Structure des atomes à plusieurs électrons

On considère un système atomique composé d'un noyau de charge Ze et de masse supposée infinie, et de N électrons, avec $N > 1$ mais pas nécessairement égal à Z . L'hamiltonien non-relativiste de ce système s'écrit sous la forme

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{j<i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \quad (4.1)$$

où r_i est la distance de l'électron i au noyau et $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ est la distance entre les électrons i et j .

En unités atomiques ($e=1$, $m=1$, $\hbar = 1$), cet hamiltonien s'écrit sous la forme plus commode

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j<i} \frac{1}{r_{ij}} \right]. \quad (4.2)$$

L'étude des états liés du système consiste à rechercher les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (4.3)$$

appartenant à L^2 , c-à-d qui sont de carré intégrable. Il s'agit visiblement d'un problème complexe, n'admettant pas de solutions mathématiques exactes. A l'aide de modèles simplifiés, nous pouvons obtenir des solutions approchées qui serviront de base à des méthodes plus précises. La première approche généralement adoptée est l'approximation du champ central, qui repose sur le modèle des électrons indépendants. Elle conduit à la méthode de Hartree-Fock, dont les solutions peuvent servir de données initiales à la méthode d'interaction de configurations.

4.1. Modèle à électrons indépendants

On considère d'abord l'opérateur sans les termes d'interaction biélectronique

$$H^0 = H - \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] = \sum_{i=1}^N h_i. \quad (4.4)$$

Les solutions exactes de l'hamiltonien hydrogénoïde h_i sont connues

$$h_i \varphi_k(\mathbf{r}_i) = \epsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}_i) \quad \text{avec} \quad \epsilon_k = -\frac{Z^2}{2n_k^2}. \quad (4.5)$$

Les fonctions d'onde monoélectroniques $\varphi_k(\mathbf{r})$ sont appelées **orbitales atomiques**.

Il est évident que

$$\Psi^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_{k_N}(\mathbf{r}_N) \quad (4.6)$$

est fonction propre de H^0 , de valeur propre E^0

$$E^0 = \epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} + \dots + \epsilon_{k_N}. \quad (4.7)$$

Un produit de N orbitales atomiques est donc une solution exacte du modèle à électrons indépendants pour un atome comprenant N électrons. La valeur propre correspondant à cet état est la somme des énergies associées à chaque orbitale.

Toute fonction obtenue par permutation des coordonnées électroniques dans $\Psi^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ est également solution de l'équation de Schrödinger, de même énergie E^0 . On dit qu'il y a **dégénérescence d'échange**.

Lorsqu'on utilise un simple produit d'orbitales atomiques comme fonction d'onde pour représenter un état, les électrons sont réellement indépendants. On dit qu'il n'y a pas de **corrélacion** entre les électrons.

Démonstration : Deux évènements sont indépendants si la probabilité p_{12} qu'ils se produisent simultanément est le produit des probabilités d'occurrence respectives p_1, p_2 de chaque évènement isolé

$$p_{12} = p_1 p_2. \quad (4.8)$$

Pour un système à deux électrons de fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2)$, la probabilité p_{12} de trouver l'électron 1 dans le volume dv_1 et l'électron 2 dans le volume dv_2 est donnée par

$$p_{12} = |\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2 dv_1 |\varphi_2(\mathbf{r}_2)|^2 dv_2.$$

La probabilité p_1 de trouver l'électron 1 dans le volume dv_1 , quelle que soit la position de l'électron 2, est obtenue en intégrant p_{12} sur toutes les valeurs possibles de \mathbf{r}_2

$$p_1 = \int_{\mathbf{r}_2} p_{12} = |\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2 dv_1 \int_{\mathbf{r}_2} |\varphi_2(\mathbf{r}_2)|^2 dv_2 = |\varphi_1(\mathbf{r}_1)|^2 dv_1$$

puisque l'orbitale $\varphi_2(\mathbf{r}_2)$ est normalisée. De même, la probabilité p_2 de trouver l'électron 2 dans le volume dv_2 , quelle que soit la position de l'électron 1, vaut

$$p_2 = |\varphi_2(\mathbf{r}_2)|^2 dv_2.$$

Nous vérifions bien que $p_{12} = p_1 p_2$. ■

Application à l'hélium

1. Etat fondamental : $\Psi_1^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) \varphi_{1s}(\mathbf{r}_2)$

$$\text{d'énergie } E_1^0 = 2\epsilon_1 \quad \text{avec} \quad \epsilon_1 = -\frac{(Z=2)^2}{2(n=1)^2} = -2 \text{ Hartree} = -54.4 \text{ eV}$$

$\Rightarrow E_1^0 = -108.8 \text{ eV}$. La valeur expérimentale est $E_1^{\text{exp}} = -78.6 \text{ eV}$. La répulsion coulombienne entre les deux électrons tend à déstabiliser le système. Négliger l'interaction biélectronique dans He conduit à une liaison de l'état fondamental trop grande, d'environ 30 eV.

2. Etats excité 1s2s : $\Psi_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) \varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)$, d'énergie $E_2^0 = \epsilon_1 + \epsilon_2 = -68.0 \text{ eV}$.

Energie de transition du fondamental vers cet état excité :

$$\Delta E = E_2^0 - E_1^0 = \epsilon_2 - \epsilon_1.$$

Pour aller de l'état fondamental vers cet état excité, on fait passer un électron de l'orbitale φ_{1s} vers l'orbitale φ_{2s} .

3. Fonction d'onde de l'état fondamental de l'ion He^+ : $\Psi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_1) = \varphi_{1s}$, d'énergie ϵ_1 .

Energie d'ionisation de l'état excité 1s2s :

$$I = \epsilon_1 - (\epsilon_1 + \epsilon_2) = -\epsilon_2.$$

Pour obtenir l'ion $\text{He}^+(1s)$ à partir de l'état $\text{He}(1s2s)$, il faut extraire l'électron 2 de l'orbitale 2s.

Le modèle à électrons indépendants conduit ainsi au langage du **modèle en couches**.

4.2. Principe variationnel

Soit Ψ une fonction normalisable. On définit la fonctionnelle d'énergie

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (4.9)$$

Ψ est une fonction propre du spectre discret de H si et seulement si $\delta E = 0$.

Démonstration : dénotant simplement $E[\Psi]$ par E , nous avons

$$\delta E \langle \Psi | \Psi \rangle + E \langle \delta \Psi | \Psi \rangle + E \langle \Psi | \delta \Psi \rangle = \langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \delta \Psi \rangle \quad (4.10)$$

$$\Rightarrow \text{Si } \delta E = 0 : \quad \langle \delta \Psi | H - E | \Psi \rangle + \langle \Psi | H - E | \delta \Psi \rangle = 0. \quad (4.11)$$

Cette relation doit être vraie $\forall \delta \Psi$, donc en particulier aussi en remplaçant $\delta \Psi$ par $i\delta \Psi$, c-à-d

$$-i \langle \delta \Psi | H - E | \Psi \rangle + i \langle \Psi | H - E | \delta \Psi \rangle = 0. \quad (4.12)$$

$$4.11 + i \times 4.12 \Rightarrow \quad \langle \delta \Psi | H - E | \Psi \rangle = 0 \quad (4.13)$$

$$i \times 4.11 + 4.12 \Rightarrow \quad \langle \Psi | H - E | \delta \Psi \rangle = 0. \quad (4.14)$$

H est un opérateur hermitique et les équations (4.13) et (4.14) doivent être satisfaites $\forall \delta \Psi$. Celles-ci sont donc équivalentes à l'équation de Schrödinger $(H - E)\Psi = 0$.

Il est évident que si Ψ est une solution particulière Ψ_n de l'équation de Schrödinger $H\Psi_n = E_n\Psi_n$, $E[\Psi] = E_n$. Les équations (4.13) et (4.14) sont donc satisfaites et (4.10) implique $\delta E = 0$. ■

Corollaire 1 : Si Ψ diffère d'une fonction propre exacte Ψ_n par une petite quantité $\delta \Psi$, l'erreur sur son énergie est quadratique en $\delta \Psi$. *A contrario*, si l'énergie associée à une solution approchée est relativement bonne, l'erreur sur la fonction d'onde est plus grande.

L'équation (4.11)

$$\langle \delta \Psi | H - E | \Psi \rangle + \langle \Psi | H - E | \delta \Psi \rangle = \delta [\langle \Psi | H | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle] = 0 \quad (4.15)$$

peut être reformulée comme

$$\delta\langle\Psi|H|\Psi\rangle = 0 \quad \text{avec la contrainte} \quad \langle\Psi|\Psi\rangle = 1 \quad (4.16)$$

si on interprète le facteur E dans l'équation (4.15) comme un multiplicateur de Lagrange.

Corollaire 2 : La valeur exacte de l'énergie du fondamental est approchée par valeur supérieure.

Démonstration :

Supposons que $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots$, est l'ensemble complet (pour une symétrie donnée) des solutions de l'équation de Schrödinger (4.3), ordonnées par énergie croissante $E_0 > E_1 > E_2 > \dots$. Toute fonction $\tilde{\psi}$ peut se développer sur cette base

$$\tilde{\psi} = \sum_n c_n \psi_n$$

avec

$$\begin{aligned} \langle\tilde{\psi}|H|\tilde{\psi}\rangle &= \sum_n \sum_m c_n^* c_m \langle\psi_n|H|\psi_m\rangle \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n \\ &\geq E_0 \sum_n |c_n|^2 \\ &= E_0 \langle\tilde{\psi}|\tilde{\psi}\rangle \end{aligned}$$

de sorte que

$$\frac{\langle\tilde{\psi}|H|\tilde{\psi}\rangle}{\langle\tilde{\psi}|\tilde{\psi}\rangle} \geq E_0$$

Ceci implique que si on recherche une approximation de la solution exacte par un développement sur une base, en augmentant la taille de celle-ci, on ne peut qu'améliorer le résultat.

4.3. Modèle du champ central

Le modèle du champ central consiste à supposer que chaque électron se déplace **indépendamment des autres** ($N - 1$) **électrons dans le champ électrostatique généré par ceux-ci ainsi que par le noyau**. Ce champ est de plus supposé à **symétrie sphérique**, de sorte que la fonction d'onde d'un électron a la forme

$$u_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}) = \frac{1}{r} P_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\boldsymbol{\sigma}). \quad (4.17)$$

Une telle fonction d'onde est appelée **spin-orbitale**. On s'attend à ce que la partie radiale soit solution d'une équation similaire à celle de l'hydrogène,

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V(r) \right] P_{n\ell}(r) = \epsilon_{n\ell} P_{n\ell}(r). \quad (4.18)$$

avec cependant un potentiel $V(r)$ qui ne sera pas coulombien.

Les conditions limites sur le potentiel $V(r)$ sont

$$r \rightarrow 0 : V(r) \rightarrow -\frac{Z}{r} \quad (4.19)$$

$$r \rightarrow \infty : V(r) \rightarrow -\frac{Z - (N - 1)}{r}. \quad (4.20)$$

Les solutions devront être recherchées par des méthodes numériques, en imposant les conditions

$$r \rightarrow 0 : P_{n\ell}(r) \rightarrow r^{\ell+1} \quad (4.21)$$

$$r \rightarrow \infty : P_{n\ell}(r) \rightarrow 0. \quad (4.22)$$

ainsi que les conditions d'orthonormalité habituelles

$$\int_0^\infty P_{n\ell}(r)P_{n'\ell'}(r)dr = \delta_{nn'}. \quad (4.23)$$

L'équation (4.18) admet un spectre discret de solutions propres satisfaisant les conditions limites, l'indice entier n correspondant au nombre de noeuds de la fonction radiale.

Le potentiel $V(r)$ est à déterminer, en même temps que les spin-orbitales (4.17), par exemple en minimisant l'énergie totale du système atomique $E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$. Si $V(r)$ dépend explicitement des orbitales $P_{n\ell}(r)$, une procédure d'itération auto-consistante est nécessaire.

Si le potentiel $V(r)$ est indépendant de n , la condition d'orthonormalité (4.23) sera satisfaite, mais on verra que ceci est vrai dans des conditions beaucoup moins restrictives.

Propriétés des spin-orbitales :

1. L'énergie $\epsilon_{n\ell}$ ne dépend pas de m_ℓ puisque $V(r)$ est à symétrie sphérique.
2. Contrairement au cas hydrogénoïde, les spin-orbitales (4.17) de même n mais de ℓ différents ne sont pas dégénérées en énergie car $V(r)$ n'est pas coulombien.
3. Pour chaque ℓ , on a $2\ell+1$ valeurs possibles de m_ℓ . D'autre part, l'électron peut avoir une projection de spin $m_s = \pm 1/2$. Pour chaque valeur de (n, ℓ) , il y a donc $2(2\ell+1)$ orbitales différentes.
4. La parité d'une spin-orbitale sous inversion par rapport au noyau ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$) est donnée par la parité de $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)$, qui vaut $(-1)^\ell$.
5. Ordre d'énergie des orbitales :
 - Les orbitales de ℓ peu élevés tendent à avoir une énergie inférieure à cause de l'interaction accrue avec le noyau car la barrière centrifuge est faible.
 -

4.4. Antisymétrisation et fonctions déterminantales

L'électron étant un fermion (particule de spin $1/2$), la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ d'un système atomique à N électrons, où \mathbf{q}_i dénote les coordonnées de position et de spin $\mathbf{q}_i \equiv (\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\sigma}_i)$, doit être antisymétrique sous l'échange de n'importe quelle paire de coordonnées $(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P u_1(\mathbf{q}_{p_1}) u_2(\mathbf{q}_{p_2}) \dots u_N(\mathbf{q}_{p_N}) \quad (4.24)$$

où les fonctions d'onde à un seul électron sont des spin-orbitales (4.17) et $\{p_1, p_2, \dots, p_N\}$ désigne une permutation de la suite $\{1, 2, \dots, N\}$. Si P est une permutation paire, $(-1)^P = 1$, sinon $(-1)^P = -1$.

Note : Il est possible de construire une fonction d'onde antisymétrique en considérant les permutations des nombres quantiques des spin-orbitales plutôt que des coordonnées, mais cela conduit à des complications dans la suite, lorsqu'il faudra construire des fonctions d'onde couplées.

Dans le cas d'un système à trois électrons, $N = 3$, une fonction d'onde antisymétrisée construite sur trois spin-orbitales différentes u_1, u_2 et u_3 sera de la forme

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} [& u_1(\mathbf{q}_1)u_2(\mathbf{q}_2)u_3(\mathbf{q}_3) - u_1(\mathbf{q}_2)u_2(\mathbf{q}_1)u_3(\mathbf{q}_3) + u_1(\mathbf{q}_3)u_2(\mathbf{q}_1)u_3(\mathbf{q}_2) \\ & - u_1(\mathbf{q}_1)u_2(\mathbf{q}_3)u_3(\mathbf{q}_2) + u_1(\mathbf{q}_2)u_2(\mathbf{q}_3)u_3(\mathbf{q}_1) - u_1(\mathbf{q}_3)u_2(\mathbf{q}_2)u_3(\mathbf{q}_1)]. \end{aligned}$$

Il est facilement de vérifier que cette fonction est antisymétrique sous l'échange de \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 , de \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_3 ainsi que de \mathbf{r}_2 et \mathbf{r}_3 .

Si deux des N spin-orbitales sont identiques, la fonction d'onde Ψ s'annule, ce que l'on traduit habituellement par la règle "deux électrons ne peuvent pas occuper la même spin-orbitale". En réalité, comme la fonction d'onde est antisymétrisée, aucun électron n'occupe une spin-orbitale spécifique. Il est plus correct de dire qu'une fonction d'onde antisymétrique sous l'échange ne peut pas contenir deux fois la même spin-orbitale.

D'autre part, si deux électrons occupent la même position dans l'espace des configurations, avec $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2$ (impliquant $\boldsymbol{\sigma}_1 = \boldsymbol{\sigma}_2$, c-à-d que les spins des électrons sont parallèles), la fonction d'onde Ψ s'annule quelles que soient les spin-orbitales u_i . Comme Ψ est une fonction continue dans tout l'espace, sa valeur doit être très petite lorsque deux électrons de même spin sont très proches l'un de l'autre. Contrairement à la fonction (4.28), la fonction antisymétrisée (4.24) révèle donc un certain degré de corrélation entre les électrons. Il n'est pas dû à une interaction, comme la répulsion électrostatique, mais au principe d'antisymétrisation de Pauli. Cet effet de corrélation n'existe pas entre électrons de spins anti-parallèles. Pour les systèmes à électrons de spins parallèles, il est nécessaire de tenir compte de cette corrélation pour obtenir de bonnes valeurs des énergies. Même en l'absence de corrections relativistes, l'énergie des systèmes multiélectroniques dépend donc des spins électroniques.

Une expression de Ψ équivalente à (4.24) est donnée par le **déterminant de Slater**

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(\mathbf{q}_1) & u_2(\mathbf{q}_1) & \dots & u_N(\mathbf{q}_1) \\ u_1(\mathbf{q}_2) & u_2(\mathbf{q}_2) & \dots & u_N(\mathbf{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ u_1(\mathbf{q}_N) & u_2(\mathbf{q}_N) & \dots & u_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix}. \quad (4.25)$$

Permuter deux lignes revient à permuter deux coordonnées, et le signe du déterminant change. Si deux spin-orbitales sont identiques, deux colonnes du déterminant sont identiques, impliquant que le déterminant est nul. Si deux coordonnées sont identiques, $\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_j$, deux lignes du déterminant sont identiques et le déterminant est nul.

La détermination des fonctions propres d'un système est plus efficace si l'on tient compte des propriétés de symétrie de l'hamiltonien (4.1)

- H est indépendant de spin : $[H, S^2] = 0$, $[H, S_z] = 0$
- H ne contient que des termes de potentiel dépendant des distances entre les électrons et le noyau, et entre les électrons. H est donc invariant sous rotation de tous les électrons et donc $[H, L^2] = 0$, $[H, L_z] = 0$.
- H est invariant sous inversion I de toutes les coordonnées des électrons par rapport au noyau,

$$[H, I] = 0.$$

Il est donc possible de définir des fonctions propres communes aux opérateurs H , L^2 , L_z , S^2 , S_z et I , de valeurs propres respectives E , $L(L+1)$, M_L , $S(S+1)$, M_S et Π . On dénote de telles solutions $|\gamma L S M_L M_S \Pi\rangle$ où γ représente l'ensemble de tous les autres indices nécessaires à l'identification complète de l'état, tels que la charge du noyau, le nombre d'électrons, les indices des fonctions radiales, etc... On appelle **configuration** la suite des nombres quantiques $n_1 \ell_1, n_2 \ell_2, \dots, n_N \ell_N$ identifiant les fonctions radiales dans (4.24).

Comme un déterminant de Slater est une combinaison linéaire de produits de spin-orbitales

$u_{n_i \ell_i m_{\ell_i} m_{s_i}}(\mathbf{q}_i)$, il est automatiquement fonction propre de L_z et de S_z , de valeurs propres respectives

$$M_L = \sum_{i=1}^N m_{\ell_i} \quad M_S = \sum_{i=1}^N m_{s_i}, \quad (4.26)$$

mais pas nécessairement fonctions propres de L^2 et de S^2 . En toute généralité, les fonctions propres de L^2 et S^2 s'obtiennent par combinaison linéaire de déterminants de Slater.

La **parité** Π d'un déterminant de Slater (4.25) est donnée par le produit de la parité de chaque spin-orbitale (4.17)

$$\Pi = (-1)^{\sum_i \ell_i}. \quad (4.27)$$

Si $\Pi = +1$, la fonction d'onde est **paire**, si $\Pi = -1$, la fonction d'onde est **impaire**. La parité d'une fonction d'onde ne dépend que de la configuration.

Les électrons caractérisés par la même paire (n, ℓ) sont dits **appartenir à la même sous-couche**, ou **équivalents**. Le nombre d'électrons dans la même orbitale est appelé nombre d'occupation de cette orbitale et est noté en indice supérieur (exemples : $1s^2$, $2p^4$). Les électrons caractérisés par la même valeur de n sont dits **appartenir à la même couche** (exemples : $2s^2 2p^2$). Cependant, certains auteurs utilisent le terme "couche" au lieu de "sous-couche". On note parfois K, L, M, N, ... les couches de $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ respectivement.

Une sous-couche est **pleine**, ou **fermée** si toutes les spin-orbitales possibles, de m_{ℓ_i} et m_{s_i} différents, sont occupées, c-à-d si elle contient $2(2\ell + 1)$ électrons. Une couche est **pleine**, ou **fermée** si toutes les spin-orbitales possibles, de ℓ_i , m_{ℓ_i} et m_{s_i} différents, sont occupées, c-à-d si elle contient $2n^2$ électrons. Pour les sous-couches fermées, on a toujours

$$\sum_{m_{\ell}=-\ell}^{\ell} m_{\ell} = 0 \quad \sum_{m_s=\pm\frac{1}{2}} m_s = 0,$$

et donc $L = 0$, $S = 0$. La structure en couches et sous-couches explique la périodicité des propriétés chimiques des éléments.

En absence de champ extérieur, l'énergie d'un état ne dépend pas de son orientation. Les états qui diffèrent uniquement par M_L ou par M_S sont dégénérés. En conséquence, un niveau d'énergie correspond à une configuration avec un **terme** défini que l'on note $^{2S+1}L^{\Pi}$, où $2S+1$ est la multiplicité du terme et Π précise la parité. Si la parité est paire, elle est dénotée **e (even)** ou omise. Si la parité est impaire, elle est dénotée **o (odd)** (exemples : $1s^2 1S^e$ ou $1S$, $1s^2 2p 2P^o$, $1s^2 2p^2 3P^e$ ou $3P$).

A un **état** correspond une seule fonction d'onde. A l'intérieur d'une même configuration et d'un même terme, il y a $(2S + 1)(2L + 1)$ états dégénérés. L'état d'un système atomique en couplage L-S, sans correction relativiste, est défini en spécifiant sa configuration, son terme et sa valeur de M_L , M_S .

Bien que l'hamiltonien soit indépendant du spin, celui-ci intervient dans l'énergie à cause du principe de Pauli qui influence fortement la distribution spatiale des électrons.

Sur base d'observations empiriques, Hund a proposé des règles pour l'ordre des niveaux d'énergie en couplage L-S :

1. **à l'intérieur d'une même configuration**, le terme de spin le plus élevé correspond à l'énergie la plus basse ;
2. **à l'intérieur d'une même configuration** et pour un spin fixé, le terme de moment angulaire le plus élevé correspond à l'énergie la plus basse.

Ces règles ne se vérifient pas toujours et il est plus prudent de limiter leur application aux configurations incluant uniquement une seule sous-couche ouverte ou une seule sous-couche plus un électron s, sous la forme restreinte :

pour une configuration ℓ^w ou $\ell^w s$, le terme d'énergie la plus basse est celui de plus grande valeur de S qui a la plus grande valeur de L .

Ces **règles de Hund** se justifient par les raisonnements suivants :

1. on a vu que pour des fonctions d'onde antisymétrisées, il existe une corrélation entre les électrons de spins parallèles, ceux-ci ne pouvant pas se retrouver au même point de l'espace. La distance moyenne entre ces électrons est par conséquent plus grande, ce qui diminue la répulsion électrostatique. C'est donc le terme avec les électrons de spins les plus parallèles possibles, dans la limite du principe de Pauli, c-à-d de S le plus élevé, qui a l'énergie la plus basse.
2. Pour chaque orbitale, le nuage électronique est concentré dans un plan. Dans un système à deux électrons, pour L maximal (c-à-d ℓ_1 parallèle à ℓ_2) ou minimal (c-à-d ℓ_1 anti-parallèle à ℓ_2), les plans des deux électrons tendent à coïncider, ce qui augmente la répulsion électrostatique. Pour des valeurs de L intermédiaires, les nuages électroniques auront tendance à ne pas se superposer, et l'énergie du système sera plus basse. Cependant, pour des électrons équivalents, de valeur de S maximale, le terme de L maximal est interdit par le principe de Pauli. Il n'est donc pas déraisonnable de supposer que le terme de L le plus élevé autorisé par le principe de Pauli corresponde à l'énergie la plus basse.
3. L'ajout d'un électron s à une configuration ℓ^w ne change pas les valeurs possibles de L . Des valeurs de spin total possibles, $S - 1/2$ et $S + 1/2$, cette dernière correspond à l'énergie la plus basse en vertu de l'argument présenté en (1).

4.5. Méthode de Hartree

La méthode de Hartree consiste à considérer une fonction d'onde à électrons indépendants (4.6)

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (4.28)$$

et d'en optimiser les orbitales $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ par le principe variationnel.

Considérons d'abord le cas particulier d'un système à deux électrons. L'objectif est d'optimiser deux orbitales, φ_1 et φ_2 , de manière à ce que $\Psi = \varphi_1\varphi_2$ minimise $E[\Psi]$. On considère d'abord une variation $\delta\varphi_2$ de l'orbitale φ_2 de sorte que $\delta\Psi = \varphi_1\delta\varphi_2$.

En substituant leurs expressions respectives à Ψ et $\delta\Psi$ dans (4.13), on obtient

$$\langle \varphi_1 \delta\varphi_2 | H - E | \varphi_1 \varphi_2 \rangle = 0. \quad (4.29)$$

D'autre part, comme

$$H = h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}}, \quad (4.30)$$

l'équation (4.29) s'écrit en détail

$$\int \delta\varphi_2^* \left[\int \varphi_1^* \left(h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}} - E \right) \varphi_1 \varphi_2 \, d\mathbf{v}_1 \right] d\mathbf{v}_2 = 0. \quad (4.31)$$

Comme $\delta\varphi_2$ est arbitraire, l'expression entre les crochets doit être nulle. En posant

$$e_1 = \int \varphi_1^* h_1 \varphi_1 \, d\mathbf{v}_1, \quad (4.32)$$

l'équation (4.31) s'écrit sous la forme

$$\left[h_2 + \int |\varphi_1|^2 \frac{1}{r_{12}} \, d\mathbf{v}_1 \right] \varphi_2 = (E - e_1) \varphi_2 = \epsilon_2 \varphi_2 \quad (4.33)$$

où on a introduit la notation $\epsilon_2 = E - e_1$.

En procédant de manière similaire pour une variation $\delta\varphi_1$ de φ_1 , on obtient une équation similaire pour φ_1

$$\left[h_1 + \int |\varphi_2|^2 \frac{1}{r_{12}} \, d\mathbf{v}_2 \right] \varphi_1 = \epsilon_1 \varphi_1. \quad (4.34)$$

On appelle (4.33) et (4.34) les équations de Hartree. L'opérateur

$$h_1^{SCF} = h_1 + \int |\varphi_2|^2 \frac{1}{r_{12}} \, d\mathbf{v}_2 \quad (4.35)$$

est appelé **opérateur du champ auto-consistant (self-consistent field)**. Il contient un potentiel qui est l'interaction biélectronique de l'électron avec l'autre, moyennée sur toutes les positions possibles de celui-ci. Les équations (4.33) et (4.34) doivent être résolues simultanément à l'aide d'une procédure itérative. On choisit des fonctions $\varphi_1^{(0)}$ et $\varphi_2^{(0)}$ comme approximation d'ordre zéro. On peut prendre par exemple des orbitales atomiques hydrogénoïdes. A l'aide de ces fonctions, on calcule des opérateurs SCF approximatifs $h_1^{SCF(0)}$ et $h_2^{SCF(0)}$. On résout le système d'équations différentielles

$$h_1^{SCF(0)} \varphi_1^{(1)} = \epsilon_1 \varphi_1^{(1)} \quad (4.36)$$

$$h_2^{SCF(0)} \varphi_2^{(1)} = \epsilon_2 \varphi_2^{(1)} \quad (4.37)$$

pour obtenir les fonctions approchées du premier ordre $\varphi_1^{(1)}$ et $\varphi_2^{(1)}$. Celles-ci sont utilisées pour calculer de nouveaux opérateurs SCF. On continue ce processus jusqu'à ce que la différence entre $\varphi^{(n)}$ et $\varphi^{(n+1)}$ devienne suffisamment petite.

La méthode de Hartree se généralise aux systèmes à N électrons en supposant une fonction d'essai de la forme (4.28) dont les orbitales $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ sont solutions d'un système d'équations différentielles couplées

$$\left[h_i + \sum_{j \neq i} \int |\varphi_j|^2 \frac{1}{r_{ij}} \, d\mathbf{v}_j \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (4.38)$$

Pour faciliter la résolution des équations, Hartree introduisit une approximation supplémentaire, en remplaçant le potentiel

$$V_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{j \neq i} \int |\varphi_j|^2 \frac{1}{r_{ij}} \, d\mathbf{v}_j$$

par

$$V_i(r_i) = \int V_i(\mathbf{r}_i) \, d\Omega_i. \quad (4.39)$$

La nature sphérique du potentiel (4.39) implique que la partie angulaire des orbitales $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ est une harmonique sphérique. En substituant

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{r_i} P_{n_i l_i}(r_i) Y_{l_i m_i}(\theta_i, \phi_i) \quad (4.40)$$

dans les équations (4.38), on voit que les fonctions radiales $P_{n_i \ell_i}(r_i)$ doivent satisfaire des équations différentielles de la forme (4.18)

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_i^2} + \frac{\ell_i(\ell_i + 1)}{2r_i^2} - \frac{Z}{r_i} + V_i(r_i) \right] P_{n_i \ell_i}(r_i) = \epsilon_{n_i \ell_i} P_{n_i \ell_i}(r_i).$$

Comme le potentiel $V_i(r_i)$ dépend des orbitales $\varphi_j(\mathbf{r}_j)$, les fonctions $P_{n_i \ell_i}(r_i)$ ne satisfont généralement pas bien les conditions d'orthonormalité (4.23). D'autre part, la méthode de Hartree ne fournit en général pas de bons résultats car elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Ce défaut est corrigé dans la méthode de Hartree-Fock.

4.6. Méthode de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock consiste à minimiser l'énergie du système pour une fonction d'essai Ψ de la forme (4.24) ou (4.25), en optimisant les spin-orbitales $u_i(\mathbf{q}_i)$ sous les contraintes $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$. Il faut donc évaluer

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (4.41)$$

pour une fonction d'essai Ψ de la forme d'un déterminant de Slater (4.25) construit sur un ensemble de spin-orbitales $\{u_1(\mathbf{q}), u_2(\mathbf{q}), \dots, u_N(\mathbf{q})\}$

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(u_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} |u_i|. \quad (4.42)$$

Pour alléger les notations, nous dénoterons $u_i(\mathbf{q}_j)$ par $u_i(j)$. La symétrie d'échange ainsi que la symétrie de l'opérateur hamiltonien permet de simplifier l'expression de l'élément de matrice (4.41). En effet,

- soit F un opérateur symétrique sous l'échange de coordonnées $\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j$,
- soient deux ensembles de spin-orbitales $\{u_i\}$ et $\{v_i\}$, avec $\langle u_i | v_j \rangle = 0$ si $u_i \neq v_j$.
- soient Ψ_1 et Ψ_2 les déterminants de Slater construits sur ces deux ensembles respectivement,

$$\text{alors} \quad \langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \sum_P (-1)^P \langle u_1(1)u_2(2) \dots u_N(N) | F | v_1(p_1)v_2(p_2) \dots v_N(p_N) \rangle. \quad (4.43)$$

Démonstration :

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \langle u_1(p_1)u_2(p_2) \dots u_N(p_N) | F | \begin{vmatrix} v_1(1) & v_2(1) & \dots & v_N(1) \\ v_1(2) & v_2(2) & \dots & v_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_1(N) & v_2(N) & \dots & v_N(N) \end{vmatrix} \rangle.$$

Pour chaque permutation P , on peut permuter de la même manière les lignes de $\det|v_i|$, pourvu que l'on multiplie le résultat par $(-1)^P$. Si on renomme les variables correspondant à la suite $\{p_1, p_2, \dots, p_N\}$ par $\{1, 2, \dots, N\}$, tous les termes de la somme deviennent identiques et il y en a $N!$

$$\Rightarrow \langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \langle u_1(1)u_2(2) \dots u_N(N) | F | |v_i| \rangle.$$

En substituant la forme (4.24) à $|v_i|$, on obtient (4.43). ■

Par orthogonalité des spin-orbitales u_i et v_i , il est facile de montrer que

- Si F est constant, alors

$$\begin{aligned}\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle &= F \quad \text{si } u_i = v_i \quad \forall i, \\ &= 0 \quad \text{dans le cas contraire.}\end{aligned}$$

- Si $F =$ somme d'opérateurs monoélectroniques

$$F = \sum_{i=1}^N f_i,$$

$$\begin{aligned}\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle &= 0 \quad \text{si } \{u_i\} \text{ et } \{v_i\} \text{ diffèrent par plus d'une fonction,} \\ &= \sum_{i=1}^N \langle u_i | f_i | v_i \rangle \quad \text{si } u_i = v_i \quad \forall i \text{ c-à-d si } \{u_i\} \text{ et } \{v_i\} \text{ ne diffèrent par aucune fonction,} \\ &\quad \text{seul } \{p_1, p_2, \dots, p_N\} = \{1, 2, \dots, N\} \text{ contribue,} \\ &= \langle u_j | f_j | v_j \rangle \quad \text{si } u_i = v_i \quad \forall i \neq j \text{ et } u_j \neq v_j \text{ pour } j \text{ seul} \\ &\quad \text{c-à-d si } \{u_i\} \text{ et } \{v_i\} \text{ diffèrent par une seule fonction } u_j \text{ et } v_j.\end{aligned}$$

- Si F est une somme d'opérateurs biélectroniques

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} g_{ij}$$

- (a) si $u_k \neq v_k, u_\ell \neq v_\ell$ et $u_i = v_i \quad \forall i \neq k, \ell$

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \langle u_k(k) u_\ell(\ell) | g_{k\ell} | v_k(k) v_\ell(\ell) \rangle - \langle u_k(k) u_\ell(\ell) | g_{k\ell} | v_k(\ell) v_\ell(k) \rangle$$

- (b) si $\{u_i\}$ et $\{v_i\}$ diffèrent par plus de deux fonctions

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = 0$$

- (c) si $u_k \neq v_k$ et $u_i = v_i \quad \forall i \neq k$

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \sum_{i \neq k} \{ \langle u_i(i) u_k(k) | g_{ik} | v_i(i) v_k(k) \rangle - \langle u_i(i) u_k(k) | g_{ik} | v_i(k) v_k(i) \rangle \}$$

- (d) si $u_i = v_i \quad \forall i$

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \sum_i \sum_{j < i} \{ \langle u_i(i) u_j(j) | g_{ij} | v_i(i) v_j(j) \rangle - \langle u_i(i) u_j(j) | g_{ij} | v_i(j) v_j(i) \rangle \}.$$

On obtient final

$$\begin{aligned}\langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle u_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} | u_i \rangle \\ &\quad + \sum_i \sum_{j < i} \left\{ \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle - \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_j u_i \rangle \right\}.\end{aligned}\tag{4.44}$$

Si on écrit

$$u_i = u_i(\mathbf{r}) \chi_{m_s}(\boldsymbol{\sigma}) \quad \text{avec} \quad \chi_{\frac{1}{2}} = \alpha, \quad \chi_{-\frac{1}{2}} = \beta,$$

l'équation (4.44) se simplifie en

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_i \langle u_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} | u_i \rangle + \sum_{i < j} \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle - \sum_{i < j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_j u_i \rangle. \quad (4.45)$$

On applique à présent le principe variationnel (4.16) sous les conditions d'orthonormalité $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$

$$\delta \left[\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{i=1}^N \varepsilon_{ii} \{ \langle u_i | u_i \rangle - 1 \} - \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \varepsilon_{ij} \langle u_i | u_j \rangle + \varepsilon_{ji} \langle u_j | u_i \rangle \} \right] = 0 \quad (4.46)$$

où les ε_{ii} et ε_{ij} sont des multiplicateurs de Lagrange. On suppose que $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}^*$.

On considère

$$\sum_{i < j} \langle \delta(u_i u_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle = \sum_{i < j} \langle \delta u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle + \sum_{i < j} \langle u_i \delta u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle.$$

En permutant les indices i et j ainsi que l'ordre des facteurs dans le bra et le ket de la dernière somme, on constate que celle-ci vaut

$$\sum_{j < i} \langle \delta u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle.$$

On obtient donc

$$\sum_{i < j} \langle \delta(u_i u_j) | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle = \sum_{i \neq j} \langle \delta u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle.$$

De même, on montre que

$$\begin{aligned} & \sum_{i < j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \varepsilon_{ij} \langle \delta u_i | u_j \rangle + \varepsilon_{ij} \langle u_i | \delta u_j \rangle + \varepsilon_{ji} \langle \delta u_j | u_i \rangle + \varepsilon_{ji} \langle u_j | \delta u_i \rangle \} \\ &= \sum_{i \neq j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \varepsilon_{ij} \langle \delta u_i | u_j \rangle + \varepsilon_{ij} \langle u_i | \delta u_j \rangle \} \\ &= \sum_{i \neq j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \varepsilon_{ij} \langle \delta u_i | u_j \rangle + \varepsilon_{ji} \langle u_j | \delta u_i \rangle \} \\ &= \sum_{i \neq j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \varepsilon_{ij} \langle \delta u_i | u_j \rangle + \varepsilon_{ij}^* \langle \delta u_i | u_j \rangle^* \}. \end{aligned}$$

L'équation (4.46) s'écrit donc sous la forme

$$\begin{aligned} & \sum_i \left[\langle \delta u_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} | u_i \rangle + \sum_{j \neq i} \left\{ \langle \delta u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle - \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \langle \delta u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_j u_i \rangle \right\} - \varepsilon_{ii} \langle \delta u_i | u_i \rangle \right. \\ & \quad \left. - \sum_{j \neq i} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \varepsilon_{ij} \langle \delta u_i | u_j \rangle + \text{complexe conjugué} \right] = 0. \end{aligned}$$

Cette équation est satisfaite si chaque terme dans \sum_i est nul. Comme $\delta u_i \neq 0$, les fonctions u_i doivent satisfaire les équations

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) u_i(i) + \sum_{j \neq i} \left[\int \frac{|u_j(j)|^2}{r_{ij}} d\tau_j \right] u_i(i) - \sum_{j \neq i} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \left[\int \frac{u_j^*(j) u_i(j)}{r_{ij}} d\tau_j \right] u_j(i) \\ & \quad = \varepsilon_i u_i(i). \end{aligned}$$

où l'on également a effectué une transformation unitaire des $\{u_i\}$ pour que la matrice des multiplicateurs de Lagrange soit diagonale, sans modifier les valeurs propres du problème. On obtient les équations de Hartree-Fock

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|u_j(j)|^2}{r_{ij}} d\tau_j - \varepsilon_i \right] u_i(i) - \sum_{j \neq i} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \int \frac{u_j^*(j) u_i(j)}{r_{ij}} d\tau_j u_j(i) = 0 \\ & \quad i, j = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (4.47)$$

Ces équations font intervenir dans la *même* équation les valeurs des fonctions inconnues dans tout l'espace des configurations, via le potentiel **non-local**

$$\int \frac{u_j^*(j)u_i(j)}{r_{ij}} d\tau_j.$$

Celui-ci n'existe pas si on n'antisymétrise pas la fonction d'onde d'essai Ψ *a priori*. Les équations de Hartree-Fock sont des équations intégral-différentielles couplées, reflétant le caractère non-local de l'interaction biélectronique dû au principe de Pauli. Ce ne sont pas des équations aux valeurs propres puisque les potentiels dépendent des fonctions inconnues. Il faut les résoudre par une méthode itérative (champ auto-consistant) : on part d'une série d'orbitales $u_i(i)$ approchées, satisfaisant les conditions limites $u_i(r) \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^\ell$, $u_i(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} 0$. On évalue les termes de potentiel à l'aide de ces orbitales et on résout les équations de Hartree-Fock. On recommence cette procédure jusqu'à convergence, c-à-d jusqu'à ce que les solutions ne varient plus.

Calcul des fonctions radiales

Pour résoudre en pratique les équations de Hartree-Fock (4.47), on choisit les spin-orbitales de la forme (4.17)

$$u_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}) = \frac{1}{r} P_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\boldsymbol{\sigma}).$$

Considérons la configuration

$$(n_1 \ell_1)^{w_1} (n_2 \ell_2)^{w_2} \dots (n_q \ell_q)^{w_q} \quad \text{avec} \quad \sum_{j=1}^q w_j = N.$$

La fonction déterminantale correspondante contient q fonctions radiales différentes $P_{n_j \ell_j}(r)$, à déterminer sur le critère de minimisation de l'énergie du système et sous les conditions d'orthonormalité (4.23). En principe, il faudrait optimiser les fonctions radiales pour chaque niveau d'énergie, c-à-d pour chaque terme LS de la configuration. En pratique, on se contente de minimiser l'énergie moyenne de tous les états de la même configuration

$$E_{\text{moy}} = \frac{\sum_b H_{bb}}{\text{nombre d'états}}$$

où les H_{bb} sont les éléments diagonaux de la matrice de l'hamiltonien et où la somme porte sur toutes les fonctions de base b de la configuration. Cette somme est égale à la trace de la matrice de H et donc égale à la somme de ses valeurs propres, qui est invariante sous transformation orthogonale connectant une représentation à une autre. Si on utilise des fonctions de base découplées, l'évaluation de E_{moy} revient à moyenniser sur tous les nombres quantiques magnétiques m_{ℓ_i} et m_{s_i} . Ceci revient à évaluer la moyenne à symétrie sphérique de la distribution angulaire des électrons, et donc à déterminer un potentiel moyen conformément au modèle du champ central. La détermination des fonctions radiales $P_{n_j \ell_j}(r)$ est ainsi consistante avec le choix de spin-orbitales de la forme (4.17). Cette procédure conduit à un système d'équations intégral-différentielles de Hartree-Fock moyennées sphériquement

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell_i(\ell_i + 1)}{r^2} - \frac{2Z}{r} + \sum_{j=1}^q (w_j - \delta_{ij}) \int_0^\infty \frac{2}{r_{>}} P_{n_j \ell_j}^2(r_2) dr_2 - (w_i - 1) A_i(r) \right] P_{n_i \ell_i}(r) \\ = \epsilon_i P_{n_i \ell_i}(r) + \sum_{j(\neq i)=1}^q w_j [\delta_{\ell_i \ell_j} \epsilon_{ij} + B_{ij}(r)] P_{n_j \ell_j}(r) \quad (4.48)$$

avec

$$A_i(r) = \frac{2\ell_i + 1}{4\ell_i + 1} \sum_{k>0} \begin{pmatrix} \ell_i & k & \ell_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n_i \ell_i}^2(r_2) dr_2 \quad (4.49)$$

$$B_{ij}(r) = \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} \ell_i & k & \ell_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int_0^\infty \frac{2r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n_j \ell_j}(r_2) P_{n_i \ell_i}(r_2) dr_2. \quad (4.50)$$

Les deux premiers termes dans (4.48) proviennent de la variation de l'énergie cinétique, le troisième terme de la variation de l'énergie potentielle nucléaire. Le terme suivant, qui inclut une sommation sur tous les électrons sauf l'électron i , provient de la partie directe de l'interaction électron-électron, pour les électrons équivalents et non-équivalents à i . Ce terme est le terme d'énergie potentielle présent dans les équations de Hartree.

Les termes incluant A_i et B_{ij} proviennent des parties d'échange des interactions biélectroniques, pour les électrons équivalents et non-équivalents à i respectivement. Le premier peut être considéré comme une correction d'échange à l'opérateur énergie potentielle de Hartree. Le second terme peut être interprété comme un potentiel radial supplémentaire de la forme

$$\frac{-\sum_{j \neq i} w_j B_{ij}(r) P_j(r)}{P_i(r)}$$

mais les noeuds de la fonction $P_i(r)$ introduisant des singularités, cette interprétation n'est pas très utile.

Les termes incluant les multiplicateurs de Lagrange ϵ_i et ϵ_{ij} proviennent des conditions d'orthonormalité. Les ϵ_{ij} , convenablement ajustés, garantissent que les fonctions radiales de même ℓ mais de n différents, soient orthogonales. Les ϵ_i ont été introduits pour normaliser les solutions. Ils ont cependant une signification physique, explicitée par le **théorème de Koopman**.

En projetant l'équation de Hartree-Fock (4.47) sur u_i , on obtient

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= \langle u_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} | u_i \rangle + \sum_{j \neq i} \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle - \sum_{j \neq i} \delta_{m_s i m_s j} \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_j u_i \rangle \\ &= I_i + \sum_{j \neq i} (K_{ij} - J_{ij}) \end{aligned}$$

- $\Rightarrow \epsilon_i \equiv$ tous les termes de $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ (4.45) impliquant un u_i particulier
 \equiv différence entre $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ pour le système à N électrons et $\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$ pour le système à $(N-1)$ électrons, sans l'électron i
 \approx énergie nécessaire pour éjecter l'électron $i \equiv$ énergie d'ionisation de l'électron i , en présence de **tous** les autres électrons.

Il faut noter que l'identification de ϵ_i avec l'énergie d'ionisation de l'électron i n'est vraie qu'approximativement puisqu'on n'a pas tenu compte du réajustement des $(N-1)$ électrons après ionisation.

Conséquence importante : l'énergie totale du système n'est pas égale à $\sum_i \epsilon_i$. Ceci est dû au fait que les ϵ_i ne sont pas solutions d'un problème aux valeurs propres. La somme des ϵ_i comprend bien l'énergie cinétique de chaque électron ainsi que son énergie d'interaction avec le noyau, mais l'interaction avec les autres électrons est prise en compte *deux* fois. L'énergie totale du système est donc égale à

$$\sum_i \epsilon_i - \langle \Psi | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle.$$

Les intégrales d'interaction biélectronique s'évaluent en utilisant le développement de $1/r_{ij}$ en fonction des harmoniques sphériques

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{1}{r_>} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{r_<}{r_>} \right)^n P_n(\cos \theta),$$

où $r_>$ est le plus grand de r_i et r_j , $r_<$ est le plus petit de r_i et r_j et θ est l'angle entre \mathbf{r}_i et \mathbf{r}_j . Les intégrales d'interaction biélectronique comprennent des termes directs et indirects.

• **Termes directs**

$$\langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \mathcal{R}^k(i, j; i, j) \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k \int d\Omega_i Y_{\ell_i m_i}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{k m}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{\ell_i m_i}(\theta_i, \phi_i)$$

$$\begin{aligned} & \times \int d\Omega_j Y_{\ell_j m_j}^*(\theta_j, \phi_j) Y_{k m}(\theta_j, \phi_j) Y_{\ell_j m_j}(\theta_j, \phi_j) \\ & = \sum_k a_k \mathcal{R}^k(i, j; i, j) \end{aligned}$$

où les $\mathcal{R}^k(i, j; i, j)$ sont des intégrales de Slater, définies de manière générale comme

$$\mathcal{R}^k(i, j; m, n) = \int \int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_i(r_i) P_j(r_j) P_m(r_i) P_n(r_j) dr_i dr_j$$

Les intégrales radiales sont évaluées en séparant le domaine d'intégration selon la diagonale $r_1 = r_2$

$$\int \int \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} [\dots] dr_i dr_j = \int_0^\infty dr_i \left\{ \int_0^{r_i} dr_j \frac{r_j^k}{r_i^{k+1}} [\dots] + \int_{r_i}^\infty dr_j \frac{r_i^k}{r_j^{k+1}} [\dots] \right\}$$

En utilisant l'expression des intégrales de trois harmoniques sphériques (voir chapitre 6), on montre que les coefficients a_k valent

$$\begin{aligned} a_k & = \sum_{m=-k}^k (2\ell_i + 1)(2\ell_j + 1) \begin{pmatrix} \ell_i & k & \ell_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_j & k & \ell_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ & \quad \times (-1)^{m_i+m+m_j} \begin{pmatrix} \ell_i & k & \ell_i \\ -m_i & -m & m_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_j & k & \ell_j \\ -m_j & m & m_j \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Selon les règles de sélection des symboles 3j de Wigner (voir chapitre 4), la sommation sur k est limitée aux valeurs

$$0 \leq k \leq 2\ell_j, \quad 0 \leq k \leq 2\ell_i, \quad k \text{ pair}$$

c-a-d $k = 0, 2, \dots, 2 \times \min(\ell_i, \ell_j)$.

• Termes d'échange

$$\langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_j u_i \rangle = \sum_k b_k \mathcal{R}^k(i, j; j, i)$$

Cette fois-ci, les règles de sélection des symboles 3j de Wigner imposent que les k soient des entiers positifs ou nuls tels que $|\ell_i - \ell_j| \leq k \leq \ell_i + \ell_j$, la différence entre deux valeurs de k successifs étant de 2.

Les **intégrales directes** $\mathcal{R}^k(i, j; i, j)$ sont notées $F^k(i, j)$, les **intégrales d'échange** $\mathcal{R}^k(i, j; j, i)$ sont notées $G^k(i, j)$.

Les fonctions d'onde et énergies de Hartree-Fock ont été évaluées pour les états fondamentaux et certains états excités des atomes neutres et excités de $Z \leq 54$ par Enrico Clementi et Carla Roetti (*Atomic Data and Nuclear Data Tables*, volume 14, 1974). Les spin-orbitales sont choisies de la forme (4.17)

$$u_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}) = \frac{1}{r} P_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\boldsymbol{\sigma})$$

avec pour la fonction radiale une orbitale de type Slater (STO)

$$P_{n\ell}(r) = \sum_{j=1}^{\max j} C_{jn\ell} \mathcal{N}_{jn\ell} r^{I_{jn\ell}} e^{-\zeta_{jn\ell} r} \quad (4.51)$$

où $I_{jn\ell}$ sont des entiers $\geq \ell + 1$. Les paramètres $\zeta_{jn\ell}$ peuvent-être interprétés comme des charges effectives. Ils doivent être choisis de manière à minimiser l'énergie de l'état considéré. Le coefficient de normalisation $\mathcal{N}_{jn\ell}$ vaut

$$\mathcal{N}_{jn\ell} = \frac{1}{\sqrt{(2I_{jn\ell})!}} (2\zeta_{jn\ell})^{I_{jn\ell}+1/2}.$$

Ces orbitales satisfont les conditions frontières

$$r \rightarrow 0 : P_{n\ell}(r) \rightarrow r^{\ell+1} \quad (4.52)$$

$$r \rightarrow \infty : P_{n\ell}(r) \rightarrow 0. \quad (4.53)$$

La méthode de Hartree-Fock permet d'obtenir de relativement bonnes valeurs d'énergie atomique, du moins pour l'état fondamental. La différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock est appelée énergie de corrélation.

Exemples : énergies et fonctions d'onde de l'hélium et du béryllium

atome	I_{jnl}	j	ζ_{jnl}	C_{jnl}	C_{jnl}	E_{HF}	E_{exact}	erreur
1s								
He	1s	1	1.41714	0.76838		-2.8616799 u.a.	-2.904 u.a.	14%
		2	2.37682	0.22346		-77.880 eV	-79.022 eV	
		3	4.39628	0.04082				
		4	6.52699	-0.00994				
		5	7.94252	0.00230				
1s 2s								
Be	1s	1	3.47116	0.91796	-0.17092	-14.573021 u.a.	-14.667 u.a.	6%
		2	6.36861	0.91796	-0.01455	-396.555 eV	-399.113 eV	
	2s	3	0.77820	0.00108	0.21186			
	2s	4	0.94067	-0.00199	0.62499			
	2s	5	1.48725	0.00176	0.26662			
	2s	6	2.71830	0.00628	0.09919			

4.7. Méthode du potentiel central local

Les équations de Hartree-Fock (4.47) sont numériquement très complexes et leur résolution coûteuse en temps calcul. D'autre part, la méthode ne permet pas de définir un potentiel mono-électronique effectif facile à interpréter physiquement. Ceci complique considérablement l'utilisation des solutions $\phi_\mu(\mathbf{q})$ dans les calculs ultérieurs, tels que l'évaluation des corrections relativistes.

Une des approximations courantes des équations de Hartree-Fock est la méthode du potentiel central local, qui consiste à supposer que les spin-orbitales $\phi_\mu(\mathbf{q})$ sont de la forme (4.17) incluant des fonctions radiales réelles $P_{nl}(r)$ qui satisfont des équations différentielles de la forme

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{nl}(r) = \epsilon_{nl} P_{nl}(r)$$

$$r \rightarrow \infty : V(r) \rightarrow -\frac{Z - (N - 1)}{r}. \quad (4.57)$$

Pour les distances intermédiaires, il existe de nombreuses méthodes d'estimation, basées sur divers modèles tels que ceux de

- Thomas-Fermi (TF) : on suppose que la densité d'énergie cinétique correspond à celle d'un gaz d'électrons libres à zéro degré et on calcule l'énergie potentielle classiquement à partir de la distribution de charge $-\rho(r)$. Ce modèle très simple, qui conduit à une forme unique de $V(r)$ sans optimisation SCF, ne permet pas d'obtenir de très bons résultats.
- Potentiel paramétrique : on suppose une forme analytique pour $V(r) = -\frac{1}{r}[(N - 1)e^{-\alpha_1 r} + \alpha_2 r e^{-\alpha_3 r} + \dots + \alpha_{n-1} r^k e^{-\alpha_n r} + Z - N + 1]$ et on optimise les paramètres α_i de manière à minimiser les énergies de l'état fondamental et de quelques états excités. Cette méthode, *ab initio*, permet d'obtenir de bons résultats, particulièrement pour les ions multi-chargés.
- Hartree-Fock-Slater (HFS) : les termes directs de l'énergie potentielle sont calculés à partir des $P_{n\ell}^2(r)$ comme dans la méthode HF (avec une optimisation SCF) mais les termes d'échange sont approximés par une expression similaire à celle de la méthode TF.

4.8. Corrections à l'approximation du champ central

L'hamiltonien atomique total s'écrit sous la forme

$$H = H_c + H_1 + H_2 \quad (4.58)$$

où H_c est l'hamiltonien déterminé dans la méthode du champ central, H_1 est l'interaction biélectronique résiduelle

$$H_1 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{Z}{r_i} + \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] - \sum_{i=1}^N V(r_i) \quad (4.59)$$

et H_2 est l'interaction de spin-orbite

$$H_2 = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \boldsymbol{\ell}_i \cdot \boldsymbol{s}_i. \quad (4.60)$$

H_1 et H_2 sont en général suffisamment petits pour pouvoir être traités perturbativement. Ils lèvent la dégénérescence en énergie des états de même configuration, ne différant que par les valeurs de m_{ℓ_i} ou m_{s_i} .

Remarques :

1. En première approximation,

$$\zeta(r) = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}. \quad (4.61)$$

2. Les couches fermées sont de symétrie $L = 0$, $S = 0$. Seuls les électrons en dehors des couches fermées contribuent à H_2 .

En l'absence de champ extérieur, la parité totale

$$\Pi = (-1)^{\sum_{i=1}^N \ell_i} \quad (4.62)$$

et le moment angulaire total

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (4.63)$$

avec

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\ell}_i \quad \text{et} \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{s}_i \quad (4.64)$$

sont des constantes du mouvement. On peut aussi définir

$$\mathbf{j}_i = \boldsymbol{\ell}_i + \boldsymbol{s}_i, \quad (4.65)$$

avec

$$\mathbf{J} = \sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i. \quad (4.66)$$

L'hamiltonien total H comprend deux hamiltoniens perturbateurs, H_1 et H_2 . Si $H_1 \gg H_2$, on dit qu'on est en **couplage L-S** ou **de Russel-Saunders**. Si au contraire $H_1 \ll H_2$, on est en **couplage jj**. Si $H_1 \approx H_2$, on est en **couplage intermédiaire** et il faut traiter simultanément H_1 et H_2 .

4.8.1. Couplage $L - S$

1. Première étape du calcul des perturbations : $H = H_c + H_1$

En général, une configuration, solution de H_c , contient plusieurs états dégénérés, différant par les nombres quantiques m_ℓ et m_s des électrons. Cette dégénérescence est levée, au moins partiellement, par H_1 . Le calcul de perturbations est fortement simplifié en tenant compte des symétries de l'hamiltonien H :

- H est indépendant de spin : $[H, S^2] = 0$, $[H, S_z] = 0$
- H ne contient que des termes de potentiel dépendant des distances entre les électrons et le noyau, et entre les électrons. H est donc invariant sous rotation de tous les électrons et donc $[H, L^2] = 0$, $[H, L_z] = 0$.
- l'énergie d'un état ne dépend pas de son orientation. Les états qui diffèrent uniquement par M_L ou par M_S sont dégénérés.

En conséquence, un niveau d'énergie correspond à une configuration avec un **terme** défini que l'on note $^{2S+1}L^{\Pi}$. De plus, à l'intérieur d'une même configuration et d'un même terme, il y a $(2S+1)(2L+1)$ états dégénérés. Un état est entièrement défini en spécifiant sa configuration, son terme et sa valeur de M_L , M_S .

Bien que l'hamiltonien soit indépendant de spin, le spin intervient dans l'énergie à cause du principe de Pauli qui influence fortement la distribution spatiale des électrons. L'ordre des niveaux d'énergie est approximativement donné par la règle empirique de Hund : **à l'intérieur d'une même configuration**, le terme de spin le plus élevé correspond à l'énergie la plus basse ; pour un spin fixé, le terme de moment angulaire le plus élevé a l'énergie la plus basse.

2. Seconde étape du calcul des perturbations : structure fine

Il faut en principe diagonaliser H_2

$$H_2 = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \boldsymbol{\ell}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (4.67)$$

dans le sous-espace des fonctions dégénérées $|\gamma LSM_L M_S\rangle$ Suivant le théorème de Wigner-Eckart, on a

$$\langle \gamma LSM_L M_S | H_2 | \gamma LSM'_L M'_S \rangle = A(\gamma LS) \langle \gamma LSM_L M_S | \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} | \gamma LSM'_L M'_S \rangle. \quad (4.68)$$

Comme pour les corrections relativistes dans l'atome d'hydrogène, $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ n'est pas diagonal dans la base des états de M_L et M_S définis ; on peut cependant définir une nouvelle base de fonctions propres communes à L^2 , S^2 , J^2 et J_z par combinaison linéaire des états $|\gamma LSM_L M_S\rangle$

$$|\gamma LSJM_J\rangle = \sum_{M_L M_S} \langle LM_L SM_S | JM_J \rangle |\gamma LSM_L M_S\rangle. \quad (4.69)$$

Dans la base des $|\gamma LSJM_J\rangle$, la matrice de H_2 est diagonale et la correction énergétique vaut

$$\begin{aligned} \langle \gamma LSJM_J | H_2 | \gamma LSJM_J \rangle &= \frac{1}{2} A(\gamma LS) \langle \gamma LSJM_J | J^2 - L^2 - S^2 | \gamma LSJM_J \rangle \\ &= \frac{1}{2} A(\gamma LS) (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)). \end{aligned} \quad (4.70)$$

Il y a levée de dégénérescence partielle. Chaque niveau $^{2S+1}L^{\Pi}$ se sépare en un multiplet de niveaux $^{2S+1}L_J^{\Pi}$.

Si $L \leq S$: $|L - S| = S - L \rightarrow J = S - L, S - L + 1, \dots, L + S$

Il y a donc $(L + S) - (S - L) + 1 = 2L + 1$ niveaux différents.

Si $S \leq L$: $|L - S| = L - S \rightarrow J = L - S, L - S + 1, \dots, L + S$

Il y a donc $(L + S) - (L - S) + 1 = 2S + 1$ niveaux différents.

La séparation énergétique de deux niveaux adjacents à l'intérieur d'un même multiplet (de L et S fixé) vaut

$$\begin{aligned} E(J) - E(J-1) &= \frac{1}{2}A(\gamma LS) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1) \\ &\quad - (J-1)J + L(L+1) + S(S+1)] \\ &= A(\gamma LS)J \end{aligned} \quad (4.71)$$

Elle est proportionnelle à J . C'est la règle des intervalles de Landé.

Si $A > 0$, la composante du multiplet de plus petite valeur de J a l'énergie la plus basse; on dit que le multiplet est normal. Si $A < 0$, on dit que le multiplet est dit inversé.

4.8.2. Couplage $j - j$

On a vu que dans les systèmes hydrogéoïdes, la correction de spin-orbite est proportionnelle à Z^4 . Le couplage $j - j$ apparaît donc dans les ions multichargés, où Z est élevé et les interactions biélectroniques réduites à cause de la réduction du nombre d'électrons.

1. Première étape du calcul des perturbations :

$$\tilde{H} = H_c + H_2 = \sum_{i=1}^N \tilde{h}_i \quad (4.72)$$

où $\tilde{h}_i = h_i + \zeta(r_i) \boldsymbol{\ell}_i \cdot \mathbf{s}_i$.

Le terme de spin-orbite lève partiellement la dégénérescence des niveaux $E_{n\ell}$. Chaque niveau de $\ell \neq 0$ donne lieu à deux niveaux $E_{n\ell j}$ avec $j = \ell \pm \frac{1}{2}$. Chaque niveau $E_{n\ell j}$ est $(2j+1)$ fois dégénéré avec $m_j = -j, j+1, \dots, j-1, j$. Les niveaux d'énergie correspondant à l'hamiltonien \tilde{H} sont donnés par

$$\tilde{E} = \sum_{i=1}^N E_{n_i \ell_i j_i}. \quad (4.73)$$

Les fonctions propres sont des déterminants de Slater construits sur les spin-orbitales $u_{n_i \ell_i j_i m_{j_i}}$. Chaque configuration de H_c donne donc lieu à un certain nombre de configurations caractérisées par une suite de nombres quantiques $(n_i \ell_i j_i)$ des électrons.

2. Seconde étape du calcul des perturbations :

Le terme de correction électrostatique H_2 va mélanger les états dégénérés de \tilde{H} pour former des états propres des opérateurs J^2 et J_z , avec

$$\mathbf{J}_i = \sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i. \quad (4.74)$$

Chaque niveau correspondant à une configuration $(n_1 \ell_1 j_1)(n_2 \ell_2 j_2) \dots (n_N \ell_N j_N)$ va donner lieu à plusieurs niveaux correspondant à des J différents. L'énergie du système étant indépendante de son orientation en absence de champ externe, chaque niveau sera $2J+1$ fois dégénéré en M_J .

Annexe : Rappels sur les multiplicateurs de Lagrange (recherche d'extremum sous contrainte)

Soit f une fonction de 3 variables indépendantes x, y, z . La fonction possède un extremum si

$$df = 0. \quad (4.75)$$

Comme on a

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz$$

et que les variations dx, dy, dz peuvent prendre n'importe quelle valeur indépendamment les unes des autres, une condition nécessaire et suffisante pour avoir un extremum est

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial z} = 0. \quad (4.76)$$

Dans de nombreux problèmes physiques, les variables x, y et z sont soumis à des contraintes et ne sont pas indépendantes. Dans ce cas, il est possible - du moins en principe - d'utiliser chaque contrainte pour éliminer une variable et de procéder avec un nouvel ensemble plus réduit de variables indépendantes. Les multiplicateurs de Lagrange offrent une approche utile lorsque cette élimination de variable est difficile.

Supposons que l'équation des contraintes est de la forme simple

$$\phi(x, y, z) = 0,$$

d'où l'on tire

$$d\phi = \frac{\partial \phi}{\partial x} dx + \frac{\partial \phi}{\partial y} dy + \frac{\partial \phi}{\partial z} dz = 0. \quad (4.77)$$

On voit que dans ce cas-ci, (4.76) ne découle plus de (4.75) car dx, dy, dz ne sont plus indépendants mais sont liés par la relation (4.77). Par exemple, si x et y sont indépendants, dz n'est plus arbitraire car $\partial\phi/\partial z \neq 0$ (sinon x et y seraient dépendants). On peut cependant écrire

$$df + \lambda d\phi = \left(\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) dz = 0. \quad (4.78)$$

Le multiplicateur de Lagrange λ est choisi de telle manière que

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) dz = 0. \quad (4.79)$$

L'équation (4.78) devient

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) dy = 0.$$

Les variations dx et dy étant indépendantes, on a

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial x} &= 0 \\ \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial y} &= 0. \end{aligned} \quad (4.80)$$

Lorsque les équations (4.79) et (4.80) sont satisfaites, f a un extremum. Notons qu'il y a 4 inconnues : x, y, z et λ . La quatrième équation est fournie par la contrainte.

La méthode des multiplicateurs de Lagrange ne peut pas être appliquée si

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \quad \text{à l'extremum.}$$

Si l'on a plusieurs contraintes ϕ_k , les équations (4.79) et (4.80) deviennent

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_k \lambda_k \frac{\partial \phi_k}{\partial x_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

avec un multiplicateur de Lagrange λ_k pour chaque contrainte ϕ_k .

Exemple : Soit une particule dans une boîte rectangulaire, de côtés a, b, c . L'énergie de l'état fondamental est donnée par

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right).$$

Pour un volume constant $V = abc = k$, quelle est la forme de la boîte qui minimise l'énergie ?

On a $f(a, b, c) = E(a, b, c)$ et $\phi(a, b, c) = abc - k = 0$

$$d(E - \lambda\phi) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial E}{\partial a} da - \lambda \frac{\partial \phi}{\partial a} da + \frac{\partial E}{\partial b} db - \lambda \frac{\partial \phi}{\partial b} db + \frac{\partial E}{\partial c} dc - \lambda \frac{\partial \phi}{\partial c} dc = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{4ma^3} - \lambda bc = 0 \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{4ma^2} = \lambda abc$$

$$-\frac{\hbar^2}{4mb^3} - \lambda ac = 0 \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{4mb^2} = \lambda abc$$

$$-\frac{\hbar^2}{4mc^3} - \lambda ab = 0 \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{4mc^2} = \lambda abc$$

$$\Rightarrow \quad a = b = c.$$

Accessoirement, on trouve que le multiplicateur de Lagrange est $\lambda = -\hbar^2/(4ma^5)$.

Vérification par une autre méthode de résolution (élimination d'une variable) :

$$c^2 = \frac{k^2}{a^2 b^2} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{a^2 b^2}{k^2}$$

$$\frac{\partial E}{\partial a} = -\frac{2}{a^3} + \frac{2ab^2}{k^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad a^4 b^2 = k^2$$

$$\frac{\partial E}{\partial b} = -\frac{2}{b^3} + \frac{2a^2 b}{k^2} = 0 \quad \rightarrow \quad a^2 b^4 = k^2$$

$$\Rightarrow \quad a^2 b^2 = \frac{k^2}{a^2} = \frac{k^2}{b^2} \quad \Rightarrow \quad c^2 = a^2 = b^2 \quad \Rightarrow \quad a = b = c.$$