

UE 3.a Physique atomique  
TD 2. Structure des atomes à deux électrons

**A. Etude des configurations  $1sn\ell$**

1. Déterminer les fonctions d'onde  $\chi_{SM_S}(\sigma_1, \sigma_2)$  de deux spins 1/2, vecteurs propres de  $\mathbf{S}^2$ ,  $S_z$  et  $P_S$  (opérateur de permutation des spins) où  $\mathbf{S} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2$  est le spin total.
2. Déterminer les états électroniques antisymétriques sous la permutation  $P_E$  des coordonnées  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$  et vecteurs propres de  $\mathbf{L}^2$  et  $L_z$ .
3. En déduire les fonctions propres des opérateurs  $\mathbf{L}^2$ ,  $\mathbf{S}^2$ ,  $L_z$ ,  $S_z$  et  $P = P_E P_S$  (permutation des électrons).
4. Montrer que les fonctions d'onde obtenues en 3 peuvent se mettre sous la forme de combinaisons linéaires de déterminants de Slater.
5. Examiner le cas particulier où  $n\ell = 1s$ .

**B. Etude des configurations  $npn'p$  et  $np^2$**

1. En suivant le plan adopté en **A**, écrire les états propres de  $\mathbf{L}^2$ ,  $\mathbf{S}^2$ ,  $L_z$ ,  $S_z$  dans la configuration  $npn'p$  sous forme d'un produit d'une fonction orbitale par une fonction de spin, puis les antisymétriser. On utilisera la relation suivante entre coefficients de Clebsch-Gordan :

$$\langle 11mm' | LM_L \rangle = (-1)^L \langle 11m'm | LM_L \rangle.$$

2. Quelles sont les valeurs de  $L, S, M_L, M_S$  possibles ? En déduire le nombre d'états  $|npn'pLSM_LM_S\rangle$  de la configuration  $npn'p$  et vérifier qu'il est égal au nombre de déterminants de Slater différents que l'on peut former à partir des orbitales  $np m_\ell m_s$  et  $n'p m'_\ell m'_s$ .
3. Reprendre les questions 1 et 2 dans le cas d'une configuration à deux électrons équivalents ( $n = n'$ ) et montrer que seules existent les fonctions de  $L + S$  pair.
4. Dans le cas  $n \neq n'$ , déterminer les niveaux  $^{2S+1}L_J$ . Montrer que l'on retrouve chaque valeur de  $J$  le même nombre de fois que dans les couplages  $(j, j')$  où  $j$  et  $j'$  prennent les valeurs 1/2 et 3/2. Comparer le nombre de niveaux avec  $J$  pair et impair.

**C. Fonctions d'onde variationnelles**

On veut déterminer une fonction d'onde de l'état fondamental d'un système atomique à deux électrons en appliquant le principe variationnel à la fonction d'essai

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{-\zeta(r_1+r_2)}.$$

1. Justifier succinctement pourquoi cette fonction d'essai possède les bonnes symétries pour décrire l'état en question.
2. Normaliser  $\phi$ .
3. Ecrire l'hamiltonien non-relativiste  $H$  pour le système. Calculer explicitement  $\langle \phi | H | \phi \rangle$ .
4. Déterminer la meilleure valeur de  $\zeta$ . Quelle en est l'interprétation physique ?
5. Dans le cas de l'hélium, comparer la valeur de l'énergie obtenue à l'énergie de Hartree-Fock et à l'énergie exacte. Discuter.
6. Calculer la valeur de l'énergie pour l'ion  $H^-$ . Que peut-on en conclure ?