

Structure des atomes à plusieurs électrons

1. Modèle à électrons indépendants
2. Principe variationnel
3. Modèle du champ central
4. Antisymétrisation et fonctions déterminantales
5. Méthode de Hartree
6. Méthode de Hartree-Fock
7. Modèle du champ central local
8. Corrections au modèle du champ central

Structure des atomes à plusieurs électrons

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

$$H\Psi = E\Psi \quad (2)$$

Modèle à électrons indépendants

Hamiltonien sans les termes d'interaction biélectronique

$$H^0 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] = \sum_{i=1}^N h_i \quad (3)$$

$$h_i \varphi_k(\mathbf{r}_i) = \epsilon_k \varphi_k(\mathbf{r}_i) \quad \text{avec} \quad \epsilon_k = -\frac{Z^2}{2n_k^2} \quad (4)$$

$$\Rightarrow \quad H^0 \Psi^0 = E^0 \Psi^0$$

avec $\Psi^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \varphi_{k_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_{k_N}(\mathbf{r}_N) \quad (5)$

$$E^0 = \epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} + \dots + \epsilon_{k_N}$$

$\varphi_k(\mathbf{r}) \equiv$ orbitale atomique

★ les mouvements des électrons sont indépendants

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

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

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

$$\Rightarrow p_{12} = p_1 p_2$$

\Rightarrow pas de corrélation entre les électrons

★ dégénérescence d'échange : (1)

toute fonction obtenue par permutation des coordonnées électroniques dans $\Psi^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ est aussi solution

$$\varphi_{k_1}(\mathbf{r}_1)\varphi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_{k_N}(\mathbf{r}_N)$$

$$\varphi_{k_1}(\mathbf{r}_2)\varphi_{k_2}(\mathbf{r}_1) \dots \varphi_{k_N}(\mathbf{r}_N)$$

$$\varphi_{k_1}(\mathbf{r}_3)\varphi_{k_2}(\mathbf{r}_N) \dots \varphi_{k_N}(\mathbf{r}_1)$$

...

avec la même énergie

$$E^0 = \epsilon_{k_1} + \epsilon_{k_2} + \dots + \epsilon_{k_N}$$

Application à l'hélium

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

$$E_1^0 = 2\epsilon_1 = -4 \text{ Hartree} = -108.8 \text{ eV}$$

Valeur expérimentale $E_1^{\text{exp}} = -78.6 \text{ eV}$

2. **Etats excité 1s 2s** : $\Psi_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_{1s}(\mathbf{r}_1) \varphi_{2s}(\mathbf{r}_2)$

$$E_2^0 = \epsilon_1 + \epsilon_2 = -68.0 \text{ eV}$$

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 $1s^2$ vers $1s2s$, 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^+ :

$$\Psi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_1) = \varphi_{1s}, \text{ énergie } \epsilon_1$$

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 $2s$

Modèle à électrons indépendants \Rightarrow **modèle en couches**

Principe variationnel

Soit Ψ une fonction normalisable

Ψ est une fonction propre du spectre discret de H SSI

$$\delta E = 0 \quad \text{avec} \quad E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (6)$$

Démonstration :

$$\delta E \langle \Psi | \Psi \rangle + E \langle \delta \Psi | \Psi \rangle + E \langle \Psi | \delta \Psi \rangle = \langle \delta \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \delta \Psi \rangle \quad (7)$$

$$\Rightarrow \quad \text{Si } \delta E = 0 : \quad \langle \delta \Psi | H - E | \Psi \rangle + \langle \Psi | H - E | \delta \Psi \rangle = 0 \quad (8)$$

$$\delta \Psi \rightarrow i \delta \Psi \Rightarrow -i \langle \delta \Psi | H - E | \Psi \rangle + i \langle \Psi | H - E | \delta \Psi \rangle = 0 \quad (9)$$

$$8 + i \times 9 \Rightarrow \langle \delta\Psi | H - E | \Psi \rangle = 0 \quad (10)$$

$$i \times 8 + 9 \Rightarrow \langle \Psi | H - E | \delta\Psi \rangle = 0 \quad (11)$$

$H \equiv$ opérateur hermitique et les équations (10) et (11) doivent être satisfaites $\forall \delta\Psi$

$$\Rightarrow (H - E)\Psi = 0$$

Corollaire 1 : Si Ψ diffère d'une fonction propre exacte Ψ_n par une petite quantité $\delta\Psi$, l'erreur sur l'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 (8)

$$\langle \delta\Psi | H - E | \Psi \rangle + \langle \Psi | H - E | \delta\Psi \rangle = \delta [\langle \Psi | H | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle] = 0 \quad (12)$$

peut être reformulée comme

$$\delta \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0 \quad \text{avec la contrainte} \quad \langle \Psi | \Psi \rangle = 1 \quad (13)$$

si on interprète le facteur E dans l'équation (12) comme un multiplicateur de Lagrange

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

Soient $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \dots$, \equiv ensemble complet des solutions de l'ES (2), avec $E_0 > E_1 > E_2 > \dots$

$$\forall \tilde{\psi} : \quad \tilde{\psi} = \sum_n c_n \psi_n$$

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

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

Modèle du champ central

Chaque électron se déplace **indépendamment des autres** ($N-1$) électrons dans le champ électrostatique généré par ceux-ci ainsi que par le noyau

spin-orbitale $u_{nlm_\ell m_s}(\mathbf{q}) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_\ell}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\boldsymbol{\sigma})$ (14)

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V(r) \right] P_{nl}(r) = \epsilon_{nl} P_{nl}(r) \quad (15)$$

potentiel sphérique $V(r) \neq$ coulombien

$$r \rightarrow 0 : V(r) \rightarrow -\frac{Z}{r} \quad (16)$$

$$r \rightarrow \infty : V(r) \rightarrow -\frac{Z - (N - 1)}{r} \quad (17)$$

$$r \rightarrow 0 : P_{n\ell}(r) \rightarrow r^{\ell+1} \quad (18)$$

$$r \rightarrow \infty : P_{n\ell}(r) \rightarrow 0 \quad (19)$$

$$\int_0^\infty P_{n\ell}(r)P_{n'\ell'}(r)dr = \delta_{nn'} \quad (20)$$

Propriétés des spin-orbitales :

1. $\epsilon_{n\ell}$ ne dépend pas de m_ℓ
2. Pas de dégénérescence en ℓ
3. Pour chaque ℓ : $2\ell + 1$ valeurs possibles de m_ℓ
Deux valeurs possibles de $m_s = \pm 1/2$
Pour chaque (n, ℓ) : $2(2\ell + 1)$ orbitales différentes
4. Parité sous inversion par rapport au noyau ($\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$) = $(-1)^\ell$
5. Ordre d'énergie des orbitales

Antisymétrisation

Electron \equiv fermion

Coordonnées d'espace et de spin : $\mathbf{q}_i \equiv (\mathbf{r}_i, \boldsymbol{\sigma}_i)$

$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ antisymétrique sous l'échange de toute paire de coordonnées $(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P u_1(\mathbf{q}_{p_1}) u_2(\mathbf{q}_{p_2}) \dots u_N(\mathbf{q}_{p_N}) \quad (21)$$

déterminant de Slater

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(\mathbf{q}_1) & u_2(\mathbf{q}_1) & \dots & u_N(\mathbf{q}_1) \\ u_1(\mathbf{q}_2) & u_2(\mathbf{q}_2) & \dots & u_N(\mathbf{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_1(\mathbf{q}_N) & u_2(\mathbf{q}_N) & \dots & u_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (22)$$

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \ell_i \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \quad (23)$$

I = inversion par rapport au noyau

$$[H, \mathbf{L}^2] = 0, \quad [H, \mathbf{S}^2] = 0, \quad [H, \mathbf{L}_z] = 0, \quad [H, \mathbf{S}_z] = 0, \quad [H, I] = 0$$

\Rightarrow fonction propre $\equiv |\gamma LSM_L M_S \Pi\rangle$

$n_1 \ell_1, n_2 \ell_2, \dots, n_N \ell_N \equiv$ **configuration**

Déterminant de Slater (22)

\equiv combinaison linéaire de produits de spin-orbitales $\phi_{n_i l_i m_{l_i} m_{s_i}}(\mathbf{q}_i)$

\Rightarrow fonction propre de L_z et de S_z

$$M_L = \sum_{i=1}^N m_{l_i} \quad M_S = \sum_{i=1}^N m_{s_i} \quad (24)$$

pas nécessairement fonctions propres de L^2 et de S^2 !

\Rightarrow combinaison linéaire de déterminants de Slater

Parité

$$\Pi = (-1)^{\sum_i l_i}$$

1. Les électrons caractérisés par la même paire (n, ℓ) sont dits **appartenir à la même sous-couche**, ou **équivalents**
ex : $1s^2$, $2p^3$
2. Les électrons de même valeur de n sont dits **appartenir à la même couche**
3. Notation : K,L,M,N,... : $n = 1, 2, 3, 4, \dots$
4. Une sous-couche est **pleine** ou **fermée** si elle contient $2(2\ell + 1)$ électrons. Une couche est **pleine** ou **fermée** si elle contient $2n^2$ électrons

L'énergie d'un état ne dépend pas de son orientation \Rightarrow les états différant uniquement par M_L ou par M_S sont dégénérés

1. un niveau d'énergie correspond à une configuration avec un **terme défini que l'on note $^{2S+1}L^\pi$**
2. à l'intérieur d'une même configuration et d'un même terme, il y a $(2S + 1)(2L + 1)$ états dégénérés
3. Un état 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

Règle empirique de Hund : dans une configuration fixée

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

Méthode de Hartree

Système à deux électrons :

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{avec} \quad H = h_1 + h_2 + \frac{1}{r_{12}} \quad \text{et} \quad \Psi = \varphi_1\varphi_2$$

Question : quel est le meilleur choix de φ_1 et φ_2 ?

Variation $\delta\varphi_2$ de l'orbitale $\varphi_2 \Rightarrow \delta\Psi = \varphi_1\delta\varphi_2$

$$(10) \Rightarrow \langle \varphi_1\delta\varphi_2 | H - E | \varphi_1\varphi_2 \rangle = 0$$

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

$$\Rightarrow \left[h_2 + \int |\varphi_1|^2 \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{v}_1 \right] \varphi_2 = \epsilon_2 \varphi_2 \quad (25)$$

avec $\epsilon_2 = E - e_1$

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

$$\delta\Psi = \varphi_2 \delta\varphi_1$$

$$\Rightarrow \left[h_1 + \int |\varphi_2|^2 \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{v}_2 \right] \varphi_1 = \epsilon_1 \varphi_1 \quad (26)$$

\Rightarrow Résolution itérative de (25) et (26) (self-consistent field)

Généralisation aux systèmes à N électrons :

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

$$\left[h_i + \sum_{j \neq i} \int |\varphi_j|^2 \frac{1}{r_{ij}} d\mathbf{v}_j \right] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i$$

Approximation supplémentaire

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

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

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

Méthode de Hartree-Fock

Fonction d'essai :

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

Quelles sont les meilleures spin-orbitales $u_i(\mathbf{q}_i)$, minimisant E , sous la contrainte $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$?

$$u_i(\mathbf{q}_j) \equiv u_i(j)$$

Symétrie d'échange, symétrie de l'hamiltonien \Rightarrow simplifications

- $F \equiv$ opérateur symétrique sous l'échange de $\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j$,
- 2 ensembles de spin-orbitales $\{u_i\}$ et $\{v_i\}$

$$\langle u_i | v_j \rangle = 0 \text{ si } u_i \neq v_j$$
- $\Psi_1 = |u_i|, \Psi_2 = |v_i|$

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \sum_P (-1)^P \langle u_1(1)u_2(2) \dots u_N(N) | F | v_1(p_1)v_2(p_2) \dots v_N(p_N) \rangle \quad (27)$$

$$\langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle = \frac{1}{N!} \sum_P (-1)^P \langle u_1(p_1) u_2(p_2) \dots u_N(p_N) | F |$$

$$\left. \begin{array}{cccc} v_1(1) & v_2(1) & \dots & v_N(1) \\ v_1(2) & v_2(2) & \dots & v_N(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ v_1(N) & v_2(N) & \dots & v_N(N) \end{array} \right\rangle$$

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

En substituant la forme (21) à $|v_i\rangle$, on obtient (27) ■

Par orthogonalité des spin-orbitales u_i et v_i

- F est constant, alors

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

- F = somme d'opérateurs monoélectroniques

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

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

$$= 0 \quad \text{si } \{u_i\} \text{ et } \{v_i\} \text{ diffèrent par plus d'une fonction}$$

$$= \sum_{i=1}^N \langle u_i | f_i | v_i \rangle \quad \text{si } u_i = v_i \quad \forall i$$

$$= \langle u_j | f_j | v_j \rangle \quad \text{si } \{u_i\} \text{ et } \{v_i\} \text{ diffèrent par 1 ! fonction } u_j \text{ et } v_j$$

- F est une somme d'opérateurs biélectroniques

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

- (a) si $\{u_i\}$ et $\{v_i\}$ diffèrent par 2 fonctions

si $u_k \neq v_k$, $u_\ell \neq v_\ell$ et $u_i = v_i \forall i \neq k, \ell$

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

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

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

(c) si $\{u_i\}$ et $\{v_i\}$ diffèrent par 1 fonction

si $u_k \neq v_k$ et $u_i = v_i \forall i \neq k$

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

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

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | F | \Psi_2 \rangle &= \sum_i^N \sum_{j < i} \{ \langle u_i(i) u_j(j) | g_{ij} | v_i(i) v_j(j) \rangle \\ &\quad - \langle u_i(i) u_j(j) | g_{ij} | v_i(j) v_j(i) \rangle \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_{i=1}^N \langle u_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} | u_i \rangle \\
&+ \sum_{i < j} \left\{ \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle - \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_j u_i \rangle \right\} \quad (28)
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | H | \Psi \rangle &= \sum_i \langle u_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} | u_i \rangle + \sum_{i < j} \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle \\
&- \sum_{i < j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_j u_i \rangle \quad (29)
\end{aligned}$$

Principe variationnel (13) & $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$

$$\delta \left[\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_{i=1}^N \varepsilon_{ii} \{ \langle u_i | u_i \rangle - 1 \} - \sum_{i < j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \varepsilon_{ij} \langle u_i | u_j \rangle + \varepsilon_{ji} \langle u_j | u_i \rangle \} \right] = 0 \quad (30)$$

ε_{ii} , $\varepsilon_{ij} \equiv$ multiplicateurs de Lagrange, $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_{ij}^*$

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

En permutant les indices i et j et l'ordre des facteurs

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

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

$$\sum_{i < j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \epsilon_{ij} \langle \delta u_i | u_j \rangle + \epsilon_{ij} \langle u_i | \delta u_j \rangle + \epsilon_{ji} \langle \delta u_j | u_i \rangle + \epsilon_{ji} \langle u_j | \delta u_i \rangle \}$$

$$= \sum_{i \neq j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \epsilon_{ij} \langle \delta u_i | u_j \rangle + \epsilon_{ij} \langle u_i | \delta u_j \rangle \}$$

$$= \sum_{i \neq j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \epsilon_{ij} \langle \delta u_i | u_j \rangle + \epsilon_{ji} \langle u_j | \delta u_i \rangle \}$$

$$= \sum_{i \neq j} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \{ \epsilon_{ij} \langle \delta u_i | u_j \rangle + \epsilon_{ij}^* \langle \delta u_i | u_j \rangle^* \}$$

(30) \equiv

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

Transformation unitaire des $\{u_i\} \Rightarrow$ diagonalisation de $\{\epsilon_{ij}\}$

Equation satisfaite si chaque terme dans $\sum_i = 0$

$\delta u_i \neq 0$

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

$$\begin{aligned}
\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j \neq i} \int \frac{|u_j(j)|^2}{r_{ij}} d\tau_j - \epsilon_i \right] u_i(i) \\
- \sum_{j \neq i} \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \int \frac{u_j^*(j) u_i(j)}{r_{ij}} d\tau_j u_j(i) = 0 \tag{31}
\end{aligned}$$

Calcul des fonctions radiales

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

Configuration

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

q fonctions radiales différentes $P_{n_j \ell_j}(r)$

Minimisation de l'**énergie moyenne** de la configuration

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

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

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

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

Annexe : Rappels sur les multiplicateurs de Lagrange

Recherche d'extremum sous contrainte

Soit f une fonction de 3 variables **indépendantes** x, y, z

f possède un extremum si

$$df = 0 \quad (32)$$

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

$$\Rightarrow \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial z} = 0 \quad (33)$$

Cas de x , y et z non-indépendantes :

Equation des contraintes

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

$$d\phi = \frac{\partial\phi}{\partial x}dx + \frac{\partial\phi}{\partial y}dy + \frac{\partial\phi}{\partial z}dz = 0 \quad (34)$$

$$df + \lambda d\phi = \left(\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial\phi}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial\phi}{\partial y} \right) dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial\phi}{\partial z} \right) dz = 0 \quad (35)$$

Choix de λ :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda \frac{\partial\phi}{\partial z} \right) dz = 0 \quad (36)$$

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

Indépendance de dx et dy

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial x} &= 0 \\ \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial y} &= 0 \end{aligned} \tag{37}$$

(36) et (37) \Rightarrow extremum de f

4 inconnues : x , y , z et λ

Quatrième équation \equiv équation de contrainte $\phi(x, y, z,) = 0$

Cas particulier :

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

Cas de plusieurs contraintes ϕ_k :

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

Exemple

Soit une particule dans une boîte rectangulaire, de côtés a , b , c .

L'énergie de l'état fondamental est donnée par

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

Si $V = abc = k$, quelle est la forme de la boîte minimisant l'énergie ?

$$f(a, b, c) = E(a, b, c)$$

$$\phi(a, b, c) = abc - k = 0$$

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

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

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

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

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

$$\lambda = -\hbar^2/(4ma^5)$$

Vérification par élimination d'une variable :

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

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

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

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

Interprétation des multiplicateurs de Lagrange dans les équations de Hartree-Fock

Projection de l'équation de Hartree-Fock (31) sur u_i :

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

$\Rightarrow \epsilon_i \equiv$ tous les termes de $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$ (29) impliquant u_i
 \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 i
 \approx énergie nécessaire pour éjecter l'électron i

Conséquence importante (théorème de Koopman) :

$$\sum_i \epsilon_i \neq \text{énergie totale du système}$$

$$\text{Energie totale du système} = \sum_i \epsilon_i - \langle \Psi | \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle$$

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

- Termes directs

$$\begin{aligned}
 \langle u_i u_j | \frac{1}{r_{ij}} | u_i u_j \rangle &= \sum_{k=0}^{\infty} \mathcal{R}^k(i, j; i, j) \frac{4\pi}{2k+1} \\
 &\quad \sum_{m=-k}^k \int d\Omega_i Y_{\ell_i m_i}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{km}^*(\theta_i, \phi_i) Y_{\ell_i m_i}(\theta_i, \phi_i) \\
 &\quad \times \int d\Omega_j Y_{\ell_j m_j}^*(\theta_j, \phi_j) Y_{km}(\theta_j, \phi_j) Y_{\ell_j m_j}(\theta_j, \phi_j) \\
 &= \sum_k a_k \mathcal{R}^k(i, j; i, j)
 \end{aligned}$$

$\mathcal{R}^k(i, j; i, j) \equiv$ intégrales de Slater

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

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

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

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

$$k = 0, 2, \dots, 2 \times \min(\ell_i, \ell_j)$$

- Termes d'échange

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

Différence entre deux valeurs de k successifs = 2

Intégrales directes $\mathcal{R}^k(i, j; i, j) \equiv F^k(i, j)$

Intégrales d'échange $\mathcal{R}^k(i, j; j, i) \equiv G^k(i, j)$

Tables de Clementi-Roetti

Etats fondamentaux des atomes neutres et ions de $Z \leq 54$

Atomic Data and Nuclear Data Tables, volume 14, 1974

Fonction radiale \equiv une orbitale de type Slater (STO)

$$P_{nl}(r) = \sum_{j=1}^{\max j} C_{jnl} \mathcal{N}_{jnl} r^{I_{jnl}} e^{-\zeta_{jnl} r} \quad (38)$$

où $I_{jnl} \equiv$ entiers $\geq \ell + 1$

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

	E_{HF}	E_{exact}	erreur
He	-2.86168 u.a. -77.871 eV	-2.904 u.a. -79.022 eV	14%
Be	-14.573 u.a. -396.555 eV	-14.667 u.a. -399.113 eV	6%

La méthode de Hartree-Fock permet d'obtenir de relativement bonnes valeurs d'énergie atomique, du moins pour l'état fondamental

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	
		3	0.77820	0.00108	0.21186			
		4	0.94067	-0.00199	0.62499			
		5	1.48725	0.00176	0.26662			
		6	2.71830	0.00628	0.09919			

Désavantages de la méthode de Hartree-Fock :

1. (31) numériquement très complexes \Rightarrow résolution coûteuse
2. pas de potentiel mono-électronique effectif facile à interpréter physiquement
 \Rightarrow utilisation des solutions $\phi_\mu(\mathbf{q})$ difficiles dans les calculs ultérieurs (ex : corrections relativistes)

\Rightarrow **méthode du potentiel central local**

\equiv approximation courante des équations de Hartree-Fock

on impose que les spin-orbitales $\phi_\mu(\mathbf{q})$ sont de la forme (14)

$$\begin{aligned} \varphi_\mu(\mathbf{q}) &= \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\boldsymbol{\sigma}) \\ \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V(r) \right] P_{nl}(r) &= \epsilon_{nl} P_{nl}(r) \end{aligned} \quad (39)$$

\oplus conditions d'orthonormalité habituelles

$$\int_0^\infty P_{nl}(r) P_{n'\ell}(r) dr = \delta_{nn'} \quad (40)$$

≡ approximation basée sur le modèle des électrons indépendants :

chaque électron i se trouve dans un **champ électrostatique effectif à symétrie sphérique**

Minimisation itérative : optimisation de Ψ et $V(r)$

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

$\Psi \equiv$ déterminant de Slater

conditions limites sur le potentiel $V(r)$

$$r \rightarrow 0 \quad : \quad V(r) \rightarrow -\frac{Z}{r} \quad (41)$$

$$r \rightarrow \infty \quad : \quad V(r) \rightarrow -\frac{Z - (N - 1)}{r} \quad (42)$$

Méthodes d'estimation de $V(r)$

- **Thomas-Fermi (TF)** : densité d'énergie cinétique \equiv celle d'un gaz d'électrons libres à zéro degré, calcul classique de l'énergie potentielle à partir de la distribution de charge $-\rho(r)$
 \equiv modèle très simple $\Rightarrow V(r)$ sans optimisation SCF
 \Rightarrow résultats pas très bons
- **Potentiel paramétrique** : $V(r) \approx$
$$-\frac{1}{r}[(N-1)e^{-\alpha_1 r} + \alpha_2 r e^{-\alpha_3 r} + \dots + \alpha_{n-1} r^k e^{-\alpha_n r} + Z - N + 1]$$
méthode *ab initio* \Rightarrow 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 approximatés par une expression similaire à celle de la méthode TF

Corrections au modèle du champ central

Hamiltonien atomique total

$$H = H_c + H_1 + H_2 \quad (43)$$

$H_1 \equiv$ interaction biélectronique résiduelle

$$H_1 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{Z}{r_i} + \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] - \sum_{i=1}^N V(r_i) \quad (44)$$

$H_2 \equiv$ interaction de spin-orbite

$$H_2 = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (45)$$

Si H_1 et H_2 faibles \Rightarrow traitement perturbatif

Remarques :

1. En première approximation

$$\zeta(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \quad (46)$$

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

En absence de champ extérieur

$$\text{Parité totale } \Pi = (-1)^{\sum_{i=1}^N \ell_i} \quad (47)$$

$$\text{Moment angulaire total } \mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (48)$$

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\ell}_i \quad \text{et} \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \quad (49)$$

Mais on a aussi

$$\mathbf{j}_i = \boldsymbol{\ell}_i + \mathbf{s}_i \quad \mathbf{J} = \sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i \quad (50)$$

H comprend deux hamiltoniens perturbateurs H_1 et H_2

si $H_1 \gg H_2 \Rightarrow$ **couplage L-S** ou **de Russel-Saunders**

si $H_1 \ll H_2 \Rightarrow$ **couplage jj**

si $H_1 \approx H_2 \Rightarrow$ **couplage intermédiaire**

- **Couplage $L - S$**

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

l'énergie d'un état ne dépend pas de son orientation \Rightarrow les états différant uniquement par M_L ou par M_S sont dégénérés

Conséquences :

- (a) un niveau d'énergie correspond à une configuration $n_1\ell_1 n_2\ell_2 \dots n_p\ell_p$ avec un **terme défini que l'on note** $^{2S+1}L^{\Pi}$
- (b) à l'intérieur d'une même configuration et d'un même terme, il y a $(2S + 1)(2L + 1)$ états dégénérés
- (c) 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

Règle empirique de Hund : dans une configuration fixée

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 : structure fine

Il faut en principe diagonaliser H_2

$$H_2 = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (51)$$

dans le sous-espace des fonctions dégénérées $|\gamma LSM_L M_S\rangle$

On démontre par le **théorème de Wigner-Eckart**

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

⇒ cf corrections relativistes dans l'atome d'hydrogène :

$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \neq$ diagonal dans la base des états de M_L et M_S définis

on peut définir une nouvelle base de fonctions propres communes à L^2 , S^2 , J^2 et J_z par combinaison linéaire des états $|\gamma LSM_L M_S\rangle$

$$|\gamma LSJM_J\rangle = \sum_{M_L M_S} |\gamma LSM_L M_S\rangle \langle LM_L SM_S | JM_J\rangle$$

Dans la base des $|\gamma LSMJM_J\rangle$, la matrice de H_2 est diagonale

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

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

$$E(J) - E(J - 1) = \frac{1}{2}A(\gamma LS) \{J(J + 1) - L(L + 1) - S(S + 1) - (J - 1)J + L(L + 1) + S(S + 1)\} = A(\gamma LS)J$$

règle des intervalles de Landé

Si $A > 0$, la composante du multiplet de plus petite valeur de J a l'énergie la plus basse \Rightarrow multiplet est normal

Si $A < 0 \Rightarrow$ multiplet est dit inversé

- **Couplage $j - j$**

La correction de spin-orbite est proportionnelle à Z^4

⇒ le couplage $j - j$ apparaît dans les ions multichargés

(grand Z et faibles interactions biélectroniques)

1. **Première étape du calcul des perturbations :**

$$\tilde{H} = H_c + H_2 = \sum_{i=1}^N \tilde{h}_i \quad (52)$$

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

Le terme de spin-orbite lève partiellement la dégénérescence des niveaux $E_{n\ell}$

★ chaque niveau de $\ell \neq 0 \Rightarrow$ 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

★ fonctions propres \equiv déterminants de Slater construits sur les spin-orbitales

$u_{n_i \ell_i j_i m_{j_i}}$

\Rightarrow niveaux d'énergie correspondant à l'hamiltonien \tilde{H}

$$\tilde{E} = \sum_{i=1}^N E_{n_i \ell_i j_i} \quad (53)$$

\Rightarrow 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 :

mélange des états dégénérés de \tilde{H} par H_2 pour former des états propres des opérateurs J^2 et J_z

$$\mathbf{J}_i = \sum_{i=1}^N \mathbf{j}_i \quad (54)$$

Chaque niveau correspondant à une configuration

$$(n_1 \ell_1 j_1) (n_2 \ell_2 j_2) \dots (n_N \ell_N j_N)$$

donne lieu à plusieurs niveaux correspondant à des J différents

énergie du système indépendante de son orientation en absence de champ externe \Rightarrow chaque niveau sera $2J + 1$ fois dégénéré