

Interaction coulombienne dans l'atome d'hélium - mécanisme d'échange

Ions hydrogénoïdes (He<sup>+</sup> si z=2)  $H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{ze^2}{r}$  états propres de l'atome H avec  $a_0 \rightarrow \frac{a_0}{z}$

Spectre:  $|nlm\rangle \otimes |\pm\rangle$   
 orbite spin  
 $E_n = -R \frac{z^2}{n^2}$  avec  $n \in \mathbb{N}^*$ ;  $l = 0, \dots, n-1$   
 $m = -l, \dots, +l$   
 Rydberg:  $R = \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13,6 \text{ eV}$

$d_n = \text{deg du niveau } E_n = \sum_{\text{spin}} \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$

Pb à 2e<sup>-</sup>: atome He

$H = \sum_{i=1,2} \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{ze^2}{r_i} \right) + \frac{e^2}{r_{12}} = H_0 + W$

2/  $\Psi(\xi_1, \xi_2) = \text{fct d'onde à } 2e^-$  } Postulat de symétrisation (Permis)  
 $\xi_1 \equiv (\vec{r}_1, \sigma_1)$  }  $\Rightarrow \Psi(\xi_1, \xi_2) = -\Psi(\xi_2, \xi_1)$   
 $\Psi$  antisym sous l'échange.

A priori les états orbitaux et de spin sont intriqués  
 exemple:  $|a\sigma\rangle$ : état individuel (où  $a \equiv (nlm)$ )  
 $|\Psi\rangle = \frac{|a\sigma\rangle \otimes |b\sigma'\rangle - |b\sigma'\rangle \otimes |a\sigma\rangle}{\sqrt{2}}$

mais on peut aussi fabriquer des états factorisés orbite-spin...

3/ Spectre de H<sub>0</sub>: pb séparable.  $\Rightarrow E_{n,n'} = -z^2 R \times (\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2})$ ;  $n, n' \in \mathbb{N}^*$   
 fondamental:  $E_0 = -8R \approx -100 \text{ eV}$

4/ Factorisation orbite-spin on choisit (parce que c'est pratique) de considérer des états factorisés  $|\Psi\rangle = \underbrace{|\Phi\rangle}_{\text{partie orb. à } 2e^-} \otimes \underbrace{|\chi\rangle}_{\text{partie spin à } 2e^-}$

a/ Partie orbitale:  $|\phi_a\rangle, |\phi_b\rangle$  2 états orb. individuels.  
 $(|\phi_a\rangle \equiv |nlm\rangle)$   $\frac{e^{-1}}{r_1} \frac{e^{-2}}{r_2}$   
 si  $a=b \Rightarrow |\Phi_S\rangle = \frac{|\phi_a\rangle \otimes |\phi_a\rangle}{\sqrt{2}}$  état sym.  
 si  $a \neq b \Rightarrow |\Phi_{S,A}\rangle = \frac{|\phi_a\rangle \otimes |\phi_b\rangle \pm |\phi_b\rangle \otimes |\phi_a\rangle}{\sqrt{2}}$  : un état sym et un antisym. sans l'échange.

b/ Partie spin  
 singulet:  $(0,0) = \frac{|+-\rangle - |-+\rangle}{\sqrt{2}} \rightarrow$  antisym.  
 triplet:  $\begin{cases} |1,1\rangle = |++\rangle \\ |1,0\rangle = \frac{|+-\rangle + |-+\rangle}{\sqrt{2}} \rightarrow \text{sym.} \\ |1,-1\rangle = |--\rangle \end{cases}$   $\Rightarrow P_{12}|S,M\rangle = (-1)^{S+1}|S,M\rangle$   
 op. d'échange

c/ État factorisé:  $|\Psi\rangle$  doit être antisym. sous l'échange  $\Rightarrow$  2 possibilités (si  $a \neq b$ )  
 $\frac{|\Phi_S\rangle}{\text{sym}} \otimes \frac{|0,0\rangle}{\text{antisym}} = \text{état singulet de spin} \rightarrow |\Psi_{0,0}\rangle$   
 ou  $\frac{|\Phi_A\rangle}{\text{antisym}} \otimes \frac{|1,M\rangle}{\text{sym}} = \text{état triplet de spin} \rightarrow |\Psi_{1,M}\rangle$   
 4 états globalement antisymétriques

d) État fondamental:  $|1s^2\rangle$  est fabriqué à partir de 2x la m<sup>ême</sup> orbitale.

$$\Rightarrow |1s^2\rangle = \underbrace{|1s\rangle \otimes |1s\rangle}_{\text{sym. orbitale}} \otimes \underbrace{|0,0\rangle}_{\text{singulet de spin}}$$

$E_0 = 2E_{1s} = -8R$  est non dégénéré

Premier état excité  $|1s^1 2s^1\rangle$  ou  $|1s^1 2p^1\rangle$

quatre couples  $\phi_a, \phi_b$  distincts pour la partie orbitale

$$|\phi_a\rangle = |100\rangle$$

$$|\phi_b\rangle = |200\rangle \text{ ou } |21m\rangle$$

pour chaque couple: 4 états (cf. c)

$$E_1 = E_{1s} + E_{2s} = -5R \approx -6.5 \text{ eV}$$

est dégénéré 16 fois      4 états singulet de spin  
12 ——— triplet ———

On étudie l'effet de  $W \rightarrow$  méthode des perturbations

5) État fondamental: non dég.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \Delta E_0^{(1)} &= \langle 1s^2 | W | 1s^2 \rangle = \langle 1s | \otimes \langle 1s | \langle 0,0 | W | 1s \rangle \otimes | 1s \rangle \otimes | 0,0 \rangle \\ &= \langle 1s | \otimes \langle 1s | W | 1s \rangle \otimes | 1s \rangle \\ &= \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 |\phi_{1s}(\vec{r}_1)|^2 \frac{e^2}{\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|} |\phi_{1s}(\vec{r}_2)|^2 \\ &= J_{1s,1s} : \text{intégrale de Coulomb} \end{aligned}$$

6) État excité  $|1s^1 2s^1\rangle$  du 1<sup>er</sup> niveau. (oublions qu'il y a 2p pour simplifier)

dég. = 4       $|\Psi_{s,m}\rangle$

$\Rightarrow$  on doit diagonaliser  $W$  dans ce sous-espace.

or  $W$  n'agit pas sur la partie spin  $\Rightarrow$   $W$  est diag. dans le sous-espace

$$W^{E(E_1)} = \begin{pmatrix} G & & & \\ & F & & \\ & & F & \\ & & & F \end{pmatrix} \left\{ \begin{array}{l} \leftarrow \text{singulet} \\ \text{triplet} \end{array} \right.$$

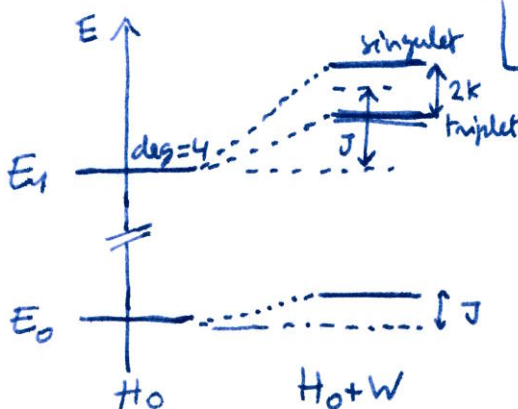
$$\begin{aligned} G &= \langle \Phi_s | W | \Phi_s \rangle = \frac{\langle a | \otimes \langle b | + \langle b | \otimes \langle a |}{\sqrt{2}} W \frac{|a\rangle \otimes |b\rangle + |b\rangle \otimes |a\rangle}{\sqrt{2}} \\ &= \underbrace{\langle a | \otimes \langle b | W | a \rangle \otimes | b \rangle}_{J_{ab}} + \underbrace{\langle a | \otimes \langle b | W | b \rangle \otimes | a \rangle}_{K_{ab}} \end{aligned}$$

$i, j \in \{s, A\}$        $\delta_{ss'} \delta_{mm'}$   
 $s=s', m=m' \Rightarrow i=j$

$$F = J_{ab} - K_{ab}$$

$$\Rightarrow \Delta E_{\text{triplet}}^{(1)} = J_{ab} - K_{ab}$$

$$\Delta E_{\text{singulet}}^{(1)} = J_{ab} + K_{ab}$$



levée de dégénérescence partielle.

la dég. selon  $M$  de l'énergie du triplet vient de l'invariance par rotation.



allure des  $R_{nl}(r)$  (partie radiale de  $\psi_{nlm}$ )



$\Rightarrow K > 0$

le triplet a une énergie plus basse que le singulet

Interprétation: le triplet est sym. de spin  $\Rightarrow$  anti-sym. orbitale  $\Rightarrow$  les  $e^-$  sont plus éloignés (que dans l'état singulet), ce qui minimise l'énergie coulombienne  $\frac{e^2}{r_{12}}$ .

Origine de la levée de dégénérescence singulet-triplet = interaction coulombienne + principe de Pauli

on parle de mécanisme d'échange.

a) Hamiltonien effectif.

$$H_{eff} = A + B \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = A + \frac{B}{2} (\vec{S}^2 - \frac{3\hbar^2}{2})$$

on choisit  $B = -2K/\hbar^2$  ← interaction effective ferromagnétique

et  $A = E_1 + J - \frac{K}{2}$

$\Rightarrow H_{eff}$  et  $H = H_0 + W$  ont le même spectre dans le sous-espace {singulet, triplet}

b) ordres de grandeur :  $W = \frac{e^2}{r_{12}}$   $r_{12} \sim a_0 = 0,5 \text{ \AA}$   $e^2 = 14,4 \text{ eV} \cdot \text{ \AA}$   $\Rightarrow W \sim R \sim 10 \text{ eV}$

(probablement l'utilisation de la méthode des perturbations n'est pas générale !  $W$  est du même ordre que  $H_0$ )

$\Rightarrow$  énergie d'échange  $K \sim 10 \text{ eV}$

Comparaison avec l'interaction dipolaire magnétique :

$$H_{DM} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_e^2}{r_{12}^3} [ \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 - 3(\vec{s}_1 \cdot \vec{u}_{12})(\vec{s}_2 \cdot \vec{u}_{12}) ]$$

$r_{12} \sim a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$

$$H_{DM} \sim \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{qe^2}{m^2} \frac{\hbar^2}{a_0^3} \sim \frac{1}{c^2} \frac{e^2}{m^2} \hbar^2 \left(\frac{me^2}{\hbar^2}\right)^3 = \frac{me^8}{c^2 \hbar^4}$$

$$H_{DM} \sim \frac{me^4}{\hbar^2} \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \sim \alpha^2 R \sim 10^{-4} \times R$$

où  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \approx \frac{1}{137}$

$\Rightarrow H_{DM} \sim 1 \text{ meV} \ll K$

La "vraie" interaction entre spins est négligeable devant l'interaction (effective) d'échange.