

Chapitre 7

I. Etude d'un spin $s = \frac{1}{2}$

Par définition, les kets $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ vérifient les équations aux valeurs propres

$$\hat{s}_z|\alpha\rangle = +\frac{\hbar}{2}|\alpha\rangle, \quad \hat{s}_z|\beta\rangle = -\frac{\hbar}{2}|\beta\rangle$$

1. Si on appelle \hat{s}_u la projection de \vec{s} sur le vecteur unitaire $\vec{u} = (\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta)$, cet opérateur s'écrit

$$\hat{s}_u = \vec{u} \cdot \hat{\vec{s}} = u_x \cdot \hat{s}_x + u_y \cdot \hat{s}_y + u_z \cdot \hat{s}_z$$

Le postulat 3 (§ 4.2.1) stipule qu'une mesure de la grandeur s_u ne peut fournir que l'une des valeurs propres de l'observable \hat{s}_u associée. On peut les déterminer en diagonalisant la matrice \mathbf{s}_u représentant l'opérateur \hat{s}_u dans la base $\{|\alpha\rangle, |\beta\rangle\}$ associée au spin. Comme nous n'avons pas encore défini l'effet des opérateurs \hat{s}_x et \hat{s}_y dans cette base, on les exprime en fonction des opérateurs échelles \hat{s}_+ et \hat{s}_- associés à tout moment cinétique (§ 5.3.2)

$$\hat{s}_\pm = \hat{s}_x \pm i\hat{s}_y \Leftrightarrow \begin{cases} \hat{s}_x &= \frac{1}{2}(\hat{s}_+ + \hat{s}_-) \\ \hat{s}_y &= \frac{1}{2i}(\hat{s}_+ - \hat{s}_-) \end{cases}$$

On trouve ainsi l'expression de \hat{s}_u

$$\hat{s}_u = \frac{1}{2}(u_- \hat{s}_+ + u_+ \hat{s}_-) + u_z \hat{s}_z, \quad \text{où} \quad \begin{cases} u_+ = u_x + iu_y \\ u_- = u_x - iu_y \end{cases}$$

Les kets $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ s'écrivent dans la notation standard d'un moment cinétique

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &\equiv |s = \frac{1}{2}, m_s = +\frac{1}{2}\rangle \\ |\beta\rangle &\equiv |s = \frac{1}{2}, m_s = -\frac{1}{2}\rangle \end{aligned}$$

L'effet des opérateurs échelles \hat{s}_+ et \hat{s}_- sur ces kets, défini dans le cas général par les expressions (5.108-5.109), s'écrit ici (cf.Ex.5.X)

$$\begin{aligned} \hat{s}_+|\alpha\rangle &= 0 & \hat{s}_+|\beta\rangle &= \hbar|\alpha\rangle \\ \hat{s}_-|\alpha\rangle &= \hbar|\beta\rangle & \hat{s}_-|\beta\rangle &= 0 \end{aligned}$$

On calcule ainsi l'effet de \hat{s}_u dans cette base

$$\begin{aligned} \hat{s}_u|\alpha\rangle &= \frac{\hbar}{2}u_+|\beta\rangle + \frac{\hbar}{2}u_z|\alpha\rangle \\ \hat{s}_u|\beta\rangle &= \frac{\hbar}{2}u_-|\alpha\rangle - \frac{\hbar}{2}u_z|\beta\rangle \end{aligned}$$

et on en déduit l'expression de la matrice \mathbf{s}_u

$$\mathbf{s}_u = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} |\alpha\rangle & |\beta\rangle \\ u_z & u_- \\ u_+ & -u_z \end{pmatrix}$$

Cette écriture signifie que chaque élément de la matrice doit être multiplié par $\frac{\hbar}{2}$. Ses valeurs propres correspondent aux racines de son déterminant

$$|\mathbf{s}_u - \lambda \mathbf{I}| = \left(\frac{\hbar}{2} u_z - \lambda \right) \left(-\frac{\hbar}{2} u_z - \lambda \right) - \frac{\hbar^2}{4} u_+ u_- = \lambda^2 - \frac{\hbar^2}{4} (u_z^2 + u_x^2 + u_y^2) = 0$$

Le vecteur \vec{u} étant de longueur unité

$$u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 = \sin^2 \theta (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi) + \cos^2 \theta = 1$$

les deux racines ont pour valeurs $\lambda = \pm \frac{\hbar}{2}$ quelle que soit la direction de ce vecteur dans l'espace.

2. Les vecteurs propres associés s'obtiennent par résolution du système linéaire

$$\lambda = +\frac{\hbar}{2} : (u_z - 1)c_\alpha + (u_x - iu_y)c_\beta = (\cos \theta - 1)c_\alpha + \sin \theta e^{-i\phi} c_\beta = 0$$

ce qui conduit à (après multiplication finale par $e^{+i\frac{\phi}{2}}$)

$$|+\rangle_u = \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\phi}{2}} |\alpha\rangle + \sin \frac{\theta}{2} e^{+i\frac{\phi}{2}} |\beta\rangle$$

On peut obtenir directement l'expression de $|-\rangle_u$ comme le vecteur orthogonal à $|+\rangle_u$

$$|-\rangle_u = -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\frac{\phi}{2}} |\alpha\rangle + \cos \frac{\theta}{2} e^{+i\frac{\phi}{2}} |\beta\rangle$$

(en utilisant un produit scalaire hermitique).

II. Fonctions singulet et triplet d'un système de deux spins $\frac{1}{2}$

1. En utilisant la définition $\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$ du spin total

$$\hat{S} \wedge \hat{S} = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2) \wedge (\hat{s}_1 + \hat{s}_2) = \hat{s}_1 \wedge \hat{s}_1 + \hat{s}_1 \wedge \hat{s}_2 + \hat{s}_2 \wedge \hat{s}_1 + \hat{s}_2 \wedge \hat{s}_2$$

\hat{s}_1 et \hat{s}_2 commutant puisque correspondant à des variables (de spin) associées à des particules différentes, on peut leur appliquer les règles habituelles du produit vectoriel $\hat{s}_2 \wedge \hat{s}_1 = -\hat{s}_1 \wedge \hat{s}_2$. On obtient ainsi

$$\hat{S} \wedge \hat{S} = i\hbar \hat{s}_1 + i\hbar \hat{s}_2 = i\hbar \hat{S}$$

2. L'opérateur $\hat{S}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}$ a pour effet sur les quatre fonctions de base symétrisées (nous utiliserons la convention ordonnée dans cet exercice, c'est-à-dire qu'un produit tel que $\alpha\beta$ désigne en fait $\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2)$)

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\alpha\alpha &= (\hat{s}_{1z}\alpha) + \alpha(\hat{s}_{2z}\alpha) = \hbar\alpha\alpha \\ \hat{S}_z\beta\beta &= -\hbar\beta\beta \\ \hat{S}_z\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha\beta \pm \beta\alpha\} &= 0\end{aligned}$$

Ces quatre fonctions sont donc fonctions propres de \hat{S}_z avec les valeurs propres

	$\alpha\alpha$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha\beta + \beta\alpha\}$	$\beta\beta$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha\beta - \beta\alpha\}$
$M_S\hbar$	$+\hbar$	$0\hbar$	$-\hbar$	$0\hbar$

3. Le produit scalaire $\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 = \hat{s}_{1x} \cdot \hat{s}_{2x} + \hat{s}_{1y} \cdot \hat{s}_{2y} + \hat{s}_{1z} \cdot \hat{s}_{2z}$ peut être réécrit en fonction des opérateurs échelles \hat{s}_\pm dont on connaît l'action sur les fonctions $\alpha(\sigma)$ et $\beta(\sigma)$

$$\hat{s}_{j\pm} = \hat{s}_{jx} \pm i\hat{s}_{jy} \Leftrightarrow \begin{cases} \hat{s}_{jx} &= \frac{1}{2}(\hat{s}_{j+} + \hat{s}_{j-}) \\ \hat{s}_{jy} &= \frac{1}{2i}(\hat{s}_{j+} - \hat{s}_{j-}) \end{cases}$$

On obtient ainsi après substitution

$$\hat{S}^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + (\hat{s}_{1+} \cdot \hat{s}_{2-} + \hat{s}_{1-} \cdot \hat{s}_{2+}) + 2\hat{s}_{1z} \cdot \hat{s}_{2z}$$

4. Vis-à-vis des opérateurs apparaissant dans cette expression, les fonctions $\alpha(\sigma)$ et $\beta(\sigma)$ obéissent aux relations suivantes

$$\begin{aligned}\hat{s}_j^2\alpha(\sigma_j) &= s(s+1)\hbar^2\alpha(\sigma_j) = \frac{3}{4}\hbar^2\alpha(\sigma_j) \\ \hat{s}_j^2\beta(\sigma_j) &= s(s+1)\hbar^2\beta(\sigma_j) = \frac{3}{4}\hbar^2\beta(\sigma_j) \\ \hat{s}_{j+}\alpha(\sigma_j) &= 0 & \hat{s}_{j+}\beta(\sigma_j) &= \hbar\alpha(\sigma_j) \\ \hat{s}_{j-}\alpha(\sigma_j) &= \hbar\beta(\sigma_j) & \hat{s}_{j-}\beta(\sigma_j) &= 0\end{aligned}$$

On obtient alors l'effet de \hat{S}^2 sur les fonctions de base

$$\begin{aligned}\hat{S}^2\alpha\alpha &= 2\hbar^2\alpha\alpha \\ \hat{S}^2\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha\beta + \beta\alpha\} &= 2\hbar^2\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha\beta + \beta\alpha\} \\ \hat{S}^2\beta\beta &= 2\hbar^2\beta\beta \\ \hat{S}^2\frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha\beta - \beta\alpha\} &= 0\end{aligned}$$

Ces quatre fonctions sont bien fonctions propres de \hat{S}^2 , et si on écrit $S(S+1)\hbar^2$ la valeur propre associée, le nombre quantique S a pour valeurs

$$S \begin{array}{c|cccc} & \alpha\alpha & \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha\beta + \beta\alpha\} & \beta\beta & \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha\beta - \beta\alpha\} \\ \hline & 1 & 1 & 1 & 0 \end{array}$$

III. Séparation singulet-triplet

Cet exercice permet de montrer, dans le cas d'un modèle très simple, que le terme de répulsion électron-électron a pour effet de séparer en énergie le singulet et le triplet issus d'une même configuration électronique.

1. En l'absence d'interaction entre les électrons, le système est séparable en deux puits infinis de même largeur a . L'énergie totale s'écrit donc comme la somme des énergies des sous-systèmes

$$E_{n_1 n_2} = \frac{(\hbar\pi)^2}{2m_e a^2} (n_1^2 + n_2^2)$$

les fonctions propres correspondant au produit de leurs fonctions propres

$$\Phi_{n_1 n_2}(x_1, x_2) = \varphi_{n_1}(x_1) \cdot \varphi_{n_2}(x_2)$$

$\varphi_n(x)$ désignant la n^{eme} fonction propre du puits infini.

Les trois premiers niveaux d'énergie correspondent à

	$E(\frac{(\hbar\pi)^2}{2m_e a^2})$	Fonctions propres	Dégénérescence
1 ^{er} niveau	$E_{11} = 2$	Φ_{11}	1
2 ^{eme} niveau	$E_{12} = E_{21} = 5$	Φ_{12}, Φ_{21}	2
3 ^{eme} niveau	$E_{22} = 8$	Φ_{22}	1

2. Si on tient compte de l'existence du spin, les fonctions d'onde à deux électrons doivent être antisymétriques dans l'échange. Pour chacun des niveaux obtenus, on écrit cette fonction d'onde comme un déterminant de Slater bâti sur les spin-orbitales $\{\varphi_n, \bar{\varphi}_n\}$ en respectant le principe de Pauli

- 1^{er} niveau : $|\varphi_1 \bar{\varphi}_1|$, $g = 1$
- 2^{eme} niveau : $|\varphi_1 \varphi_2|, |\varphi_1 \bar{\varphi}_2|, |\bar{\varphi}_1 \varphi_2|, |\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2|$, $g = 4$
- 3^{eme} niveau : $|\varphi_2 \bar{\varphi}_2|$, $g = 1$

Le second niveau devient quadruplement dégénéré.

3. a) On considère le terme de répulsion en ignorant tout d'abord le spin des électrons

- Correction au 1^{er} niveau, ce niveau étant non dégénéré

$$\epsilon_{11}^{(1)} = \left\langle \varphi_1 \varphi_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_1 \varphi_1 \right\rangle = J_{11}$$

- On trouvera de même pour le 3^{eme} niveau

$$\epsilon_{22}^{(1)} = \left\langle \varphi_2 \varphi_2 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_2 \varphi_2 \right\rangle = J_{22}$$

- Le 2^{eme} niveau étant dégénéré, il faut diagonaliser la matrice de perturbation dans le sous-espace dégénéré $\{\Phi_{12}, \Phi_{21}\}$. Les éléments de matrice ont pour expression

$$W_{11} = \left\langle \varphi_1 \varphi_2 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_1 \varphi_2 \right\rangle = J_{12}$$

$$W_{22} = \left\langle \varphi_2 \varphi_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_2 \varphi_1 \right\rangle = J_{21}$$

On montre facilement que $J_{ij} = J_{ji}$ en considérant explicitement l'intégrale associée

$$J_{ji} = \iint dx_1 dx_2 \varphi_j(x_1) \varphi_i(x_2) \frac{e^2}{|x_1 - x_2|} \varphi_j(x_1) \varphi_i(x_2)$$

Les variables d'intégration étant muettes, on peut échanger leurs rôles sans changer la valeur de cette intégrale

$$J_{ji} = \iint dx_2 dx_1 \varphi_j(x_2) \varphi_i(x_1) \frac{e^2}{|x_2 - x_1|} \varphi_j(x_2) \varphi_i(x_1)$$

qui est bien égale à J_{ij} car l'intégrand est symétrique dans cet échange. On montre de la même façon que $K_{ij} = K_{ji}$.

$$W_{12} = \left\langle \varphi_1 \varphi_2 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_2 \varphi_1 \right\rangle = K_{12}$$

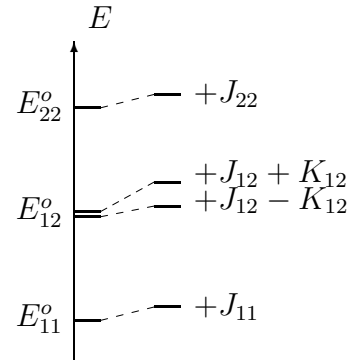
$$W_{21} = \left\langle \varphi_2 \varphi_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_1 \varphi_2 \right\rangle = K_{21} = K_{12}$$

La matrice de perturbation \mathbf{W} s'écrit finalement

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \Phi_{12} & \Phi_{21} \\ J_{12} & K_{12} \\ K_{12} & J_{12} \end{pmatrix}$$

valeurs propres : $\epsilon_{12}^{(1)} = J_{12} \pm K_{12}$

La perturbation lève la dégénérescence du second niveau.



- b) On considère également maintenant le spin des électrons : on doit donc appliquer la théorie des perturbations aux fonctions d'onde antisymétriques obtenues en 2.

- Correction au 1^{er} niveau (non dégénéré)

$$\epsilon_{11}^{(1)} = \left\langle |\varphi_1 \bar{\varphi}_1| \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| |\varphi_1 \bar{\varphi}_1| \right\rangle$$

On développe le déterminant (convention ordonnée)

$$|\varphi_1 \bar{\varphi}_1| = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_1 \bar{\varphi}_1 - \bar{\varphi}_1 \varphi_1 \}$$

et on introduit cette expression dans l'intégrale biélectronique donnant la correction

$$\begin{aligned} \epsilon_{11}^{(1)} &= \frac{1}{2} \left\langle \varphi_1 \bar{\varphi}_1 - \bar{\varphi}_1 \varphi_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_1 \bar{\varphi}_1 - \bar{\varphi}_1 \varphi_1 \right\rangle = \frac{1}{2} \left\{ \left\langle \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \left\langle \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \bar{\varphi}_1 \varphi_1 \right\rangle - \left\langle \bar{\varphi}_1 \varphi_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \right\rangle + \left\langle \bar{\varphi}_1 \varphi_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \bar{\varphi}_1 \varphi_1 \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

Il est facile de vérifier que chacune de ces intégrales n'est non nulle que si les spins de la fonction apparaissant à gauche coïncident avec ceux de la fonction de droite

$$\left\langle \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \right\rangle = \left\langle \varphi_1 \varphi_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_1 \varphi_1 \right\rangle_{x_1 x_2} \times \langle \alpha \beta | \alpha \beta \rangle_{\sigma_1 \sigma_2}$$

Cette dernière intégrale sur les spins peut elle-même se décomposer en un produit de deux intégrales

$$\langle \alpha \beta | \alpha \beta \rangle_{\sigma_1 \sigma_2} = \langle \alpha | \alpha \rangle_{\sigma_1} \times \langle \beta | \beta \rangle_{\sigma_2} = 1$$

Dans le cas où la séquence des spins est la même à gauche et à droite, l'intégrale peut donc être calculée en ne considérant que la partie d'espace

$$\left\langle \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \right\rangle = \left\langle \varphi_1 \varphi_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_1 \varphi_1 \right\rangle_{x_1 x_2}$$

A l'inverse, si les séquences de spins sont différentes dans les deux membres du produit scalaire

$$\left\langle \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \bar{\varphi}_1 \varphi_1 \right\rangle = \left\langle \varphi_1 \varphi_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_1 \varphi_1 \right\rangle_{x_1 x_2} \times \langle \alpha \beta | \beta \alpha \rangle_{\sigma_1 \sigma_2}$$

cette dernière intégrale est nulle

$$\langle \alpha \beta | \beta \alpha \rangle_{\sigma_1 \sigma_2} = \langle \alpha | \beta \rangle_{\sigma_1} \times \langle \beta | \alpha \rangle_{\sigma_2} = 0$$

On trouve ainsi que la correction $\epsilon_{11}^{(1)}$ a pour valeur

$$\epsilon_{11}^{(1)} = \frac{1}{2} \left\{ \left\langle \varphi_1 \varphi_1 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_1 \varphi_1 \right\rangle_{x_1 x_2} \times 2 \right\} = J_{11}$$

identique à la valeur obtenue sans considérer les spins.

- De même, la correction au 2^{eme} niveau excité (non dégénéré)

$$\epsilon_{22}^{(1)} = \frac{1}{2} \left\{ \left\langle \varphi_2 \varphi_2 \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| \varphi_2 \varphi_2 \right\rangle_{x_1 x_2} \times 2 \right\} = J_{22}$$

reste identique.

- Correction au 1^{er} niveau excité : ce niveau étant quadruplement dégénéré, on doit diagonaliser la matrice \mathbf{W} représentant la perturbation dans le sous-espace dégénéré

$$\{|\varphi_1 \varphi_2\rangle, |\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle, |\bar{\varphi}_1 \varphi_2\rangle, |\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2\rangle\}$$

Il est possible de montrer que certains de ses éléments sont nuls par raison de symétrie parce qu'un déterminant de Slater bâti sur des spin-orbitales (de type α et β) est toujours fonction propre de l'opérateur \hat{S}_z , projection du moment cinétique total de spin sur l'axe \vec{z} . Considérons en effet un déterminant $|\psi_1 \psi_2\rangle$ où ψ_1 et ψ_2 sont de telles spin-orbitales, c'est-à-dire telles que

$$\hat{s}_z \psi_i = m_{is} \hbar \psi_i \quad (m_{is} = \pm \frac{1}{2})$$

L'effet de $\hat{S}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}$ sur un tel déterminant s'explique en

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |\psi_1 \psi_2\rangle &= (\hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z}) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_2(1) \psi_1(2) \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ (m_{1s} + m_{2s}) \hbar \psi_1(1) \psi_2(2) - (m_{2s} + m_{1s}) \hbar \psi_2(1) \psi_1(2) \} \end{aligned}$$

qui montre que $|\psi_1 \psi_2\rangle$ est bien fonction propre de \hat{S}_z avec la valeur propre $(m_{1s} + m_{2s}) \hbar$. (Cette propriété sera démontrée dans le cas général d'un déterminant à N électrons au § 8.2.2.c) On montre ainsi que les fonctions du sous-espace dégénéré admettent les valeurs propres $M_S \hbar$ suivantes vis-à-vis de \hat{S}_z

$$\frac{\quad}{M_S} \begin{array}{c|cccc} & |\varphi_1 \varphi_2\rangle & |\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle & |\bar{\varphi}_1 \varphi_2\rangle & |\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2\rangle \\ \hline & +1 & 0 & 0 & -1 \end{array}$$

On peut alors utiliser le théorème 3.5 : \hat{S}_z commutant avec l'opérateur $\hat{W} = e^2/x_{12}$ qui ne dépend pas des variables de spin, l'élément de matrice de \hat{W} entre deux fonctions propres de \hat{S}_z associées à des valeurs propres différentes sera nul. La matrice de perturbation \mathbf{W} présentera donc la forme suivante *a priori*

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} |\varphi_1 \varphi_2\rangle & |\varphi_1 \bar{\varphi}_2\rangle & |\bar{\varphi}_1 \varphi_2\rangle & |\bar{\varphi}_1 \bar{\varphi}_2\rangle \\ \times & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \times & \times & 0 \\ 0 & \times & \times & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \times \end{pmatrix}$$

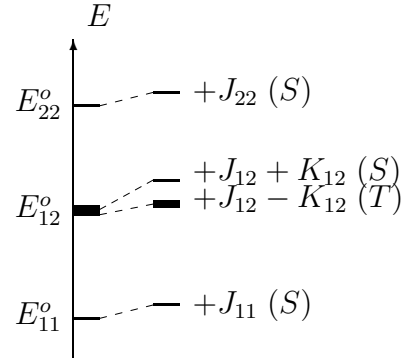
En utilisant la même méthode que précédemment pour évaluer les intégrales biélectroniques, on trouve ainsi

$$\begin{aligned}
 W_{11} &= \left\langle |\varphi_1\varphi_2| \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| |\varphi_1\varphi_2| \right\rangle = J_{12} - K_{12} \\
 W_{22} &= \left\langle |\varphi_1\bar{\varphi}_2| \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| |\varphi_1\bar{\varphi}_2| \right\rangle = J_{12} \\
 W_{23} &= \left\langle |\varphi_1\bar{\varphi}_2| \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| |\bar{\varphi}_1\varphi_2| \right\rangle = -K_{12} \\
 W_{33} &= \left\langle |\bar{\varphi}_1\varphi_2| \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| |\bar{\varphi}_1\varphi_2| \right\rangle = J_{12} \\
 W_{44} &= \left\langle |\bar{\varphi}_1\bar{\varphi}_2| \left| \frac{e^2}{x_{12}} \right| |\bar{\varphi}_1\bar{\varphi}_2| \right\rangle = J_{12} - K_{12}
 \end{aligned}$$

La matrice \mathbf{W} étant bloc-diagonale, seul le bloc de dimension 2 doit être diagonalisé, les deux blocs de dimension 1 constituant déjà les valeurs propres égales toutes les deux à $J_{12} - K_{12}$.

$$\begin{vmatrix} J_{12} - \epsilon & -K_{12} \\ -K_{12} & J_{12} - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \epsilon = J_{12} \pm K_{12}$$

On voit que le niveau E_{12}^o , initialement quadruplement dégénéré, éclate en un sous-niveau triplement dégénéré et un autre non dégénéré. Les intégrales J_{ik} et K_{ik} étant toujours positives, le sous-niveau triplement dégénéré se situe plus bas que celui non dégénéré.



4. Chacun de ces niveaux d'énergie correspond à une multiplicité de spin bien définie
- les fonctions d'onde associées aux niveaux E_{11} et E_{22} , qui s'écrivent sous la forme $|\varphi_i\bar{\varphi}_i|$ sont des singulets de spin comme le montre leur forme développée (convention ordonnée)

$$|\varphi_i\bar{\varphi}_i| = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_i\varphi_i \{ \alpha\beta - \beta\alpha \}$$

- pour le niveau E_{12} , les deux fonctions propres associées aux blocs de dimension 1 correspondent aux composantes $M_S = \pm 1$ d'un triplet comme

le montrent leurs formes développées

$$|\varphi_1\varphi_2| = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\varphi_1\varphi_2 - \varphi_2\varphi_1\} \alpha\alpha$$

$$|\bar{\varphi}_1\bar{\varphi}_2| = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\varphi_1\varphi_2 - \varphi_2\varphi_1\} \beta\beta$$

Par diagonalisation du bloc 2×2 , on obtient les deux dernières fonctions propres

$$\epsilon_{12} = J_{12} - K_{12} \quad : \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \{|\varphi_1\bar{\varphi}_2| + |\bar{\varphi}_1\varphi_2|\}$$

$$= \frac{1}{2} \{\varphi_1\varphi_2 - \varphi_2\varphi_1\} \{\alpha\beta + \beta\alpha\}$$

qui correspond à la composante $M_S = 0$ du triplet, et

$$\epsilon_{12} = J_{12} + K_{12} \quad : \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \{|\varphi_1\bar{\varphi}_2| - |\bar{\varphi}_1\varphi_2|\}$$

$$= \frac{1}{2} \{\varphi_1\varphi_2 + \varphi_2\varphi_1\} \{\alpha\beta - \beta\alpha\}$$

unique composante du singulet.

IV. Modèle de Slater

1. L'énergie de l'atome de carbone, dans son état électronique fondamental, a pour valeur dans le modèle de Slater

$$E(\text{C}) = 2E_{1s}(\text{C}) + 4E_{2s2p}(\text{C})$$

où $E_{n\ell}(\text{C})$ désigne l'énergie d'un électron de type $n\ell$ de l'atome dans son état fondamental. On calcule cette énergie en utilisant la valeur Z^* du Z effectif, calculée au moyen des règles de Slater (§ 7.B.3, Table 7.4)

$$E_{n\ell}(\text{C}) = E_1(\text{H}) \left(\frac{Z_{n\ell}^*(\text{C})}{n} \right)^2$$

$$Z_{1s}^*(\text{C}) = 6 - 1 \times 0,31 = 5,69$$

$$Z_{2s2p}^*(\text{C}) = 6 - 2 \times 0,85 - 3 \times 0,35 = 3,25$$

$$E(\text{C}) = -1024,2 \text{ eV}$$

- La première énergie d'ionisation EI_1 est par définition

$$EI_1 = E(\text{C}^+) - E(\text{C})$$

où C^+ désigne un atome de carbone ionisé en couche de valence. On procède de la même façon pour calculer l'énergie de l'ion C^+

$$\begin{aligned} E(C^+) &= 2E_{1s}(C^+) + 3E_{2s2p}(C^+) \\ Z_{1s}^*(C^+) &= 6 - 1 \times 0,31 = 5,69 \\ Z_{2s2p}^*(C^+) &= 6 - 2 \times 0,85 - 2 \times 0,35 = 3,60 \\ E(C^+) &= -1012,9 \text{ eV} \Rightarrow EI_1 = 11,46 \text{ eV} \quad (\text{exp.11, 26}) \end{aligned}$$

Seconde énergie d'ionisation EI_2

$$\begin{aligned} EI_2 &= E(C^{++}) - E(C^+) \\ E(C^{++}) &= 2E_{1s}(C^{++}) + 2E_{2s2p}(C^{++}) \\ Z_{1s}^*(C^{++}) &= 6 - 1 \times 0,31 = 5,69 \\ Z_{2s2p}^*(C^{++}) &= 6 - 2 \times 0,85 - 1 \times 0,35 = 3,95 \\ E(C^{++}) &= -986,6 \text{ eV} \Rightarrow EI_2 = 26,1 \text{ eV} \end{aligned}$$

On remarque sur ces calculs que l'énergie des électrons $1s$ est identique pour l'atome C et ses ions C^+ et C^{++} , puisqu'ils appartiennent à un groupe situé à gauche de celui ($2s, 2p$) d'où on extrait des électrons. Leur Z^* ne varie donc pas, et on peut dans ce cas éviter des calculs inutiles en utilisant la relation

$$EI_1 = 3E_{2s2p}(C^+) - 4E_{2s2p}(C)$$

- Pour déterminer l'énergie d'extraction en couche $1s$

$$E_{ext}(C_{1s}^+) = E(C_{1s}^+) - E(C)$$

une telle simplification n'est plus possible, et on doit calculer l'énergie de chacune des deux espèces

$$E(C_{1s}^+) = 1 \times E_{1s}(C_{1s}^+) + 4 \times E_{2s2p}(C_{1s}^+)$$

car l'énergie de tous les électrons est modifiée dans le processus d'ionisation

$$\begin{aligned} Z_{1s}^*(C_{1s}^+) &= 6 \\ Z_{2s2p}^*(C_{1s}^+) &= 6 - 1 \times 0,85 - 3 \times 0,35 = 4,10 \\ E_{ext}(C_{1s}^+) &= 306,2 \text{ eV} \quad (\text{exp.268}) \end{aligned}$$

- En revanche, pour calculer l'affinité électronique du chlore

$$AE(Cl) = E(Cl) - E(Cl^-)$$

on peut ne considérer que les électrons du groupe ($3s, 3p$) où on rajoute un électron

$$\begin{aligned} AE(Cl) &= 7E_{3s3p}(Cl) - 8E_{3s3p}(Cl^-) \\ Z_{3s3p}^*(Cl) &= 17 - 2 \times 1 - 8 \times 0,85 - 6 \times 0,35 = 6,1 \\ Z_{3s3p}^*(Cl^-) &= 17 - 2 \times 1 - 8 \times 0,85 - 7 \times 0,35 = 5,75 \\ AE(Cl) &= 6,1 \text{ eV} \quad (\text{exp.3, 6}) \end{aligned}$$

2. On doit calculer le Z^* de la sous-couche la plus externe

	<i>He</i>	<i>F</i>	<i>F</i> ⁻	<i>Mg</i>	<i>Mg</i> ⁺⁺
Z^*	1,69	5,2	4,85	2,85	7,85
n_{externe}	1	2	2	3	2
\bar{r} (Å)	0,47	0,61	0,65	2,5	0,40

V. Emission X de l'Aluminium

1. Al ($Z = 13$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

$$\begin{aligned}
 E(\text{Al}) &= 2E_{1s}(\text{Al}) + 8E_{2s2p}(\text{Al}) + 3E_{3s3p}(\text{Al}) \\
 Z_{1s}^*(\text{Al}) &= 13 - 1 \times 0,31 = 12,69 \\
 Z_{2s2p}^*(\text{Al}) &= 13 - 2 \times 0,85 - 7 \times 0,35 = 8,85 \\
 Z_{3s3p}^*(\text{Al}) &= 13 - 2 \times 1 - 8 \times 0,85 - 2 \times 0,35 = 3,5 \\
 E(\text{Al}) &= -6568,5 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

2. Al_{1s}^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

$$\begin{aligned}
 E(\text{Al}_{1s}^+) &= E_{1s}(\text{Al}_{1s}^+) + 8E_{2s2p}(\text{Al}_{1s}^+) + 3E_{3s3p}(\text{Al}_{1s}^+) \\
 Z_{1s}^*(\text{Al}_{1s}^+) &= 13 \\
 Z_{2s2p}^*(\text{Al}_{1s}^+) &= 13 - 1 \times 0,85 - 7 \times 0,35 = 8,85 \\
 Z_{3s3p}^*(\text{Al}_{1s}^+) &= 13 - 1 \times 1 - 8 \times 0,85 - 2 \times 0,35 = 3,5 \\
 E(\text{Al}_{1s}^+) &= -4951,3 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

3. Transition K_α : l'énergie de cette transition correspond à la différence entre l'énergie de l'ion Al_{1s}^+ et celle de Al_{3s3p}^+

$$h\nu_\alpha = \Delta E_\alpha = E(\text{Al}_{1s}^+) - E(\text{Al}_{3s3p}^+)$$

$$E(\text{Al}_{3s3p}^+) = 2E_{1s}(\text{Al}_{3s3p}^+) + 8E_{2s2p}(\text{Al}_{3s3p}^+) + 2E_{3s3p}(\text{Al}_{3s3p}^+)$$

Les énergies des électrons $1s$ et ($2s2p$) de cet ion sont identiques à celles dans l'atome neutre (même Z_{nl}^*)

$$\begin{aligned}
 Z_{3s3p}^*(\text{Al}_{3s3p}^+) &= Z_{3s3p}^*(\text{Al}) + 0,35 = 3,85 \\
 E(\text{Al}_{3s3p}^+) &= -6557,8 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

La longueur d'onde associée se calcule par la relation $\lambda_\alpha = hc/\Delta E_\alpha$ (il faut convertir ΔE_α en Joules)

$$\lambda_\alpha = 7,72 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Transition K_β

$$E(\text{Al}_{2s2p}^+) = 2E_{1s}(\text{Al}_{2s2p}^+) + 7E_{2s2p}(\text{Al}_{2s2p}^+) + 3E_{3s3p}(\text{Al}_{2s2p}^+)$$

Pour cette configuration, seule l'énergie des électrons 1s reste identique à celle dans l'atome neutre

$$\begin{aligned} Z_{2s2p}^*(\text{Al}_{2s2p}^+) &= 13 - 2 \times 0,85 - 6 \times 0,35 = 9,2 \\ Z_{3s3p}^*(\text{Al}_{2s2p}^+) &= 13 - 2 \times 1 - 7 \times 0,85 - 2 \times 0,35 = 4,35 \\ E(\text{Al}_{2s2p}^+) &= -6482,8 \text{ eV} \Rightarrow \lambda_\beta = 8,10 \cdot 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

VI. Etat excité d'un atome à deux électrons (Perturbation)

On désire étudier le premier niveau excité d'un atome à deux électrons par la méthode des perturbations. Dans cet exercice, on considèrera le spin des électrons, et on imposera que la fonction d'onde totale soit antisymétrique dans l'échange des 2 électrons.

1. Si on ignore la répulsion entre les deux électrons, l'Hamiltonien $\hat{H}^o = \hat{H} - e^2/r_{12}$ résultant est séparable sous la forme de deux Hamiltoniens hydrogénoïdes (cf.Ex.6.VII). Les niveaux d'énergie sont caractérisés par les deux nombres quantiques n_1 et n_2

$$E_{n_1 n_2} = E_1(\text{H}) Z^2 \left\{ \frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right\}$$

- Niveau fondamental ($n_1 = 1 = n_2$), $E_{1s^2} = 2Z^2 E_1(\text{H})$, non dégénéré car il n'existe qu'une seule fonction (φ_{1s}) associée à la valeur $n = 1$ Fonction propre associée $|\varphi_{1s} \bar{\varphi}_{1s}|$, seul déterminant de Slater qu'on peut bâtir à partir de fonctions d'espace identiques
- Premier niveau excité ($n_1 = 1, n_2 = 2$) ou ($n_1 = 2, n_2 = 1$)

$$E_{1s,2s2p} = \frac{5}{4} Z^2 E_1(\text{H})$$

Pour énumérer toutes les fonctions propres associées à ce niveau, considérons d'abord les déterminants de Slater qu'on peut bâtir à partir des deux fonctions d'espace φ_{1s} et φ_{2s}

$$|\varphi_{1s} \varphi_{2s}|, |\varphi_{1s} \bar{\varphi}_{2s}|, |\bar{\varphi}_{1s} \varphi_{2s}|, |\bar{\varphi}_{1s} \bar{\varphi}_{2s}|$$

Si on considère maintenant successivement les fonctions φ_{2p-1} , φ_{2p_0} et φ_{2p+1} , à la place de φ_{2s} , on pourra bâtir 12 déterminants

$$\begin{array}{cccc} |\varphi_{1s} \varphi_{2p-1}|, & |\varphi_{1s} \bar{\varphi}_{2p-1}|, & |\bar{\varphi}_{1s} \varphi_{2p-1}|, & |\bar{\varphi}_{1s} \bar{\varphi}_{2p-1}| \\ |\varphi_{1s} \varphi_{2p_0}|, & |\varphi_{1s} \bar{\varphi}_{2p_0}|, & |\bar{\varphi}_{1s} \varphi_{2p_0}|, & |\bar{\varphi}_{1s} \bar{\varphi}_{2p_0}| \\ |\varphi_{1s} \varphi_{2p+1}|, & |\varphi_{1s} \bar{\varphi}_{2p+1}|, & |\bar{\varphi}_{1s} \varphi_{2p+1}|, & |\bar{\varphi}_{1s} \bar{\varphi}_{2p+1}| \end{array}$$

En l'absence de la répulsion électronique, le premier niveau excité est ainsi 16 fois dégénéré.

2. La règle empirique de Klechkowski rend compte de la réalité physique où la répulsion prend place. En associant une fonction d'espace symétrique au singulet, et antisymétrique aux trois composantes du triplet, le niveau E_{1s2s} aura pour fonctions propres

$$\begin{array}{l} \text{Singulet} \\ \text{Triplet} \end{array} \quad \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_{1s}\bar{\varphi}_{2s}| - |\bar{\varphi}_{1s}\varphi_{2s}| \} \\ \left\{ \begin{array}{l} |\varphi_{1s}\varphi_{2s}| \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |\varphi_{1s}\bar{\varphi}_{2s}| - |\bar{\varphi}_{1s}\varphi_{2s}| \} \\ |\bar{\varphi}_{1s}\bar{\varphi}_{2s}| \end{array} \right\} \end{array}$$

3. a) Comme il est montré dans l'Ex. 7.II, au singulet sont associés les nombres quantiques $S = 0, M_S = 0$, alors que les trois composantes du triplet correspondent à $S = 1, M_S = 0, \pm 1$
- b) D'après le théorème 3.5, deux fonctions propres de \hat{S}^2 correspondant à des valeurs propres $S(S+1)\hbar^2$ différentes présenteront un élément de matrice nul vis-à-vis de e^2/r_{12} : ces deux opérateurs commutent en effet car dépendant de variables différentes. Il en est de même pour les fonctions propres de \hat{S}_z associées à des valeurs propres $M_S\hbar$ différentes. Les quatre fonctions déterminées en 2) présentant toutes une valeur propre différente vis-à-vis de \hat{S}^2 et/ou \hat{S}_z , la matrice \mathbf{W} associée à e^2/r_{12} dans cette base présentera donc une forme diagonale.
- c) Les corrections au premier ordre $\epsilon_{1s2s}^{(1)}$ sont données par les éléments diagonaux de la matrice \mathbf{W}
- pour la fonction singulet

$$\begin{aligned} \epsilon_{1s2s}^{(1)}(S) &= \frac{1}{2} \left\langle \left| \varphi_{1s}\bar{\varphi}_{2s} \right| - \left| \bar{\varphi}_{1s}\varphi_{2s} \right| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \left| \varphi_{1s}\bar{\varphi}_{2s} \right| - \left| \bar{\varphi}_{1s}\varphi_{2s} \right| \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left\langle \left| \varphi_{1s}\bar{\varphi}_{2s} \right| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \left| \varphi_{1s}\bar{\varphi}_{2s} \right| \right\rangle - \left\langle \left| \varphi_{1s}\bar{\varphi}_{2s} \right| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \left| \bar{\varphi}_{1s}\varphi_{2s} \right| \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \left\langle \left| \bar{\varphi}_{1s}\varphi_{2s} \right| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \left| \varphi_{1s}\bar{\varphi}_{2s} \right| \right\rangle + \left\langle \left| \bar{\varphi}_{1s}\varphi_{2s} \right| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \left| \bar{\varphi}_{1s}\varphi_{2s} \right| \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

Dans une contribution telle que $\left\langle \left| \psi_1\psi_2 \right| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \left| \psi_3\psi_4 \right| \right\rangle$ (où ψ_i désigne une spin-orbitale)

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \left\{ \left\langle \left| \psi_1\psi_2 \right| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \left| \psi_3\psi_4 \right| \right\rangle - \left\langle \left| \psi_2\psi_1 \right| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \left| \psi_3\psi_4 \right| \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \left\langle \left| \psi_1\psi_2 \right| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \left| \psi_4\psi_3 \right| \right\rangle + \left\langle \left| \psi_2\psi_1 \right| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \left| \psi_4\psi_3 \right| \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

seules subsisteront les intégrales présentant les mêmes séquences de spin à gauche et à droite du produit scalaire à cause de l'intégration

sur le spin (cf.Ex.7.II). On détermine ainsi

$$\left\langle |\varphi_{1s}\bar{\varphi}_{2s}| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\varphi_{1s}\bar{\varphi}_{2s}| \right\rangle = J_{1s2s} = \left\langle |\bar{\varphi}_{1s}\varphi_{2s}| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\bar{\varphi}_{1s}\varphi_{2s}| \right\rangle$$

$$\left\langle |\varphi_{1s}\bar{\varphi}_{2s}| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\bar{\varphi}_{1s}\varphi_{2s}| \right\rangle = K_{1s2s} = \left\langle |\bar{\varphi}_{1s}\varphi_{2s}| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\varphi_{1s}\bar{\varphi}_{2s}| \right\rangle$$

soit finalement

$$\epsilon_{1s2s}^{(1)}(S) = J_{1s2s} - K_{1s2s}$$

- Pour la fonction triplet, il suffit de calculer un seul des éléments diagonaux, les deux autres devant être identiques puisque le niveau est triplement dégénéré (dû au spin $S = 1$)

$$\epsilon_{1s2s}^{(1)}(T) = \frac{1}{2} \left\langle |\varphi_{1s}\bar{\varphi}_{2s}| + |\bar{\varphi}_{1s}\varphi_{2s}| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |\varphi_{1s}\bar{\varphi}_{2s}| + |\bar{\varphi}_{1s}\varphi_{2s}| \right\rangle = J_{1s2s} + K_{1s2s}$$

- d) En utilisant les expressions analytiques (exprimées en Hartrees) des intégrales biélectroniques

$$E_{1s2s}^{(1)}(S) = -2E_1(\text{H}) \left\{ -\frac{5}{8}Z^2 + Z \left(\frac{17}{81} + \frac{16}{729} \right) \right\} = -55,41 \text{ eV}$$

$$E_{1s2s}^{(1)}(T) = -2E_1(\text{H}) \left\{ -\frac{5}{8}Z^2 + Z \left(\frac{17}{81} - \frac{16}{729} \right) \right\} = -57,80 \text{ eV}$$

VII. Etat excité d'un atome à deux électrons (Variations)

Nous allons considérer successivement les deux multiplicités de spin, triplet et singlet

1. Fonction triplet $\Psi_{1s2s}^{(T)}(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2; \lambda)$ La fonctionnelle $\mathcal{E}_{1s2s}^{(T)}[\lambda]$ a pour définition

$$\mathcal{E}_{1s2s}^{(T)}[\lambda] = \left\langle \Psi_{1s2s}^{(T)}(\lambda) \left| \hat{H} \right| \Psi_{1s2s}^{(T)}(\lambda) \right\rangle$$

La fonction variationnelle $\Psi_{1s2s}^{(T)}$ peut être factorisée comme le produit d'une fonction d'espace par une fonction de spin

$$\Psi_{1s2s}^{(T)}(\boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2; \lambda) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_{1s}(\vec{r}_1; \lambda) \varphi_{2s}(\vec{r}_2; \lambda) - \varphi_{2s}(\vec{r}_1; \lambda) \varphi_{1s}(\vec{r}_2; \lambda) \} \alpha(\sigma_1) \alpha(\sigma_2)$$

Dans cette écriture, $\varphi_{ns}(\vec{r}; \lambda)$ signifie que Z a été remplacé par λ (paramètre) dans l'expression de l'OA. Il faut remarquer que ces orbitales ainsi modifiées conservent leurs propriétés d'orthonormalité

$$\langle \varphi_{n\ell m}(\lambda) | \varphi_{n'\ell' m'}(\lambda) \rangle = \delta_{n'n} \times \delta_{\ell'\ell} \times \delta_{m'm}$$

puisqu'indépendantes de Z , et sont fonctions propres de l'Hamiltonien hydrogéoïde de nombre de charge λ

$$\hat{h}_\lambda = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{\lambda e^2}{r}$$

avec les valeurs propres $E_n(\lambda) = E_1(\text{H})\lambda^2/n^2$. Dans la suite de cet exercice, nous omettrons de rappeler la dépendance en λ de ces orbitales. On peut récrire la fonctionnelle sous la forme

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{1s2s}^{(T)}[\lambda] &= \frac{1}{2} \left\{ \left\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} \left| \hat{H} \right| \varphi_{1s}\varphi_{2s} \right\rangle + \left\langle \varphi_{2s}\varphi_{1s} \left| \hat{H} \right| \varphi_{2s}\varphi_{1s} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \left\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} \left| \hat{H} \right| \varphi_{2s}\varphi_{1s} \right\rangle - \left\langle \varphi_{2s}\varphi_{1s} \left| \hat{H} \right| \varphi_{1s}\varphi_{2s} \right\rangle \right\} \times \overbrace{\langle \alpha\alpha | \alpha\alpha \rangle}^{=1} \end{aligned}$$

ce qui montre que la contribution du spin disparaît. Cette relation montre également que la fonction variationnelle $\Psi_{1s2s}^{(T)}$ reste normalisée quand λ varie : il suffit d'y remplacer \hat{H} par l'opérateur identité $\hat{1}$, et d'utiliser la propriété d'orthonormalité des OA modifiées.

L'hermiticité de \hat{H} implique l'égalité des deux derniers produits scalaires

$$\left\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} \left| \hat{H} \right| \varphi_{2s}\varphi_{1s} \right\rangle = \left\langle \varphi_{2s}\varphi_{1s} \left| \hat{H} \right| \varphi_{1s}\varphi_{2s} \right\rangle$$

On peut également montrer l'égalité des deux premiers produits scalaires, par exemple

$$\begin{aligned} \left\langle \varphi_{2s}\varphi_{1s} \left| \hat{H} \right| \varphi_{2s}\varphi_{1s} \right\rangle &= \left\langle \varphi_{2s}\varphi_{1s} \left| \hat{H}^0 \right| \varphi_{2s}\varphi_{1s} \right\rangle + \left\langle \varphi_{2s}\varphi_{1s} \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \varphi_{2s}\varphi_{1s} \right\rangle \\ &= \left\langle \varphi_{2s} \left| \hat{h}(1) \right| \varphi_{2s} \right\rangle_{\vec{r}_1} + \left\langle \varphi_{1s} \left| \hat{h}(2) \right| \varphi_{1s} \right\rangle_{\vec{r}_2} + J_{2s1s} \end{aligned}$$

où \hat{h} représente un Hamiltonien hydrogéoïde de nombre de charge Z . Les variables d'intégration (\vec{r}_1 et \vec{r}_2) étant muettes, et l'intégrale biélectronique symétrique ($J_{2s1s} = J_{1s2s}$), on en déduit l'égalité

$$\left\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} \left| \hat{H} \right| \varphi_{1s}\varphi_{2s} \right\rangle = \left\langle \varphi_{2s}\varphi_{1s} \left| \hat{H} \right| \varphi_{2s}\varphi_{1s} \right\rangle$$

On obtient alors comme expression de la fonctionnelle

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{1s2s}^{(T)}[\lambda] &= \left\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} \left| \hat{H}^o \right| \varphi_{1s}\varphi_{2s} \right\rangle + J_{1s2s}(\lambda) - \left\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} \left| \hat{H} \right| \varphi_{2s}\varphi_{1s} \right\rangle \\ &= \left\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} \left| \hat{H}^o \right| \varphi_{1s}\varphi_{2s} \right\rangle - \left\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} \left| \hat{H}^o \right| \varphi_{2s}\varphi_{1s} \right\rangle + J_{1s2s}(\lambda) - K_{1s2s}(\lambda) \end{aligned}$$

Les intégrales biélectroniques $J_{1s2s}(\lambda)$ et $K_{1s2s}(\lambda)$ peuvent être identifiées aux expressions données en fin d'exercice précédent à condition d'y remplacer Z par λ

$$\begin{aligned} J_{1s2s}(\lambda) &= \frac{17}{81}\lambda \text{ (Hartree)} = -\frac{34}{81}\lambda E_1(\text{H}) \\ K_{1s2s}(\lambda) &= \frac{16}{729}\lambda \text{ (Hartree)} = -\frac{32}{729}\lambda E_1(\text{H}) \end{aligned}$$

Pour évaluer les deux intégrales restantes, on utilise la méthode présentée à la question 3 de l'Ex.6.VII : on écrit \hat{H}^o sous la forme

$$\hat{H}^o = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_1 - \frac{\lambda e^2}{r_1} - \frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_2 - \frac{\lambda e^2}{r_2} - (Z - \lambda) \left\{ \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} \right\}$$

somme de deux Hamiltoniens hydrogénoïdes \hat{h}_λ , corrigée par le terme en $(Z - \lambda)$.

• Calcul de la première intégrale

$$\begin{aligned} \langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} | \hat{H}^o | \varphi_{1s}\varphi_{2s} \rangle &= \left(\lambda^2 + \frac{\lambda^2}{4} \right) E_1(\text{H}) - (Z - \lambda) \left\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} \left| \frac{e^2}{r_1} + \frac{e^2}{r_2} \right| \varphi_{1s}\varphi_{2s} \right\rangle \\ &= \left(\lambda^2 + \frac{\lambda^2}{4} \right) E_1(\text{H}) - (Z - \lambda) \left\{ \left\langle \varphi_{1s} \left| \frac{e^2}{r_1} \right| \varphi_{1s} \right\rangle + \left\langle \varphi_{2s} \left| \frac{e^2}{r_2} \right| \varphi_{2s} \right\rangle \right\} \end{aligned}$$

où on a simplifié par $\langle \varphi_{ns} | \varphi_{ns} \rangle = 1$. La valeur moyenne de e^2/r dans l'état φ_{1s} a déjà été calculée dans l'Ex.6.VII

$$\left\langle \varphi_{1s}(\lambda) \left| \frac{e^2}{r} \right| \varphi_{1s}(\lambda) \right\rangle = -2\lambda E_1(\text{H})$$

Pour calculer cette valeur moyenne dans l'état φ_{2s} , on utilise la forme explicite (5.60) de cette orbitale

$$\begin{aligned} \left\langle \varphi_{2s}(\lambda) \left| \frac{e^2}{r} \right| \varphi_{2s}(\lambda) \right\rangle &= \frac{1}{32\pi} \left(\frac{\lambda}{a_o} \right)^3 4\pi \int_0^\infty r^2 \left(2 - \frac{\lambda r}{a_o} \right)^2 \frac{e^2}{r} e^{-Zr/a_o} dr \\ &= -\frac{1}{2}\lambda E_1(\text{H}) \end{aligned}$$

On obtient ainsi pour la valeur de cette intégrale

$$\left\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} | \hat{H}^o | \varphi_{1s}\varphi_{2s} \right\rangle = \left\{ \frac{5}{2}\lambda Z - \frac{5}{4}\lambda^2 \right\} E_1(\text{H})$$

On peut vérifier que cette valeur est bien minimum pour $\lambda = Z$ (en l'absence du terme de répulsion électronique).

• Calcul de la seconde intégrale

$$\left\langle \varphi_{1s}\varphi_{2s} | \hat{H}^o | \varphi_{2s}\varphi_{1s} \right\rangle = \left\langle \varphi_{1s} | \hat{h}_\lambda | \varphi_{2s} \right\rangle + \left\langle \varphi_{2s} | \hat{h}_\lambda | \varphi_{1s} \right\rangle$$

$$-(Z-\lambda) \left\{ \left\langle \varphi_{1s} \left| \frac{e^2}{r} \right| \varphi_{2s} \right\rangle_{\vec{r}_1} \cdot \langle \varphi_{2s} | \varphi_{1s} \rangle_{\vec{r}_2} + \langle \varphi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle_{\vec{r}_1} \cdot \left\langle \varphi_{2s} \left| \frac{e^2}{r} \right| \varphi_{1s} \right\rangle_{\vec{r}_2} \right\}$$

Les $\varphi_{ns}(\vec{r}; \lambda)$ étant fonctions propres de l'opérateur \hat{h}_λ et orthogonales, il en résulte que cette intégrale est nulle.

La fonctionnelle $\mathcal{E}_{1s2s}^{(T)}[\lambda]$ a finalement pour valeur

$$\mathcal{E}_{1s2s}^{(T)}[\lambda] = E_1(\text{H}) \left\{ \frac{5}{2} \lambda Z - \frac{5}{4} \lambda^2 - \frac{34}{81} \lambda + \frac{32}{729} \lambda \right\}$$

qui présente un minimum pour la valeur

$$\lambda_{min} = Z - \frac{2}{5} \left(\frac{34}{81} - \frac{32}{729} \right) = Z - 0,1503$$

conduisant à une énergie

$$\mathcal{E}_{1s2s}^{(T)}[\lambda_{min}] = -58,18 \text{ eV}$$

2. Fonction singulet $\Psi_{1s2s}^{(S)}(\xi_1, \xi_2; \lambda)$

La même méthode peut être appliquée au calcul de la fonctionnelle $\mathcal{E}_{1s2s}^{(S)}[\lambda]$. La fonction variationnelle peut être factorisée sous la forme d'un produit $\Phi(\text{space}) \times \Xi(\text{spin})$

$$\begin{aligned} \Psi_{1s2s}^{(S)}(\xi_1, \xi_2; \lambda) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_{1s}(\vec{r}_1; \lambda) \varphi_{2s}(\vec{r}_2; \lambda) + \varphi_{2s}(\vec{r}_1; \lambda) \varphi_{1s}(\vec{r}_2; \lambda) \} \\ &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) \} \end{aligned}$$

Dans la fonctionnelle $\mathcal{E}_{1s2s}^{(S)}[\lambda]$

$$\mathcal{E}_{1s2s}^{(S)}[\lambda] = \left\langle \Psi_{1s2s}^{(S)}(\lambda) \left| \hat{H} \right| \Psi_{1s2s}^{(S)}(\lambda) \right\rangle$$

toute référence au spin disparaît

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{1s2s}^{(S)}[\lambda] &= \frac{1}{2} \left\{ \left\langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} \left| \hat{H} \right| \varphi_{1s} \varphi_{2s} \right\rangle + \left\langle \varphi_{2s} \varphi_{1s} \left| \hat{H} \right| \varphi_{2s} \varphi_{1s} \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \left\langle \varphi_{1s} \varphi_{2s} \left| \hat{H} \right| \varphi_{2s} \varphi_{1s} \right\rangle + \left\langle \varphi_{2s} \varphi_{1s} \left| \hat{H} \right| \varphi_{1s} \varphi_{2s} \right\rangle \right\} \times \frac{1}{2} \overbrace{\langle \alpha\beta - \beta\alpha | \alpha\beta - \beta\alpha \rangle}^{=2} \end{aligned}$$

et on retrouve une expression similaire à celle du triplet à l'exception des deux dernières intégrales d'espace qui seront affectées du signe plus.

On peut donc reprendre les calculs précédents pour arriver à la nouvelle expression

$$\mathcal{E}_{1s2s}^{(S)}[\lambda] = E_1(\text{H}) \left\{ \frac{5}{2} \lambda Z - \frac{5}{4} \lambda^2 - \frac{34}{81} \lambda - \frac{32}{729} \lambda \right\}$$

qui présente un minimum pour la valeur

$$\lambda_{min} = Z - \frac{2}{5} \left(\frac{34}{81} + \frac{32}{729} \right) = Z - 0,1855$$

conduisant à une énergie

$$\mathcal{E}_{1s2s}^{(T)}[\lambda_{min}] = -55,99 \text{ eV}$$

VIII. Effet Zeeman nucléaire

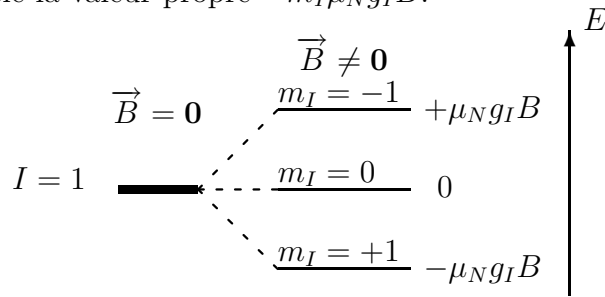
1. L'interaction entre un moment magnétique permanent $\vec{\mathcal{M}}_I$ et un champ magnétique \vec{B} (dirigé selon \vec{z}) a pour expression (Eq.7.1)

$$\hat{H}' = -\vec{\mathcal{M}}_I \cdot \vec{B} = -\frac{\mu_N g_I}{\hbar} B \hat{I}_z$$

Chaque ket $|I, M_I\rangle$ étant ket propre de \hat{I}_z par définition,

$$\hat{H}' |I, M_I\rangle = -m_I \mu_N g_I B |I, M_I\rangle$$

il lui est associé la valeur propre $-m_I \mu_N g_I B$.



2. La différence d'énergie entre les deux composantes $m_I = \pm \frac{1}{2}$ d'un spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ a pour valeur

$$\Delta E = \mu_N g_I B = 3,3856 \cdot 10^{-25} \text{ J}$$

à laquelle correspond la fréquence ($\nu = \Delta E/h$)

$$\nu = 5,1096 \cdot 10^8 \text{ Hz} = 511 \text{ MHz}$$

et la longueur d'onde ($\lambda = c/\nu$)

$$\lambda = 0,587 \text{ m}$$

3. La probabilité d'un niveau E_n est donnée par la loi de Boltzmann

$$\mathcal{P}(E_n) = \frac{g_n e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n g_n e^{-E_n/k_B T}}$$

(où g_n correspond à la dégénérescence du niveau E_n , à ne pas confondre avec le facteur g nucléaire g_I), la somme apparaissant au dénominateur (appelée fonction de partition notée Z) servant à normaliser à 1 la somme des probabilités.

Si on note $E_{\pm\frac{1}{2}}$ l'énergie de chacune des deux composantes $m_I = \pm\frac{1}{2}$, on peut écrire la fonction de partition Z sous la forme

$$\begin{aligned} Z &= e^{-E_{\frac{1}{2}}/k_B T} (1 + e^{-\Delta E/k_B T}) \\ &= e^{-\frac{1}{2}\Delta E/k_B T} (1 + e^{-\Delta E/k_B T}) \end{aligned}$$

ce qui permet d'écrire la probabilité $\mathcal{P}(m_I = \frac{1}{2})$ de la plus basse des deux composantes sous la forme

$$\mathcal{P}(m_I = \frac{1}{2}) = \frac{1}{1 + e^{-\Delta E/k_B T}} = 0,5000206$$

à la température $T = 298$ K. On en déduit la probabilité de la composante $m_I = -\frac{1}{2}$

$$\mathcal{P}(m_I = -\frac{1}{2}) = 0,4999794$$

L'intensité de la transition étant proportionnelle à la différence $\mathcal{P}(m_I = \frac{1}{2}) - \mathcal{P}(m_I = -\frac{1}{2})$, on voit l'importance d'utiliser un champ magnétique \vec{B} aussi intense que possible afin d'augmenter la séparation en énergie des deux composantes.

IX. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) d'un système à deux protons

L'état de spin de chaque proton peut être décrit par l'un des deux kets

$$\left\{ |I_j = \frac{1}{2}, m_j = \frac{1}{2}\rangle, |I_j = \frac{1}{2}, m_j = -\frac{1}{2}\rangle \right\}$$

Par analogie avec le spin $s = \frac{1}{2}$ de l'électron, on décrit les différents états possibles d'un système de deux protons de spins $s = \frac{1}{2}$ par l'ensemble des 4 kets ($|\alpha_1\beta_2\rangle \equiv |\alpha_1\rangle|\beta_2\rangle$)

$$\{|\alpha_1\alpha_2\rangle, |\alpha_1\beta_2\rangle, |\beta_1\alpha_2\rangle, |\beta_1\beta_2\rangle\}$$

équivalent dans l'espace des états des 4 fonctions d'onde

$$\{\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2), \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2), \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2), \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\}$$

introduites pour décrire l'atome d'hélium (§ 7.2.2).

1. Le champ magnétique \vec{B} étant pris dirigé selon \vec{z} , l'Hamiltonien d'interaction s'écrit sous la forme

$$\hat{H} = -g_I \mu_N B \left(\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z} \right)$$

Les kets $|\alpha\rangle$ et $|\beta\rangle$ étant par définition kets propres de l'opérateur \hat{I}_z (7.7-7.8), on en déduit l'énergie de chacun des 4 états de la base en présence d'un champ magnétique

$$\begin{aligned} \hat{H}|\alpha_1\alpha_2\rangle &= -g_I \mu_N B \left(\hat{I}_{1z} + \hat{I}_{2z} \right) |\alpha_1\alpha_2\rangle \\ &= -g_I \mu_N B \left(\frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar}{2} \right) |\alpha_1\alpha_2\rangle = -\gamma B |\alpha_1\alpha_2\rangle \end{aligned}$$

car \hat{I}_{jz} n'agit que sur la composante $|\alpha_j\rangle$.

$$\begin{aligned} \hat{H}|\alpha_1\beta_2\rangle &= -g_I \mu_N B \left(\frac{\hbar}{2} - \frac{\hbar}{2} \right) |\alpha_1\beta_2\rangle = 0 \\ \hat{H}|\beta_1\alpha_2\rangle &= -g_I \mu_N B \left(-\frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar}{2} \right) |\beta_1\alpha_2\rangle = 0 \\ \hat{H}|\beta_1\beta_2\rangle &= -g_I \mu_N B \left(-\frac{\hbar}{2} - \frac{\hbar}{2} \right) |\beta_1\beta_2\rangle = +\gamma B |\beta_1\beta_2\rangle \end{aligned}$$

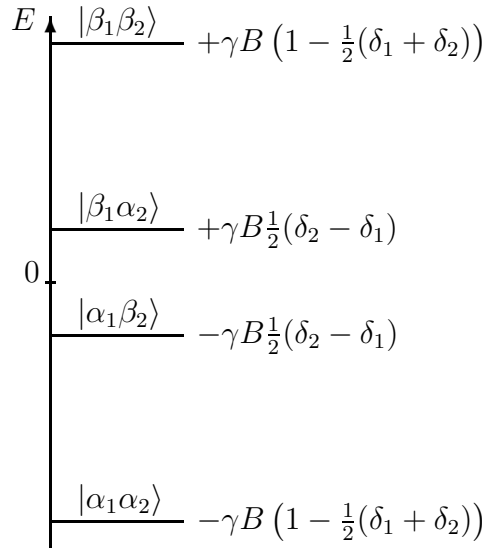
2. Si on tient compte du champ magnétique local \vec{B}_{loc} au niveau de chaque proton, le terme d'interaction est modifié en

$$\hat{H} = -g_I \mu_N B \left((1 - \delta_1) \hat{I}_{1z} + (1 - \delta_2) \hat{I}_{2z} \right)$$

ce qui conduit aux nouveaux niveaux d'énergie

$$\begin{aligned} \hat{H}|\alpha_1\alpha_2\rangle &= -g_I \mu_N B \left((1 - \delta_1) \hat{I}_{1z} + (1 - \delta_2) \hat{I}_{2z} \right) |\alpha_1\alpha_2\rangle \\ &= -\gamma B \left(1 - \frac{1}{2}(\delta_1 + \delta_2) \right) |\alpha_1\alpha_2\rangle \\ \hat{H}|\alpha_1\beta_2\rangle &= -\gamma B \frac{1}{2} \overbrace{(\delta_2 - \delta_1)}^{>0} |\alpha_1\beta_2\rangle \\ \hat{H}|\beta_1\alpha_2\rangle &= +\gamma B \frac{1}{2} (\delta_2 - \delta_1) |\beta_1\alpha_2\rangle \\ \hat{H}|\beta_1\beta_2\rangle &= +\gamma B \left(1 - \frac{1}{2}(\delta_1 + \delta_2) \right) |\beta_1\beta_2\rangle \end{aligned}$$

représentés ci-dessous.



R: l'écart entre les deux niveaux $|\alpha_1\beta_2\rangle$ et $|\beta_1\alpha_2\rangle$ est fortement exagéré pour la lisibilité de la figure, car les déplacements chimiques se mesurent en dizaines de ppm (parties par million).

3. Expression de la matrice \mathbf{H}' dans la base définie en 1.

a) Le produit $\vec{B}' \cdot \hat{I} = B'_x \hat{I}_x + B'_y \hat{I}_y + B'_z \hat{I}_z$ peut se récrire sous la forme

$$\vec{B}' \cdot \hat{I} = \frac{1}{2} (B'_- \hat{I}_+ + B'_+ \hat{I}_-) + B'_z \hat{I}_z$$

où $B'_\pm = B'_x \pm i B'_y$

b) On déduit de cette expression

$$\begin{aligned} \vec{B}' \cdot \hat{I} |\alpha\rangle &= \frac{1}{2} B'_- \overbrace{\hat{I}_+ |\alpha\rangle}^{=0} + \frac{1}{2} B'_+ \overbrace{\hat{I}_- |\alpha\rangle}^{=\hbar|\beta\rangle} + B'_z \hat{I}_z |\alpha\rangle \\ &= \frac{\hbar}{2} B'_+ |\beta\rangle + \frac{\hbar}{2} B'_z |\alpha\rangle \\ \vec{B}' \cdot \hat{I} |\beta\rangle &= \frac{\hbar}{2} B'_- |\alpha\rangle - \frac{\hbar}{2} B'_z |\beta\rangle \end{aligned}$$

c) Afin d'établir la forme de la matrice \mathbf{H}' , considérons un élément de matrice tel que

$$\langle m'_1 m'_2 | \hat{H}' | m_1 m_2 \rangle_{1,2} = -\frac{\gamma}{\hbar} \langle m'_1 m'_2 | \vec{B}' \cdot (\hat{I}_1 + \hat{I}_2) | m_1 m_2 \rangle_{1,2}$$

où $m_j = +\frac{1}{2}$ fait référence à α , et $m_j = -\frac{1}{2}$ à β . L'opérateur apparaissant au milieu du produit scalaire étant séparable, on peut développer cet élément sous la forme

$$\langle m'_1 m'_2 | \hat{H}' | m_1 m_2 \rangle_{1,2} = -\frac{\gamma}{\hbar} \langle m'_1 | \vec{B}' \cdot \hat{I}_1 | m_1 \rangle_1 \times \overbrace{\langle m'_2 | m_2 \rangle_2}^{=\delta_{m'_2 m_2}}$$

$$-\frac{\gamma}{\hbar} \overbrace{\langle m'_1 | m_1 \rangle_1}^{=\delta_{m'_1 m_1}} \times \langle m'_2 | \vec{B}' \cdot \hat{I}_2 | m_2 \rangle_2$$

Les kets $|\alpha_j\rangle$ et $|\beta_j\rangle$ étant orthogonaux, on voit que si $m'_1 \neq m_1$ et $m'_2 \neq m_2$, l'élément de matrice sera nul. En revanche, si l'un des indices est conservé, par exemple $m'_2 = m_2$, l'élément de matrice ne sera jamais nul d'après les résultats du b). On en déduit la forme de la matrice \mathbf{H}'

$$\mathbf{H}' = \begin{matrix} & \alpha\alpha & \alpha\beta & \beta\alpha & \beta\beta \\ \alpha\alpha & \times & \times & \times & 0 \\ \alpha\beta & \times & \times & 0 & \times \\ \beta\alpha & \times & 0 & \times & \times \\ \beta\beta & 0 & \times & \times & \times \end{matrix}$$

On peut énoncer la règle de sélection sous la forme

"Au cours d'une transition, un seul noyau peut changer de spin $\alpha \leftrightarrow \beta$ "

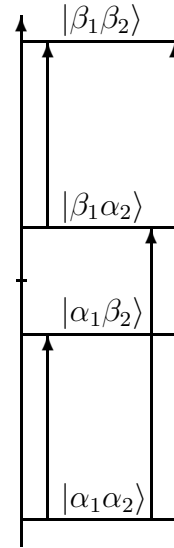
4. A l'aide de cette règle de sélection, on peut faire apparaître les transitions possibles entre les niveaux calculés en 2) (éléments hors diagonaux non nuls de \mathbf{H}').

On voit apparaître deux types de transitions, selon qu'elles correspondent à un changement de spin du noyau 1 (situées à droite)

$$\begin{aligned} h\nu_1 &= E_{\beta\alpha} - E_{\alpha\alpha} = E_{\beta\beta} - E_{\alpha\beta} \\ &= \gamma B(1 - \delta_1) \Rightarrow \nu_1 = \frac{\gamma B(1 - \delta_1)}{h} \end{aligned}$$

ou du noyau 2 (situées à gauche)

$$\begin{aligned} h\nu_2 &= E_{\alpha\beta} - E_{\alpha\alpha} = E_{\beta\beta} - E_{\beta\alpha} \\ &= \gamma B(1 - \delta_2) \Rightarrow \nu_2 = \frac{\gamma B(1 - \delta_2)}{h} \end{aligned}$$



5. Au premier ordre de la théorie des perturbations, on ne considère que la correction diagonale

$$\epsilon_{m_1 m_2}^{(1)} = \langle m_1 m_2 | K \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 | m_1 m_2 \rangle$$

où on a utilisé les notations introduites en 3. Le produit scalaire $\hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2$

peut se développer de la façon suivante

$$\hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 = \frac{1}{2} \left\{ \hat{I}_{1+} \cdot \hat{I}_{2-} + \hat{I}_{1-} \cdot \hat{I}_{2+} \right\} + \hat{I}_{1z} \cdot \hat{I}_{2z}$$

Il est facile de vérifier que les deux premiers termes ne peuvent pas contribuer à cette correction diagonale, par exemple

$$\langle m_1 m_2 | \hat{I}_{1+} \cdot \hat{I}_{2-} | m_1 m_2 \rangle = \langle m_1 | \hat{I}_{1+} | m_1 \rangle \times \langle m_2 | \hat{I}_{2-} | m_2 \rangle$$

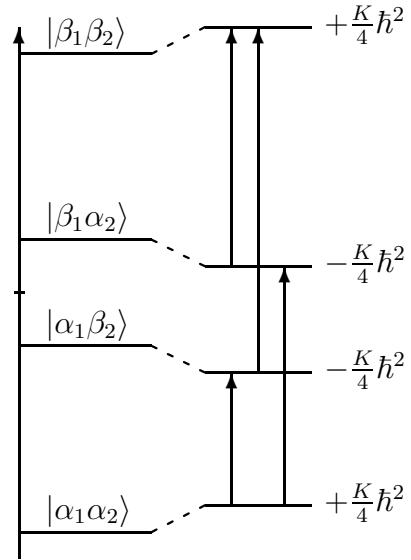
car un opérateur échelle ne peut que soit changer le ket sur lequel il agit ($\hat{I}_+ |\beta\rangle = \hbar |\alpha\rangle$) soit l'annuler ($\hat{I}_+ |\alpha\rangle = 0$). Il ne reste que le dernier terme en $\hat{I}_{1z} \cdot \hat{I}_{2z}$, diagonal, qui admet comme élément de matrice

$$\begin{aligned} \epsilon_{m_1 m_2}^{(1)} &= \langle m_1 m_2 | K \hat{I}_{1z} \cdot \hat{I}_{2z} | m_1 m_2 \rangle = K \langle m_1 | \hat{I}_{1z} | m_1 \rangle \times \langle m_2 | \hat{I}_{2z} | m_2 \rangle \\ &= K m_1 m_2 \hbar^2 \end{aligned}$$

On en déduit les corrections au premier ordre

$$\begin{aligned} \epsilon_{\alpha\alpha}^{(1)} &= +\frac{K}{4} \hbar^2 \\ \epsilon_{\alpha\beta}^{(1)} &= -\frac{K}{4} \hbar^2 \\ \epsilon_{\beta\alpha}^{(1)} &= -\frac{K}{4} \hbar^2 \\ \epsilon_{\beta\beta}^{(1)} &= +\frac{K}{4} \hbar^2 \end{aligned}$$

ce qui conduit au nouveau diagramme ci-contre. (les déplacements de niveau dus au couplage spin-spin y sont fortement exagérés pour la lisibilité du schéma)



6. Sur ce diagramme sont également reportées les transitions établies en 4. On voit alors qu'il existe maintenant deux énergies distinctes de transition sur chaque noyau, ces énergies étant respectivement augmentée et diminuée de la valeur $\frac{1}{2} K \hbar^2$ par rapport à la valeur $h\nu_j = \gamma B(1 - \delta_j)$ calculée en l'absence de ce terme de couplage spin-spin. On en déduit le spectre de structure fine ci-dessous

