

Chapitre II : Systèmes à plusieurs électrons

1 [Rappel] Particules identiques : postulat de symétrisation

Définition : particules identiques = même masse, même charge (même spin).

Deux particules **identiques** sont **indiscernables**.

Etat quantique de deux particules

Si les deux particules sont **discernables** (par ex. un proton et un électron), dans les états respectifs $|K\rangle$ et $|K'\rangle$, l'état quantique de l'ensemble des deux particules discernables s'écrit :

$$|K, K'\rangle = |K\rangle^{(1)} \otimes |K'\rangle^{(2)}$$

Dans ce cas (particules discernables), $|K, K'\rangle \neq |K', K\rangle$.

Si les deux particules sont **identiques**, $|K, K'\rangle$ et $|K', K\rangle$ décrivent le même état quantique. Ceci se traduit par :

$$|K, K'\rangle = a|K', K\rangle \quad (1)$$

où a est un facteur de phase ($a = e^{i\psi}$).

Attention : $|K, K'\rangle \neq |K\rangle^{(1)} \otimes |K'\rangle^{(2)}$

Comment représenter l'état quantique de particules identiques en termes d'états individuels de chaque particule ?

Opérateur permutation de deux particules :

$$\hat{P}_{ij}|K_1, K_2, \dots, K_i, \dots, K_j, \dots, K_N\rangle = |K_1, K_2, \dots, K_j, \dots, K_i, \dots, K_N\rangle$$

Exemple : $\hat{P}_{12}|K, K'\rangle = |K', K\rangle$

Les états des particules identiques sont des états propres de l'opérateur permutation de deux particules avec les valeurs propres ± 1 .

En effet, d'après (1), on a $\hat{P}_{ij}|K_1, K_2, \dots, K_N\rangle = a|K_1, K_2, \dots, K_N\rangle$ or $\hat{P}_{ij}\hat{P}_{ij} = \mathbb{1}$ d'où $a^2 = 1$, soit $a = \pm 1$.

Postulat de symétrisation :

- les états décrivant des **bosons** identiques sont des états propres de \hat{P}_{ij} avec comme valeur propre $+1$.
- les états décrivant des **fermions** identiques sont des états propres de \hat{P}_{ij} avec comme valeur propre -1 .
- les particules de spin entier sont des bosons ($S = 0, 1, 2, \dots$), celles de spin demi-entier ($S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$) des fermions.

Exemple :

$|K\rangle^{(1)} \otimes |K'\rangle^{(2)} + |K'\rangle^{(1)} \otimes |K\rangle^{(2)}$ appartient à l'espace de Hilbert des bosons.

$|K\rangle^{(1)} \otimes |K'\rangle^{(2)} - |K'\rangle^{(1)} \otimes |K\rangle^{(2)}$ appartient à l'espace de Hilbert des fermions.

En résumé :

- les kets représentant un état physique d'un ensemble de **bosons identiques** sont totalement **symétriques** (vis-à-vis de l'échange de deux quelconques de ces particules).
- les kets représentant un état physique d'un ensemble de **fermions identiques** sont totalement **antisymétriques** (vis-à-vis de l'échange de deux quelconques de ces particules).

bosons : photon et bosons de jauge (W , Z , gluons), mésons

fermions : électron, proton, neutron, muons, neutrinos, quarks

Cas particulier de particules composées de plusieurs particules élémentaires :

ex. 1 : objet composé d'un nombre pair N de fermions \rightarrow spin total entier \rightarrow boson

ex. 2 : objet composé d'un nombre impair N de fermions \rightarrow spin total demi-entier \rightarrow fermion

Références

- [1] J.-L. Basdevant, J. Dalibard, M. Joffre, *Mécanique quantique* (2011), chap. 16, p. 331-352.
 [2] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique, Tome II* (1995), chap. XIV, p. 1364-1450.

2 Traitement exact de systèmes à N électrons

The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations that are much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation. (Paul Dirac, 1929)

2.1 Hamiltonien non-relativiste d'un système à N électrons (dans un champ magnétique nul)

N. B. : on néglige (pour le moment) les interactions spin-orbites.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + \hat{V}_{ext}(\hat{\mathbf{r}}_i) \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} \quad (2)$$

- $\hat{V}_{ext}(\hat{\mathbf{r}}_i)$: interaction entre l'électron i et l'environnement *extérieure* (ex. : tous les noyaux)
- dernier terme : interaction électron-électron

On a donc :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_{1p}^{(i)} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{H}_{2p}^{(i,j)}$$

- $\hat{H}_{1p}^{(i)}$: hamiltonien à une particule (monoélectronique)
- $\hat{H}_{2p}^{(i,j)}$: hamiltonien à deux particules

Cherchons les opérateurs qui commutent avec \hat{H}

- \hat{H} est invariant dans la permutation de i et j donc $[\hat{H}, \hat{P}_{ij}] = 0$.
- En définissant l'opérateur de spin total $\hat{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{S}}_i$, on a¹ $[\hat{H}, \hat{\mathbf{S}}] = 0$.

De plus, $[\hat{P}_{ij}, \hat{\mathbf{S}}] = 0$. On a donc : $\boxed{[\hat{H}, \hat{\mathbf{S}}^2] = [\hat{H}, \hat{S}_z] = [\hat{P}_{ij}, \hat{\mathbf{S}}^2] = [\hat{P}_{ij}, \hat{S}_z] = 0}$ (3)

Autrement dit, il existe une base de vecteurs propres communs à \hat{H} , $\hat{\mathbf{S}}^2$, \hat{S}_z et \hat{P}_{ij} .

2.2 Cas particulier : systèmes de 2 électrons (héliumoides : H^- , He , Li^+ , ...)

Dans ce cas particulier, les valeurs du couple (S, M_S) (valeurs propres de $\hat{\mathbf{S}}^2$ et \hat{S}_z) suffisent à déterminer de façon univoque l'état du système dans l'espace de spin².

Ainsi, **on pourra chercher les états propres de \hat{H} sous une forme factorisée :**

$$\boxed{|\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, s_1, s_2)\rangle = |\text{partie d'espace}\rangle \otimes |\text{partie de spin}\rangle}$$

Commençons par déterminer la partie de spin en construisant des kets $|S, M_S\rangle$ qui soient vecteurs propres communs de $\hat{\mathbf{S}}^2$, \hat{S}_z et \hat{P}_{ij} . On pourra ensuite déduire des propriétés que doit vérifier la partie d'espace (en imposant à la fonction d'onde **totale** d'être antisymétrique).

a) Rappel : Composition de deux spins 1/2 (états singulet et triplet)

Soient deux fermions de spin individuel $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$. Le spin total est donné par $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2$.

Les valeurs possibles de S sont : $|s_1 - s_2| \leq S \leq s_1 + s_2$, soit $S = 0$ ou $S = 1$.

Pour chaque valeur de S , les valeurs possibles de M_S sont $-S \leq M_S \leq S$.

- $S = 0$: la seule valeur possible de M_S est 0. Il s'agit d'un état singulet.
- $S = 1$: les valeurs possibles de M_S sont $\{-1, 0, 1\}$. Il s'agit d'un état triplet.

Construisons les états de spin du système à deux électrons à partir des états de spin $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ d'un seul électron :

	m_{s_1}	m_{s_2}	$M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$	Etat de spin	Propriété de symétrie vis-à-vis de l'échange de e_1 et e_2
(I)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$ \uparrow\rangle^{(1)} \otimes \uparrow\rangle^{(2)}$	symétrique
(II)	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	$ \uparrow\rangle^{(1)} \otimes \downarrow\rangle^{(2)}$	ni symétrique, ni antisymétrique
(III)	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$ \downarrow\rangle^{(1)} \otimes \uparrow\rangle^{(2)}$	ni symétrique, ni antisymétrique
(IV)	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	$ \downarrow\rangle^{(1)} \otimes \downarrow\rangle^{(2)}$	symétrique

Les états (II) et (III) (correspondant à $M_S = 0$) ainsi construits ne sont pas vecteurs propres de \hat{P}_{ij} (puisque ni symétriques ni antisymétriques vis-à-vis de l'échange des deux électrons).

¹car \hat{H} ne dépend pas du spin. Attention, ce n'est plus vrai si l'on tient compte du couplage spin-orbite (chap. III) ou si $\mathbf{B} \neq \mathbf{0}$.

²Attention, ceci est faux pour plus de deux électrons. Voir l'Annexe.

On les remplace par 2 combinaisons linéaires (II' et III') qui le deviennent :

	M_S	Etat de spin	Propriété de symétrie vis-à-vis de l'échange de e_1 et e_2
...
(II')	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\rangle^{(1)} \otimes \downarrow\rangle^{(2)} + \downarrow\rangle^{(1)} \otimes \uparrow\rangle^{(2)})$	symétrique
(III')	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} (\uparrow\rangle^{(1)} \otimes \downarrow\rangle^{(2)} - \downarrow\rangle^{(1)} \otimes \uparrow\rangle^{(2)})$	antisymétrique
...

On obtient au final :

- un état singulet : $S = 0, M_S = 0$:

$$|S = 0, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle^{(1)} \otimes |\downarrow\rangle^{(2)} - |\downarrow\rangle^{(1)} \otimes |\uparrow\rangle^{(2)})$$

- un état triplet : $S = 1, M_S = -1, 0, 1$:

$$\begin{cases} |S = 1, M_S = 1\rangle = |\uparrow\rangle^{(1)} \otimes |\uparrow\rangle^{(2)} \\ |S = 1, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle^{(1)} \otimes |\downarrow\rangle^{(2)} + |\downarrow\rangle^{(1)} \otimes |\uparrow\rangle^{(2)}) \\ |S = 1, M_S = -1\rangle = |\downarrow\rangle^{(1)} \otimes |\downarrow\rangle^{(2)} \end{cases}$$

Exercice³ : vérifiez que ce sont bien des vecteurs propres de $\hat{\mathbf{S}}^2$ et \hat{S}_z .

b) Etats propres de l'hamiltonien

On notera ces états $|S, M_S, s_i\rangle$ et $|S, M_S, t_i\rangle$ pour un état de type singulet (s_i) et triplet (t_i) respectivement.

En projetant ces kets (en représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$), faisons apparaître les parties d'espace sous forme de fonctions d'onde d'espace⁴.

Pour l'état singulet :

$$({}^{(1)}\langle r_1 | {}^{(2)}\langle r_2 |) |S = 0, M_S = 0, s_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle^{(1)} \otimes |\downarrow\rangle^{(2)} - |\downarrow\rangle^{(1)} \otimes |\uparrow\rangle^{(2)}) \otimes f_{s_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

où $f_{s_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est la fonction d'onde d'espace du singulet (en représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$).

Pour l'état triplet :

$$\begin{cases} ({}^{(1)}\langle r_1 | {}^{(2)}\langle r_2 |) |S = 1, M_S = 1, t_i\rangle = |\uparrow\rangle^{(1)} \otimes |\uparrow\rangle^{(2)} \otimes f_{t_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ ({}^{(1)}\langle r_1 | {}^{(2)}\langle r_2 |) |S = 1, M_S = 0, t_i\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle^{(1)} \otimes |\downarrow\rangle^{(2)} + |\downarrow\rangle^{(1)} \otimes |\uparrow\rangle^{(2)}) \otimes f_{t_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ ({}^{(1)}\langle r_1 | {}^{(2)}\langle r_2 |) |S = 1, M_S = -1, t_i\rangle = |\downarrow\rangle^{(1)} \otimes |\downarrow\rangle^{(2)} \otimes f_{t_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{cases}$$

où $f_{t_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est la fonction d'onde d'espace du triplet (en représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$).

³Aide : on cherche à vérifier $\begin{cases} \hat{S}_z |S, M_S\rangle = M_S \hbar |S, M_S\rangle \\ \hat{\mathbf{S}}^2 |S, M_S\rangle = \hbar^2 S(S+1) |S, M_S\rangle \end{cases}$

Il suffit d'exploiter les relations suivantes : $\begin{cases} \hat{S}_z = \hat{s}_{1z} + \hat{s}_{2z} \\ \hat{\mathbf{S}}^2 = (\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2)^2 = \hat{s}_1^2 + \hat{s}_2^2 + 2\hat{s}_{1z}\hat{s}_{2z} + \hat{s}_{1+}\hat{s}_{2-} + \hat{s}_{1-}\hat{s}_{2+} \end{cases}$

⁴On utilise ici une notation *hybride* dans laquelle la partie de spin est écrite sous forme de ket et la partie d'espace comme une fonction d'onde. Cette écriture, commode bien que pas rigoureuse sur le plan mathématique sous-entend que seule la partie d'espace du ket total a été projeté (représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$).

c) Propriétés des fonctions d'onde d'espace $f_{s_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ et $f_{t_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$

i) Conséquences de l'antisymétrisation des états propres

On sait que $\hat{P}_{12}|S, M_S, \dots\rangle = -|S, M_S, \dots\rangle$.

- Pour l'état singulet :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}|0, 0, s_i\rangle &= -|0, 0, s_i\rangle \\ \hat{P}_{12} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle^{(1)}|\downarrow\rangle^{(2)} - |\downarrow\rangle^{(1)}|\uparrow\rangle^{(2)}) \otimes f_{s_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\} &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle^{(1)}|\downarrow\rangle^{(2)} - |\downarrow\rangle^{(1)}|\uparrow\rangle^{(2)}) \otimes f_{s_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle^{(1)}|\downarrow\rangle^{(2)} - |\downarrow\rangle^{(1)}|\uparrow\rangle^{(2)}) \otimes f_{s_i}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle^{(1)}|\downarrow\rangle^{(2)} - |\downarrow\rangle^{(1)}|\uparrow\rangle^{(2)}) \otimes f_{s_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{aligned}$$

$$\text{d'où } \boxed{f_{s_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f_{s_i}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}$$

La fonction d'onde d'espace de l'état singulet est symétrique (car la partie de spin est antisymétrique).

- Pour l'état triplet :

$$\begin{aligned} \hat{P}_{12}|1, 1, t_i\rangle &= -|1, 1, t_i\rangle \\ \hat{P}_{12} \left\{ |\uparrow\rangle^{(1)}|\uparrow\rangle^{(2)} \otimes f_{t_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\} &= -|\uparrow\rangle^{(1)}|\uparrow\rangle^{(2)} \otimes f_{t_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ |\uparrow\rangle^{(2)}|\uparrow\rangle^{(1)} \otimes f_{t_i}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) &= -|\uparrow\rangle^{(1)}|\uparrow\rangle^{(2)} \otimes f_{t_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \end{aligned}$$

$$\text{d'où } \boxed{f_{t_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -f_{t_i}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}$$

(On obtient la même chose en considérant le ket $|1, 0, t_i\rangle$ ou $|1, -1, t_i\rangle$).

La fonction d'onde d'espace de l'état triplet est antisymétrique (car la partie de spin est symétrique).

ii) Equation aux valeurs propres

$$\text{On a } \begin{cases} \hat{H}|S, M_S, s_i\rangle = E_{s_i}|S, M_S, s_i\rangle \\ \hat{H}|S, M_S, t_i\rangle = E_{t_i}|S, M_S, t_i\rangle \end{cases}$$

or l'hamiltonien ne dépend pas du spin total \hat{S} ,

donc $f_{s_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ et $f_{t_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ sont des fonctions d'onde propres de \hat{H} .

De ces deux états, lequel est de plus basse énergie ?

iii) Etat fondamental

Quelque soit \hat{H} , la fonction d'onde de l'état fondamental n'a pas de noeud dans l'espace des coordonnées $\vec{r}_1, \vec{r}_2 \in \mathbb{R}^6$.

Noeud : (\vec{r}_1, \vec{r}_2) tel que $f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$

La fonction $f_{t_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ a au moins un noeud (puisqu'elle est antisymétrique). L'état fondamental est donc l'état singulet.

2.3 Systèmes de plus de 2 électrons

De façon générale, **on ne peut plus factoriser** les parties d'espace et de spin de la fonction d'onde totale :

$$\boxed{\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; s_1, s_2, \dots, s_N) \neq f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \otimes g(s_1, s_2, \dots, s_N)}$$

sauf pour les états correspondant aux valeurs extrêmes de S et M_S (voir Annexe).

3 Traitement de systèmes à N électrons à l'aide des déterminants de Slater

3.1 Déterminants de Slater : définition et propriétés

Soit un système de N électrons **indépendants**. L'hamiltonien (2) se réduit alors à :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + \hat{V}_{ext}(\hat{\mathbf{r}}_i) \right] = \sum_{i=1}^N \hat{H}_{1p}^{(i)} \quad (4)$$

Soient les états $|\ell\rangle$ (spin-orbitales)⁵, vecteurs propres de l'hamiltonien à une particule \hat{H}_{1p} :

$$\hat{H}_{1p}|\ell\rangle = \epsilon_\ell|\ell\rangle \text{ avec } \hat{H}_{1p} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V}_{ext}(\hat{\mathbf{r}})$$

où $\langle \ell | \ell' \rangle = \delta_{\ell\ell'}$

\Rightarrow les états propres de l'hamiltonien à N électrons indépendants peuvent s'écrire sous la forme de déterminants de matrice $N \times N$, appelés déterminants de Slater (DS) :

$$|DS(\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\ell_1\rangle^{(1)} & |\ell_2\rangle^{(1)} & \dots & |\ell_N\rangle^{(1)} \\ |\ell_1\rangle^{(2)} & |\ell_2\rangle^{(2)} & \dots & |\ell_N\rangle^{(2)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ |\ell_1\rangle^{(N)} & |\ell_2\rangle^{(N)} & \dots & |\ell_N\rangle^{(N)} \end{vmatrix}$$

(l'indice entre parenthèses définit l'espace de Hilbert du i^e électron).

Propriétés :

- $\hat{P}_{ij}|DS(\dots)\rangle = -|DS(\dots)\rangle$
car le déterminant change de signe sous l'effet de la permutation de deux lignes.
 $\Rightarrow |DS(\dots)\rangle$ appartient à l'espace de Hilbert des fermions.
- Si $\langle \ell | \ell' \rangle = \delta_{\ell\ell'}$, alors $\langle DS(\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_N) | DS(\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_N) \rangle = 1$
- $\hat{H}|DS(\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_N)\rangle = E_{(\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_N)}|DS(\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_N)\rangle$

$$\text{où } E_{(\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_N)} = \sum_{k=1}^N \epsilon_{\ell_k}$$

- Si $\ell_k = \ell_{k'}$ avec $k \neq k'$, le déterminant est nul car deux colonnes sont identiques :

$$|DS(\ell_1, \ell_2, \dots, \ell_k, \dots, \ell_{k'}, \dots, \ell_N)\rangle = 0 \quad \text{si } \ell_k = \ell_{k'}$$

N. B. : cette propriété reflète le principe d'exclusion de Pauli : on ne peut pas mettre deux électrons sur la même spin-orbitale.

Conclusion : les DS sont des états propres de l'hamiltonien des N électrons indépendants.

⁵Si $\hat{V}_{ext}(\hat{\mathbf{r}})$ est le potentiel créé par un proton, alors les états $|\ell\rangle$ sont les spin-orbitales de l'hydrogène : $|n, l, m\rangle \otimes |s = \frac{1}{2}, m_s\rangle$. Ainsi, en projetant la partie d'espace en représentation $\{|\vec{r}\rangle\}$, on a : $\langle \vec{r} | \ell \rangle = R(r) \otimes Y_{l,m}(\theta, \phi) \otimes |s = \frac{1}{2}, m_s\rangle$

Exemple de construction de DS : deux électrons pouvant occuper deux états d'espace $|A\rangle$ et $|B\rangle$

Les états individuels (spin-orbitales) possibles sont les 4 kets suivants :
 $|A \uparrow\rangle$; $|A \downarrow\rangle$; $|B \uparrow\rangle$; $|B \downarrow\rangle$ (avec $|A \uparrow\rangle = |A\rangle \otimes |\uparrow\rangle$, etc).

On a donc 2 électrons à placer dans 4 états individuels possibles, ce qui représente $C_4^2 = 6$ états à 2 électrons possibles, soit 6 déterminants de Slater (DS) possibles :

$$|DS(|A \uparrow\rangle, |B \downarrow\rangle)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |A \uparrow\rangle^{(1)} & |B \downarrow\rangle^{(1)} \\ |A \uparrow\rangle^{(2)} & |B \downarrow\rangle^{(2)} \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |A \uparrow\rangle^{(1)} |B \downarrow\rangle^{(2)} - |A \uparrow\rangle^{(2)} |B \downarrow\rangle^{(1)} \right\}$$

$$|DS(|A \downarrow\rangle, |B \uparrow\rangle)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |A \downarrow\rangle^{(1)} & |B \uparrow\rangle^{(1)} \\ |A \downarrow\rangle^{(2)} & |B \uparrow\rangle^{(2)} \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ |A \downarrow\rangle^{(1)} |B \uparrow\rangle^{(2)} - |A \downarrow\rangle^{(2)} |B \uparrow\rangle^{(1)} \right\}$$

$$|DS(|B \uparrow\rangle, |B \downarrow\rangle)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |B \uparrow\rangle^{(1)} & |B \downarrow\rangle^{(1)} \\ |B \uparrow\rangle^{(2)} & |B \downarrow\rangle^{(2)} \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} |B \uparrow\rangle^{(1)} |B \downarrow\rangle^{(2)} \left\{ |\uparrow\rangle^{(1)} |\downarrow\rangle^{(2)} - |\uparrow\rangle^{(2)} |\downarrow\rangle^{(1)} \right\}$$

$$|DS(|A \uparrow\rangle, |A \downarrow\rangle)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |A \uparrow\rangle^{(1)} & |A \downarrow\rangle^{(1)} \\ |A \uparrow\rangle^{(2)} & |A \downarrow\rangle^{(2)} \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} |A \uparrow\rangle^{(1)} |A \downarrow\rangle^{(2)} \left\{ |\uparrow\rangle^{(1)} |\downarrow\rangle^{(2)} - |\uparrow\rangle^{(2)} |\downarrow\rangle^{(1)} \right\}$$

$$|DS(|A \uparrow\rangle, |B \uparrow\rangle)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |A \uparrow\rangle^{(1)} & |B \uparrow\rangle^{(1)} \\ |A \uparrow\rangle^{(2)} & |B \uparrow\rangle^{(2)} \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\uparrow\rangle^{(1)} |\uparrow\rangle^{(2)} \left\{ |A \uparrow\rangle^{(1)} |B \uparrow\rangle^{(2)} - |A \uparrow\rangle^{(2)} |B \uparrow\rangle^{(1)} \right\}$$

$$|DS(|A \downarrow\rangle, |B \downarrow\rangle)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |A \downarrow\rangle^{(1)} & |B \downarrow\rangle^{(1)} \\ |A \downarrow\rangle^{(2)} & |B \downarrow\rangle^{(2)} \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} |\downarrow\rangle^{(1)} |\downarrow\rangle^{(2)} \left\{ |A \downarrow\rangle^{(1)} |B \downarrow\rangle^{(2)} - |A \downarrow\rangle^{(2)} |B \downarrow\rangle^{(1)} \right\}$$

Bien sûr, on a : $|DS(|A \downarrow\rangle, |A \downarrow\rangle)\rangle = 0$, $|DS(|A \uparrow\rangle, |A \uparrow\rangle)\rangle = 0$,
 $|DS(|B \downarrow\rangle, |B \downarrow\rangle)\rangle = 0$, $|DS(|B \uparrow\rangle, |B \uparrow\rangle)\rangle = 0$.

3.2 Systèmes de plus de deux électrons en interaction

L'interaction électron-électron est non-nulle donc les états propres de \hat{H} ne sont plus de simples déterminants de Slater. Cependant, les DS forment une base de l'espace de Hilbert des N fermions identiques.

\Rightarrow Les états propres de \hat{H} peuvent être décrits comme des combinaisons linéaires d'un nombre infini de DS (méthode dite de l'*interaction de configuration*).

4. Systèmes à N électrons dans les approximations de champ moyen

4.1 Approximations de champ moyen

Concept de **champ moyen** : physique statistique, physique du solide, physique nucléaire, ...

Il permet d'expliquer :

- le tableau périodique des éléments
- l'utilisation des orbitales moléculaires pour décrire la liaison chimique
- la structure de bande des solides

Idée : on remplace l'hamiltonien exact du système de N électrons en interaction par un hamiltonien *effectif* d'un système de N électrons *indépendants*.

Dans l'hamiltonien exact (2), l'énergie potentielle associée au potentiel ressenti par l'électron i s'écrit :

$$\hat{V}_{ext}(\hat{\mathbf{r}}_i) + \hat{V}_{e^-}^i(\hat{\mathbf{r}}_i, \hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N)$$

où $\hat{V}_{ext}(\hat{\mathbf{r}}_i)$ est l'énergie potentielle associée à l'interaction électrostatique entre l'électron i et les noyaux (terme à 1 corps) :

$$\hat{V}_{ext}(\hat{\mathbf{r}}_i) = \hat{V}_{noyau}(\hat{\mathbf{r}}_i) = \sum_{I=1}^{N_{noyau}} \frac{-Z_I e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{R}}_I|}$$

et où $\hat{V}_{e^-}^i(\hat{\mathbf{r}}_i, \hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N)$ est l'énergie potentielle associée à l'interaction électrostatique entre l'électron i et les autres électrons (terme à N corps) :

$$\hat{V}_{e^-}^i(\hat{\mathbf{r}}_i, \hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|}$$

N. B. : c'est ce dernier terme qui pose problème.

⇒ Dans l'hamiltonien de champ moyen, on remplace l'énergie potentielle exacte (fonction de $\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \dots, \hat{\mathbf{r}}_N$) par un potentiel effectif monoélectronique $\hat{V}^{eff}(\hat{\mathbf{r}}_i)$ identique pour chaque électron i .

On a ainsi un hamiltonien monoélectronique qui s'écrit : $\hat{H}_{1p}^{eff} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V}^{eff}(\hat{\mathbf{r}})$

On a donc ré-écrit l'hamiltonien du système de N électrons interagissant sous la forme :

$$\hat{H}^{eff} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_{1p}^{eff(i)}$$

Les vecteurs propres de \hat{H}^{eff} sont des déterminants de Slater⁶.

Remarque : $\hat{V}^{eff}(\hat{\mathbf{r}})$ doit être choisi de telle façon que les propriétés des états propres de \hat{H}^{eff} soient \sim les mêmes que celles des états propres de l'hamiltonien exact \hat{H} .

Mise en oeuvre et auto-cohérence :

Les méthodes de champ moyen (aussi dites de champ auto-cohérent) reviennent à remplacer l'interaction de chaque électron avec le reste de l'atome par l'interaction avec un champ moyen créé par le noyau et l'ensemble des autres électrons⁷.

Mais on ne connaît pas au départ ce champ moyen : on y arrive indirectement par application de la méthode variationnelle à une fonction d'onde de départ. Cette fonction d'onde est le plus souvent choisie comme un simple produit tensoriel (ou mieux, comme un déterminant antisymétrique) d'orbitales hydrogénoïdes des électrons indépendants⁸.

Avec ces orbitales de départ, on calcule les énergies potentielles moyennes et on en tire comme solutions de nouvelles orbitales. On procède par itérations successives jusqu'à *convergence*.

⁶ou de simples produits tensoriels de fonctions d'ondes à 1 particule si l'on ne tient pas compte de la corrélation d'échange.

⁷Dans le cas de Hartree et Hartree-Fock, c'est l'interaction coulombienne électron-électron seule qui est remplacée.

⁸ou d'orbitales plus compliquées contenant des coefficients susceptibles d'être variés.

4.2 Exemples d'hamiltoniens de champ moyen

a) Hamiltonien de Hartree

L'hamiltonien de Hartree pour le système de N électrons s'écrit : $\hat{H}^{Hartree} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_{1p}^{Hartree(i)}$ avec

$$\hat{H}_{1p}^{Hartree} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V}_{noyau}(\hat{\mathbf{r}}) + \hat{V}^{Hartree}(\hat{\mathbf{r}})$$

Soit l'ensemble de vecteurs propres de $\hat{H}_{1p}^{Hartree}$ dans l'espace de Hilbert à 1 particule : $\{|\Psi_i^{eff}\rangle\}_{i=1,N}$

$$\text{On a } \boxed{\hat{H}_{1p}^{Hartree}|\Psi_i^{eff}\rangle = \epsilon_i^{eff}|\Psi_i^{eff}\rangle}$$

N. B. : ce sont des états monoélectroniques orthonormés

Soit $n(\mathbf{r})$ la densité électronique en \mathbf{r} : $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \left\| \langle \mathbf{r} | \Psi_i^{eff} \rangle \right\|^2$

On peut alors définir un potentiel électrostatique moyen pour l'électron situé en \mathbf{r} dû aux autres électrons : $\hat{U}(\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{-e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}')$

L'opérateur associé à l'énergie potentielle de Hartree s'écrit alors :

$$\boxed{\hat{V}^{Hartree}(\mathbf{r}) = -e \hat{U}(\mathbf{r}) = e^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}} \quad (5)$$

$\Rightarrow \hat{H}_{1p}^{Hartree}$ est un hamiltonien monoélectronique **auto-cohérent** : il dépend de sa propre solution.

L'ensemble des solutions à résoudre est :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_{1p}^{Hartree} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V}_{noyau}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{[n]}^{Hartree}(\mathbf{r}) \quad (6a) \\ \hat{V}_{[n]}^{Hartree}(\mathbf{r}) = e^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (6b) \\ \hat{H}_{1p}^{Hartree}|\Psi_i^{eff}\rangle = \epsilon_i^{eff}|\Psi_i^{eff}\rangle \quad (6c) \\ \text{avec } \langle \Psi_i^{eff} | \Psi_j^{eff} \rangle = \delta_{ij} \quad (6d) \\ n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \left\| \langle \mathbf{r} | \Psi_i^{eff} \rangle \right\|^2 \quad (6e) \end{array} \right.$$

Auto-cohérence : fonctions d'ondes d'essai $\rightarrow n(\mathbf{r})$ d'essai (6e) \rightarrow potentiel d'essai (6b) \rightarrow on résout (6c) : on obtient des nouvelles fonctions d'ondes. On recommence jusqu'à ce que les orbitales calculées soient identiques d'une itération à une autre.

N. B. : $\hat{V}_{[n]}^{Hartree}(\mathbf{r})$ dépend de $n(\mathbf{r})$ qui est une fonction.

$\hat{V}_{[n]}^{Hartree}(\mathbf{r})$ est une *fonctionnelle* de la densité électronique.

En pratique, on cherche le minimum de $E = \langle \psi | \hat{H}^{Hartree} | \psi \rangle$ en utilisant la méthode variationnelle avec la contrainte $\langle \psi | \psi \rangle = 1$.

N. B. : $|\psi\rangle = |\Psi_1^{eff}\rangle \cdot |\Psi_2^{eff}\rangle \dots |\Psi_N^{eff}\rangle$

$E(\Psi_1^{eff}, \Psi_2^{eff}, \dots, \Psi_N^{eff})$ est une *fonctionnelle* des Ψ_i^{eff}

On obtient un système d'équations ($i = 1, 2, \dots, N$) dites de Hartree :

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{noyau}}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j=1}^N \int d^3r' \frac{|\Psi_j^{\text{eff}}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} \Psi_i^{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{\text{eff}} \Psi_i^{\text{eff}}(\mathbf{r})$$

desquelles on déduit les énergies ϵ_i^{eff} :

$$\int d^3r \Psi_i^{\text{eff}*}(\mathbf{r}) \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{noyau}}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j=1}^N \int d^3r' \frac{|\Psi_j^{\text{eff}}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right\} \Psi_i^{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{\text{eff}}$$

Ces expressions font intervenir des intégrales dites de coeur :

$$E_i = \int d^3r \Psi_i^{\text{eff}*}(\mathbf{r}) \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{noyau}}(\mathbf{r}) \right\} \Psi_i^{\text{eff}}(\mathbf{r})$$

et des intégrales dites de Coulomb :

$$J_{ij} = e^2 \int \int d^3r d^3r' \frac{|\Psi_i^{\text{eff}}(\mathbf{r})|^2 |\Psi_j^{\text{eff}}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

Approximation du champ central

L'opérateur associé à l'énergie potentielle de Hartree $V^{\text{Hartree}}(\mathbf{r})$ (énergie d'interaction *moyenne* de l'électron i avec l'ensemble des autres électrons) n'est pas à symétrie sphérique.

Cependant, on peut faire l'approximation supplémentaire dite du **champ central** : on remplace $V^{\text{Hartree}}(\mathbf{r})$ par sa moyenne sur les angles θ et ϕ , $\langle V^{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) \rangle_{\theta, \phi}$.

⇒ Les orbitales de Hartree auront une partie radiale multipliée par une partie angulaire $Y(\theta, \phi)$ (cette dernière étant identique à la partie angulaire des orbitales hydrogénoïdes).

Ce résultat est important car il implique que l'on peut continuer à répartir en s, p, d, \dots les orbitales de Hartree.

b) Hamiltonien de Hartree-Fock (HF)

Problèmes de la méthode de Hartree : ne tient compte ni de l'**échange** (car elle ignore les spins) ni de la **corrélacion** entre électrons. Par ailleurs, dans l'expression (6b), l'électron interagit avec lui-même (terme d'*auto-interaction*) !

V. Fock introduit les spins dans les spin-orbitales et tient compte de l'**échange** (indiscernabilité des électrons + principe d'exclusion) : la fonction d'onde du système $|\psi\rangle$ est maintenant représentée par un (seul) déterminant de Slater.

Le principe d'auto-cohérence reste le même : on aboutit à des équations similaires à celles de Hartree avec des termes d'**échanges** supplémentaires. Ainsi, l'énergie potentielle due à l'interaction électron-électron devient :

$$V_{ee}^{\text{HF}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij})$$

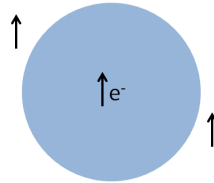
avec

$$K_{ij} = e^2 \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \int \int d^3r d^3r' \Psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \Psi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \Psi_j^{\sigma}(\mathbf{r}) \Psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}')$$

Remarque : le problème de l'*auto-interaction* a disparu (car K_{ii} compense exactement J_{ii}).

Ainsi, pour un ensemble de fermions, on obtient un abaissement de l'énergie du système électronique par rapport à un système classique Coulombien du fait de l'antisymétrie de la fonction d'onde.

Interprétation : le principe d'exclusion induit une séparation spatiale entre électrons de même spin. On parle de **trou d'échange** (ou *trou de Fermi*).



→ L'énergie d'échange résulte de l'interaction de chaque électron avec son trou d'échange positif.

Au-delà de Hartree-Fock : effets de corrélation

Dans la méthode de HF, aucune corrélation (autre que la corrélation d'échange entre électrons de même spin) n'est prise en compte (puisque chaque électron voit un champ moyen dont les fluctuations instantanées sont supprimées).

énergie de corrélation : différence entre l'énergie exacte du système de N électrons moins celle obtenue dans la méthode de HF (fonction d'onde = un seul déterminant de Slater).

Dans un calcul exact, il faudrait développer la fonction d'onde totale polyélectronique $|\psi\rangle$ sur un ensemble *complet* (infini) de déterminants de Slater⁹.

Puisque chaque DS correspond à une configuration détaillée, un tel développement en série est une superposition de configurations. C'est la méthode dite de l'*interaction de configuration*.

c) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964) :

- Les propriétés de l'état fondamental sont déterminées de façon univoque par la densité (électronique) $n(\mathbf{r})$. L'énergie du système est une fonctionnelle de la densité du système :

$$E = E[n(\mathbf{r})] \quad (7)$$

Pb à N variables ($V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$) \leftrightarrow Pb à 1 variable ($n(\mathbf{r})$).

- $E[n(\mathbf{r})] = \int d^3r \underbrace{V_{ext}(\mathbf{r})}_{\substack{\uparrow \\ \text{interaction électron-noyau} \\ (+ \text{ potentiel extérieur})}} n(\mathbf{r}) + \underbrace{F[n(\mathbf{r})]}_{\substack{\uparrow \\ \text{fonctionnelle universelle} \\ \text{à déterminer}}}$

Minimum variationnel de cette fonctionnelle \equiv état fondamental

Problème : on ne connaît pas cette fonctionnelle ...

⁹Dans cette description rigoureuse, donner des nombres quantiques ou des énergies aux électrons individuels n'a plus de sens : tout est *mélangé*.

Equations de Kohn-Sham

Kohn-Sham : équations de Schrödinger d'un système fictif de particules **non-interagissantes** qui génèrent la **même densité** que le système de particules interagissantes.

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{eff}(\mathbf{r}) \right\} \Psi_i^{eff}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i^{eff}(\mathbf{r})$$

On avait au départ 1 équation de N électrons interagissant qui est maintenant remplacée par N équations à 1 électron évoluant dans :

$$V^{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \underbrace{V_{1p}^{Hartree}(\mathbf{r})}_{e^2 \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}} + \underbrace{V^{XC}(\mathbf{r})}_{\uparrow \text{ à déterminer}}$$

D'après la DFT, il existe un terme V^{XC} (dit d'**échange-corrélation**) qui compense les erreurs introduites par le traitement de champ moyen.

Fonctionnelle de Kohn-Sham : $F[n(\mathbf{r})] = E^{cin}[n(\mathbf{r})] + E^{Hartree}[n(\mathbf{r})] + E^{XC}[n(\mathbf{r})]$ avec

$$E^{cin}[n(\mathbf{r})] = \sum_i \int d^3 r \Psi_i^{eff*}(\mathbf{r}) \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right\} \Psi_i^{eff}(\mathbf{r})$$

$$E^{Hartree}[n(\mathbf{r})] = \frac{e^2}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$$

$E^{XC}[n(\mathbf{r})]$: tout ce qui n'est pas inclut dans E^{cin} et $E^{Hartree}$

La détermination/paramétrisation de E^{XC} est un sujet très actif de recherches ... On dispose de nombreuses propositions¹⁰ plus ou moins précises obtenues à partir de modèles de gaz d'électrons.

DFT : en résumé

Principes de la DFT :

- (Hohenberg-Kohn) Toutes les propriétés de l'état fondamental dépendent d'une fonctionnelle de la densité de charge. Recherche itérative à partir d'une estimation initiale (Principe variationnel).
- (Champ moyen) Reformulation de l'équation de Schrödinger des N électrons en interaction en un système d'équations à 1 électron dans un champ effectif moyen créé par les autres électrons (et noyaux).
- (Kohn-Sham) Reformulation des équations de façon à isoler les interactions les plus complexes dans un terme dit d'*échange-corrélation* (sa forme exacte est inconnue mais de bonnes approximations existent).

Un calcul DFT en pratique :

- en entrée : les identités et les coordonnées des atomes dans une cellule unitaire (répétée dans l'espace), la fonctionnelle d'échange-corrélation, les paramètres et algorithmes pour la convergence itérative (optionnellement : méthodes pour traiter plus efficacement les électrons de coeur, ...).
- en sortie : densité de charge électronique, énergie totale, configuration magnétique, structure de bandes électroniques (et beaucoup d'autres propriétés obtenues à partir de ces ingrédients fondamentaux).

¹⁰Local Density Approximation (LDA), Gradient-Generalized approximations (GGA), ...

Précision typique de ces méthodes (hors cas *pathologiques*) :

- différences d'énergie : ~ 0.1 eV par atome
- erreurs sur les distances inter-atomique : ~ 1 %

4.3 Discussion des méthodes de champ moyen

Premier avantage : le temps de calcul (qui dépend de la dimension de l'espace de Hilbert)

On construit un espace de Hilbert pour N électrons à partir de l'espace de Hilbert des particules indépendantes. Soit N_{1p} la dimension de l'espace de Hilbert à 1 particule.

→ Dans le problème à N corps exact d'origine, il faut diagonaliser \hat{H}^{exact} dans l'espace de Hilbert des N électrons, ce qui revient à diagonaliser une matrice $(N_{1p})^N \times (N_{1p})^N$

→ Avec une approx. de champ moyen (hamiltonien monoélectronique auto-cohérent), on répète le nombre d'itérations nécessaires ($\sim 10 - 100$) la diagonalisation d'une matrice $(N_{1p}) \times (N_{1p})$

Exemple : si $N_{1p} = 100$ et $N = 10$

→ pb exact : $(100^{10}) \times (100^{10})$ (énorme !)

→ pb auto-cohérent : $(100 \times 100) \cdot (\sim 10)$ (faisable sur un simple PC)

Deuxième avantage : interprétation

Il est beaucoup plus facile de comprendre la physique/chimie avec un hamiltonien de particules indépendantes. On peut alors continuer de parler d'électrons individuels dans des états donnés (ex. : config. électronique des atomes dans le tableau périodique).

Limites des approches de champ moyen :

Systèmes fortement corrélés (exemple : supraconducteurs)

Annexe : illustration du fait que $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; s_1, \dots, s_N) \neq f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \otimes g(s_1, \dots, s_N)$ dans le cas général
 Exemple : 3 électrons (indépendants)

Le spin total est donné par $\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2 + \hat{\mathbf{s}}_3$.

Les valeurs possibles de S sont : $|s_1 - s_2 + s_3| \leq S \leq s_1 + s_2 + s_3$, soit $S = \frac{1}{2}$ ou $S = \frac{3}{2}$.

Pour chaque valeur de S , les valeurs possibles de M_S sont $-S \leq M_S \leq S$.

On désigne par $|A \rangle$, $|B \rangle$, $|C \rangle$ les parties d'espace des états que les 3 électrons peuvent occuper dans l'espace des coordonnées. Les spin-orbitales individuelles possibles sont donc les 6 kets suivants : $|A \uparrow \rangle$; $|A \downarrow \rangle$; $|B \uparrow \rangle$; $|B \downarrow \rangle$; $|C \uparrow \rangle$; $|C \downarrow \rangle$ (avec $|A \uparrow \rangle = |A \rangle \otimes |\uparrow \rangle$, etc).

On a donc 3 électrons à placer dans 6 états individuels possibles, ce qui représente $C_6^3 = 20$ états à 3 électrons possibles, soit 20 déterminants de Slater (DS) possibles ...

Certains de ces DS sont des vecteurs propres des opérateurs $\hat{\mathbf{S}}^2$ et \hat{S}_z , d'autres pas.

Il existe un seul DS¹¹ vecteur propre de $\hat{\mathbf{S}}^2$ et \hat{S}_z avec les valeurs propres $S = \frac{3}{2}$ et $M_S = \frac{3}{2}$:

$$|DS : S = \frac{3}{2}, M_S = \frac{3}{2}\rangle = |\uparrow \rangle^{(1)} |\uparrow \rangle^{(2)} |\uparrow \rangle^{(3)} \otimes \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} |A \rangle^{(1)} & |B \rangle^{(1)} & |C \rangle^{(1)} \\ |A \rangle^{(2)} & |B \rangle^{(2)} & |C \rangle^{(2)} \\ |A \rangle^{(3)} & |B \rangle^{(3)} & |C \rangle^{(3)} \end{vmatrix}$$

Pour cet état, on note que la partie d'espace et de spin sont factorisables.

Pour trouver l'état correspondant à $S = \frac{3}{2}$ et $M_S = \frac{1}{2}$, il suffit d'appliquer \hat{S}_- à gauche et $\sum_{i=1}^3 \hat{S}_-^{(i)}$ à droite:

de nouveau, on obtient des parties factorisées (puisque \hat{S}_- n'agit que sur la partie de spin).

Mais cela n'est plus vrai pour l'état $S = \frac{1}{2}$ et $M_S = \frac{1}{2}$ (qui doit être orthogonal à l'état $S = \frac{3}{2}$ et $M_S = \frac{1}{2}$). En effet, cherchons à écrire cet état.

Sa partie de spin est du type¹² $\left\{ |\uparrow \rangle^{(1)} |\downarrow \rangle^{(2)} - |\downarrow \rangle^{(1)} |\uparrow \rangle^{(2)} \right\} \otimes |\uparrow \rangle^{(3)}$.

Pour obtenir un tel état, considérons les DS suivants :

$$\begin{aligned} |DS(|A \uparrow \rangle, |B \downarrow \rangle, |C \uparrow \rangle)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} |A \uparrow \rangle^{(1)} & |B \downarrow \rangle^{(1)} & |C \uparrow \rangle^{(1)} \\ |A \uparrow \rangle^{(2)} & |B \downarrow \rangle^{(2)} & |C \uparrow \rangle^{(2)} \\ |A \uparrow \rangle^{(3)} & |B \downarrow \rangle^{(3)} & |C \uparrow \rangle^{(3)} \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|A \uparrow \rangle^{(1)} |B \downarrow \rangle^{(2)} |C \uparrow \rangle^{(3)} + |C \uparrow \rangle^{(1)} |A \uparrow \rangle^{(2)} |B \downarrow \rangle^{(3)} + |B \downarrow \rangle^{(1)} |C \uparrow \rangle^{(2)} |A \uparrow \rangle^{(3)} \\ &\quad - |A \uparrow \rangle^{(1)} |C \uparrow \rangle^{(2)} |B \downarrow \rangle^{(3)} - |B \downarrow \rangle^{(1)} |A \uparrow \rangle^{(2)} |C \uparrow \rangle^{(3)} - |C \uparrow \rangle^{(1)} |B \downarrow \rangle^{(2)} |A \uparrow \rangle^{(3)}) \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} |DS(|A \downarrow \rangle, |B \uparrow \rangle, |C \uparrow \rangle)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} |A \downarrow \rangle^{(1)} & |B \uparrow \rangle^{(1)} & |C \uparrow \rangle^{(1)} \\ |A \downarrow \rangle^{(2)} & |B \uparrow \rangle^{(2)} & |C \uparrow \rangle^{(2)} \\ |A \downarrow \rangle^{(3)} & |B \uparrow \rangle^{(3)} & |C \uparrow \rangle^{(3)} \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|A \downarrow \rangle^{(1)} |B \uparrow \rangle^{(2)} |C \uparrow \rangle^{(3)} + |C \uparrow \rangle^{(1)} |A \downarrow \rangle^{(2)} |B \uparrow \rangle^{(3)} + |B \uparrow \rangle^{(1)} |C \uparrow \rangle^{(2)} |A \downarrow \rangle^{(3)} \\ &\quad - |A \downarrow \rangle^{(1)} |C \uparrow \rangle^{(2)} |B \uparrow \rangle^{(3)} - |B \uparrow \rangle^{(1)} |A \downarrow \rangle^{(2)} |C \uparrow \rangle^{(3)} - |C \uparrow \rangle^{(1)} |B \uparrow \rangle^{(2)} |A \downarrow \rangle^{(3)}) \end{aligned}$$

En formant la combinaison linéaire :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \{ |DS(|A \uparrow \rangle, |B \downarrow \rangle, |C \uparrow \rangle)\rangle - |DS(|A \downarrow \rangle, |B \uparrow \rangle, |C \uparrow \rangle)\rangle \},$$

on obtient une somme de termes correspondant tous à un état de spin $S = \frac{1}{2}$ et $M_S = \frac{1}{2}$:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{12}} \{ (|A \uparrow \rangle^{(1)} |B \downarrow \rangle^{(2)} - |A \downarrow \rangle^{(1)} |B \uparrow \rangle^{(2)}) |C \uparrow \rangle^{(3)} + (|B \uparrow \rangle^{(1)} |A \downarrow \rangle^{(2)} - |B \downarrow \rangle^{(1)} |A \uparrow \rangle^{(2)}) |C \uparrow \rangle^{(3)} \\ &\quad + |C \uparrow \rangle^{(1)} (|A \uparrow \rangle^{(2)} |B \downarrow \rangle^{(3)} - |A \downarrow \rangle^{(2)} |B \uparrow \rangle^{(3)}) + |C \uparrow \rangle^{(1)} (|B \uparrow \rangle^{(2)} |A \downarrow \rangle^{(3)} - |B \downarrow \rangle^{(2)} |A \uparrow \rangle^{(3)}) \\ &\quad + |C \uparrow \rangle^{(2)} (|B \downarrow \rangle^{(1)} |A \uparrow \rangle^{(3)} - |B \uparrow \rangle^{(1)} |A \downarrow \rangle^{(3)}) + |C \uparrow \rangle^{(2)} (|A \downarrow \rangle^{(1)} |B \uparrow \rangle^{(3)} - |A \uparrow \rangle^{(1)} |B \downarrow \rangle^{(3)}) \} \end{aligned}$$

Il s'agit donc d'un état propre de \hat{H}_{indep} , $\hat{\mathbf{S}}^2$ et \hat{S}_z . On voit que l'on ne peut pas factoriser les parties de spin et d'espace pour cet état.

¹¹Les spins individuels étant tous dans un état $|\uparrow \rangle$, les parties d'espaces sont forcément distinctes.

¹²Vérifiez-le en déterminant ses valeurs propres vis-à-vis des opérateurs $\hat{\mathbf{S}}^2$ et \hat{S}_z .