

INTÉRÊT DU MODÈLE DE PLUVINAGE POUR DÉCRIRE L'ATOME D'HÉLIUM

C. Le Sech

Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires
Université de Paris-Sud, Bât. 351 - 91405 Orsay Cedex

M. C. Dal Cappello

Lycée de la communication
Boulevard Arago - 57070 Metz Cedex

Résumé

Le développement de la physique quantique repose sur l'équation de Schrödinger proposée en 1926, peu de temps après l'invention de la mécanique des matrices par Heisenberg. La résolution exacte de cette équation ne peut être faite qu'avec des approximations pour des systèmes atomiques au-delà de l'atome d'hydrogène. Nous proposons ici une résolution approchée basée sur un travail de Pluvinage pour le cas de l'hélium, qui est le plus simple des atomes complexes. Cette approche introduit l'intéressante notion de semi-séparabilité de l'équation de Schrödinger et prend en compte de façon satisfaisante la corrélation entre les électrons.

1) Introduction

1. Quelques rappels

La démarche mathématique de la résolution de l'équation de Schrödinger (1) pour les états liés d'un système atomique ou moléculaire est un problème aux valeurs propres. La solution de l'équation de Schrödinger (fonction d'onde) pour ce système doit être continue et finie dans tout l'espace, s'annuler à l'infini et être de carré sommable (ensemble de conditions aux limites) ; c'est à dire que l'on associe à une fonction vérifiant les conditions aux limites évoquées ci-dessus une valeur de l'énergie qui est celle du système considéré dans un état bien défini appelé état propre. La fonction d'onde contient toute l'information reliée aux observables du système (énergie, polarisabilité...) et son amplitude nous renseigne sur la probabilité de présence des particules au voisinage d'un point donné de l'espace.

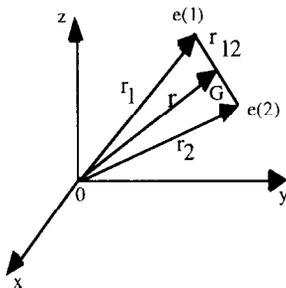
2. Fonctions d'onde pour l'atome d'hélium

De nombreux travaux théoriques ont pour objet de déterminer avec une plus ou moins grande précision la fonction d'onde de l'atome d'hélium. La construction de fonctions précises, rendant compte des mesures expérimentales comme l'énergie, la polarisabilité ... de cet atome, peut être considérée comme un test de la validité de l'équation de Schrödinger à décrire des systèmes complexes, et présente pour cela une grande importance. La résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hélium est compliquée par la présence du terme du potentiel représentant la répulsion coulombienne des deux électrons, qui rend cette équation non séparable et interdit sa résolution

exacte. Les solutions ne peuvent être exprimées comme un simple produit de fonctions dépendant uniquement des coordonnées spatiales de chacun des électrons comme variable, à la différence de l'atome d'hydrogène.

Les solutions approchées les plus simples sont obtenues dans le cadre du modèle à particules indépendantes. Dans ce modèle, les électrons évoluent dans le champ coulombien du noyau atomique, indépendamment les uns des autres. Les fonctions obtenues dans cette approximation, même améliorées par la prise en compte des autres électrons dans l'approximation du champ auto cohérent (notion d'écran électrostatique) sont assez peu précises d'une part (cf ci-dessous), et ne peuvent expliquer bon nombre de processus inélastiques comme la double photoionisation de l'atome d'hélium (deux électrons éjectés par un seul photon). *Ce mécanisme ne peut être compris qu'en prenant en compte explicitement les interactions entre les deux électrons i.e. la corrélation inter-électronique.* Pour aller au-delà du modèle à particules indépendantes et prendre en compte de façon satisfaisante la corrélation, deux approches conceptuellement très différentes existent : la première est la méthode d'interaction de configuration qui prend en compte la corrélation de façon indirecte en développant la fonction sur une base de configurations électroniques de l'atome, la seconde est la recherche de *fonctions corrélées* qui dépendent explicitement par leurs variables de la séparation entre les électrons r_{12} . Cette dernière approche est celle qui permet d'obtenir les meilleures approximations pour les fonctions d'onde ; son inconvénient habituel est la difficulté numérique et la perte de la précieuse notion de configuration atomique. Dans le présent travail nous nous proposons de montrer que ces inconvénients peuvent être en grande partie contournés, et qu'il est possible de construire assez simplement des fonctions allant au-delà du modèle à particules indépendantes et prenant en compte de façon précise la corrélation inter-électronique. L'approche que nous suivons ci-dessous a été proposée par Pluvinage en 1950 (2). L'originalité de cette théorie réside dans la propriété de semi-séparabilité de l'équation de Schrödinger dans le cas des interactions coulombiennes entre les noyaux et les électrons ainsi que la prise en compte de l'interaction inter-électronique. L'interprétation physique de ce modèle est exposée dans la partie résultats.

II) Modèle à particules indépendantes pour l'hélium



Désignons par \vec{r}_1 et \vec{r}_2 les coordonnées des électrons 1, 2 par rapport à l'origine prise sur le noyau de charge Z de l'atome, et par r_{12} la distance entre les deux électrons et \vec{r} représente les coordonnées du centre de gravité des électrons. Les laplaciens associés à l'énergie cinétique des électrons 1 et 2 sont notés : $\vec{\nabla}_1^2$ et $\vec{\nabla}_2^2$, et ψ est une fonction des variables \vec{r}_1, \vec{r}_2 .

L'équation de Schrödinger s'écrit dans l'approximation non relativiste :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\nabla_1^2 + \nabla_2^2 \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \left[-\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (1)$$

cette équation n'admet pas de solution exacte connue du fait de la présence de $1/r_{12}$, et les solutions les plus simples consistent à négliger le terme $1/r_{12}$ (approximation à particules indépendantes). Dans ce cas, la solution est un produit antisymétrisé d'orbitales hydrogénoïdes, l'état fondamental s'écrit par exemple :

$$\psi(r_1, r_2) = A e^{-Zr_1} e^{-Zr_2} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

A est une constante de normalisation et $[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$ représente la fonction de spin des électrons destinée à assurer l'antisymétrisation de la fonction d'onde totale. La valeur de l'énergie ainsi calculée est $E = -Z^2$ i.e. $E = -4$ a.u. (1 a.u. = une unité atomique = 27.2eV), qui est très éloignée de celle mesurée expérimentalement : $E_{\text{exp}} = -2.9037$ a.u.. Il est possible d'améliorer cette approximation en considérant que les valeurs de Z sont des charges nucléaires effectives Z' et Z'' (paramètres ajustables) qui seront déterminées variationnellement. Dans ce modèle les électrons s'écrantent mutuellement et ils sont soumis à des charges nucléaires effectives Z' et Z'' . La solution approchée compte tenue de l'indiscernabilité des électrons est :

$$\psi(r_1, r_2) = A [e^{-Z'r_1} e^{-Z''r_2} + e^{-Z''r_1} e^{-Z'r_2}] [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

vérifie alors l'équation de Schrödinger suivante, dans laquelle on a négligé le 3^{ème} terme entre () au lieu de $1/r_{12}$ dans le modèle à particules indépendantes :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\nabla_1^2 + \nabla_2^2 \right] \psi + \left[-\frac{Z'}{r_1} - \frac{Z''}{r_2} \right] \psi + \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{Z-Z'}{r_1} - \frac{Z-Z''}{r_2} \right) \psi = E\psi$$

La valeur de l'énergie E calculée dans cette approximation est : $E = -2.876$ a.u., est à comparer avec la valeur expérimentale $E_{\text{exp}} = -2.9037$ a.u.. L'amélioration provient de la prise en compte partielle de la répulsion coulombienne entre les électrons. Un électron "voit" le noyau avec une charge écrantée (diminuée) provenant de la distribution spatiale de charge à symétrie sphérique de l'autre électron ; cette remarque est à la base de la généralisation aux atomes polyélectroniques connue sous le nom d'*approximation du champ central autocohérent*.

Nous allons montrer qu'il est possible de construire une fonction d'onde simple allant au-delà du modèle à champ central. C'est le point de départ pour décrire des processus inélastiques impliquant deux électrons tels que la double photoionisation de l'atome d'hélium, dans laquelle les deux électrons de la cible sont éjectés à la suite de l'absorption d'un photon par l'atome d'hélium. Plus généralement, la description précise de tous les processus inélastiques impliquant simultanément deux électrons

(double excitation ...) nécessite une prise en compte soignée des interactions coulombiennes entre électrons.

III) Méthode de Pluinage

Semi-séparabilité de l'équation de Schrödinger.

Le gradient à 6 dimensions est noté : $\vec{\nabla}_6 = \vec{\nabla}_1 + \vec{\nabla}_2$ et le laplacien : $\vec{\nabla}_6^2 = \vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2$ les indices 1, 2 et 6 représentent respectivement les coordonnées des électrons 1 et 2, et les six dimensions associées. L'équation (1) devient en utilisant maintenant les unités atomiques (a.u.) $\hbar = 1$ et la masse m de l'électron : $m = 1$:

$$\left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_6^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \Psi = E\Psi \quad (1')$$

Recherchons la fonction d'onde Ψ solution de l'équation (1') comme un produit de fonctions :

$\Psi = \Phi\Omega$. En reportant dans (1') on a :

$$-\Omega \frac{\vec{\nabla}_6^2 \Phi}{2} - \Phi \frac{\vec{\nabla}_6^2 \Omega}{2} - \vec{\nabla}_6 \Phi \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega + \left(-\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \Phi \Omega = E\Phi\Omega \quad (2)$$

L'équation de Schrödinger sera dite *semi-séparable* si l'équation obtenue en négligeant le terme

$\vec{\nabla}_6 \Phi \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega$ dans (2) peut être résolue exactement :

$$-\Omega \frac{\vec{\nabla}_6^2 \Phi}{2} - \Phi \frac{\vec{\nabla}_6^2 \Omega}{2} + \left(-\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \Phi \Omega = E\Phi\Omega \quad (3)$$

En recherchant les fonctions Φ et Ω comme solutions des équations ci-dessous

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_6^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} \right) \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E_0 \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (4)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_6^2 + \frac{1}{r_{12}} \right) \Omega(\vec{r}, \vec{r}_{12}) = k^2 \Omega(\vec{r}, \vec{r}_{12}) \quad (5)$$

on obtient les solutions exactes de l'équation (3). Les fonctions Φ et Ω sont déterminées explicitement dans le paragraphe IV. E_0 et k^2 sont des constantes de séparation reliées à l'énergie propre E par la relation $E = E_0 + k^2$. Remarquons déjà ici que la fonction Ω solution de (5) prend en compte une partie de la corrélation des deux électrons due à leur interaction coulombienne.

Expression de l'énergie $E[\Phi\Omega]$ pour le produit $\Phi\Omega$.

On cherche à calculer l'énergie E associée à la fonction d'onde écrite comme un produit $\Phi\Omega$. Nous présentons maintenant un calcul permettant d'exprimer simplement l'énergie pour toute fonction d'onde écrite sous cette forme. Ce résultat est très général et sera utile dans la suite.

En multipliant par $\Phi\Omega$ les deux membres de l'équation 2 et en intégrant sur tout l'espace, on obtient une expression de l'énergie E :

$$E = \int_v \left[-\Omega^2 \Phi \frac{\vec{\nabla}_6^2 \Phi}{2} - \Phi^2 \Omega \frac{\vec{\nabla}_6^2 \Omega}{2} - \Phi \Omega \vec{\nabla}_6 \Phi \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega + \left(-\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \Phi^2 \Omega^2 \right] d\tau \quad (6)$$

Dans cette relation donnant l'énergie, l'évaluation de l'intégrale :

$$I = \int_v \Phi \Omega \vec{\nabla}_6 \Phi \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega d\tau$$

implique une intégration sur tout l'espace (six dimensions ici) et elle est délicate. Afin de simplifier ce calcul nous appliquons la transformation de Green, qui peut être comprise comme une généralisation de la méthode d'intégration par partie aux intégrales à plusieurs dimensions. Elle est souvent utile

dans les calculs d'analyse vectorielle :

$$\int_v \vec{\nabla}_6 f \cdot \vec{\nabla}_6 g d\tau = \int_{\partial v} \vec{\nabla}_6 f \cdot g \cdot \mathbf{ds} - \int_v g \vec{\nabla}_6^2 f d\tau$$

On applique la transformation ci-dessus à l'intégrale I soit :

$$I = \int_v \Phi \Omega \vec{\nabla}_6 \Phi \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega d\tau = \int_v \frac{1}{4} \vec{\nabla}_6 \Omega^2 \cdot \vec{\nabla}_6 \Phi^2 d\tau = \int_{\partial v} \frac{1}{4} \Phi^2 \vec{\nabla}_6 \Omega^2 \cdot \mathbf{ds} - \int_v \frac{1}{4} \Phi^2 \vec{\nabla}_6^2 \Omega^2 d\tau$$

Le terme de surface $\frac{1}{4} \int_{\partial v} \Phi^2 \vec{\nabla}_6 \Omega^2 \cdot \mathbf{ds}$ s'annule car on intègre sur la sphère de rayon infini et

l'intégrant tend vers zéro exponentiellement pour les états liés considérés ici ; on obtient finalement :

$$\int_v \Phi \Omega \vec{\nabla}_6 \Phi \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega d\tau = - \int_v \frac{1}{4} \Phi^2 \vec{\nabla}_6^2 \Omega^2 d\tau \quad (7)$$

En utilisant la relation : $\vec{\nabla}_6^2 \Omega^2 = 2\Omega \vec{\nabla}_6^2 \Omega + 2\vec{\nabla}_6 \Omega \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega$

et en reportant dans l'équation (6), on déduit l'expression générale de l'énergie E associée à toute fonction Ψ exprimée comme un produit de fonctions $\Psi = \Phi\Omega$. En prenant aussi en compte les équations (4) et (5) dans l'équation (6) il vient finalement :

$$E[\Phi\Omega] = E_0 + k^2 + \int_v \Phi^2 \frac{\vec{\nabla}_{\delta\Omega} \cdot \vec{\nabla}_{\delta\Omega}}{2} d\tau \quad (8)$$

Les fonctions sont normées par la relation : $\int_v \Phi^2 \Omega^2 d\tau = 1$

IV) Résultats

Détermination explicite des solutions dans l'approximation de la semi-séparabilité.

Nous recherchons les fonctions Φ et Ω , solutions des équations (4) et (5), restreintes aux seuls états de symétrie sphérique (états S) afin de ne pas alourdir les calculs. En prenant pour seules variables r_1 et r_2 l'équation (4) devient en exprimant le laplacien dans ces coordonnées :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} + \frac{\partial}{\partial r^2} \right] \Phi(r_1, r_2) + 2 \left[E_0 + \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} \right] \Phi(r_1, r_2) = 0 \quad (4')$$

et l'équation (5) s'écrit dans les variables r, r_{12} :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right] \Omega(r, r_{12}) + \left[k^2 - \frac{1}{r_{12}} \right] \Omega(r, r_{12}) = 0 \quad (5')$$

La solution $\Phi(r_1, r_2)$ de (4') n'est autre que la solution à particules indépendantes discutée plus haut i.e. :

$$\Phi(r_1, r_2) = \phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] = Ae^{(-Zr_1)}e^{(-Zr_2)}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

puisque l'équation (4') décrit deux électrons indépendants dans le champ coulombien du noyau de charge $Z = 2$. La fonction de spin des électrons est le facteur $[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$, et n'est plus à considérer par la suite.

L'équation (5') est séparable dans les coordonnées r, r_{12} , sa solution la plus simple s'écrit :

$$\Omega(r, r_{12}) = \frac{\sinh(\lambda r)}{\lambda r} u_k(r_{12}).$$

$u_k(r_{12})$ est la solution finie (régulière) à l'origine de l'équation différentielle :

$$-u'' - \frac{2}{r_{12}} u' + \frac{u}{r_{12}} = k^2 u$$

et $\sinh(\lambda r)$ est la fonction sinus hyperbolique. La fonction $u(r_{12})$ facteur de la solution de (5') décrit l'interaction coulombienne des deux électrons comme la diffusion coulombienne mutuelle de deux particules de charge -1 et de masse réduite 1/2 dans le potentiel répulsif $1/r_{12}$. Elle peut être calculée facilement par intégration numérique de l'équation différentielle.

En résumé, l'interprétation physique de la propriété mathématique de semi-séparabilité de l'équation de Schrödinger consiste à décrire le mouvement des électrons dans l'atome d'hélium comme celui de deux particules chargées évoluant dans le champ coulombien du noyau -ces particules s'ignorent l'une l'autre- (particules indépendantes) et leur interaction mutuelle (corrélation) qui provient de la répulsion coulombienne est décrite ensuite comme une diffusion mutuelle des deux électrons dans le potentiel répulsif $1/r_{12}$. Finalement, dans ce modèle, la fonction d'onde totale de l'atome d'hélium est :

$$\Psi(r_1, r_2) = A e^{-Zr_1} e^{-Zr_2} \frac{\sinh(\lambda r)}{\lambda r} u_k(r_{12})$$

En utilisant la relation générale (8), l'expression de l'énergie $E[\Psi(r_1, r_2)]$ pour la fonction ci-dessus

$$\text{est : } E[\Psi(r_1, r_2)] = E[\lambda, k] = E_0 + k^2 + \int_{\nu} A^2 e^{-2Z \cdot r_1} e^{-2Z \cdot r_2} \frac{\vec{\nabla}_6 \Omega \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega}{2} d\tau$$

en prenant pour la fonction $\Omega : \Omega(r, r_{12}) = \sinh(\lambda r)/(\lambda r) \cdot u_k(r_{12})$, le produit scalaire $(\vec{\nabla}_6 \Omega \cdot \vec{\nabla}_6 \Omega)$ s'exprime facilement sous forme analytique faisant intervenir les dérivées des fonctions $u_k(r_{12})$ et $\sinh(\lambda r)/(\lambda r)$. Z est ici la charge vraie du noyau ($Z = 2$), λ et k sont des paramètres qui sont déterminés variationnellement de la façon suivante. On calcule l'énergie $E[\Psi]$ qui dépend des paramètres λ et k . Les valeurs optimisées de ces paramètres vérifient les relations :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial E}{\partial k} = 0$$

La résolution de ces équations déterminent les valeurs optimisées de λ et k .

Résultats pour l'état fondamental de l'hélium

Les calculs numériques se réduisent en fait pour les états à symétrie sphérique à une intégrale triple qui peut être effectuée avec un petit ordinateur. On trouve que l'énergie de l'état fondamental de l'atome l'hélium ($Z = 2$) est : $E_{PLU} = -2.8995 a.u.$. Elle est obtenue pour les valeurs optimisées des

paramètres : $k = 0.4$, et $\lambda = 0.58$. Ce résultat est à comparer avec la valeur expérimentale $E_{\text{exp}} = -2.9037 \text{ a.u.}$. La fonction que nous avons déterminée donne un très bon accord avec la valeur de l'énergie expérimentale, compte tenu de la simplicité de cette fonction. Rappelons que la valeur de l'énergie de l'état fondamental de l'hélium dans l'approximation du champ autocohérent (énergie Hartree Fock) est : $E_{\text{HF}} = -2.8617 \text{ a.u.}$.

On peut calculer aussi le pourcentage d'énergie de corrélation E_{corr} , habituellement défini par la relation :

$$E_{\text{corr}} = \frac{E_{\text{PLU}} - E_{\text{HF}}}{E_{\text{exp}} - E_{\text{HF}}} \quad \text{soit} \quad E_{\text{corr}} = \frac{2.8995 - 2.8617}{2.9037 - 2.8617} = 0.9$$

La valeur numérique est obtenue en reportant les valeurs respectives des énergies pour les différentes approximations. Ainsi, cette fonction est capable de rendre compte de 90% de l'énergie de corrélation. Ceci est remarquable, compte tenu de la simplicité de la fonction proposée par Pluvinage.

V) Conclusions

La valeur de l'énergie de l'état fondamental de l'hélium a été déterminée avec une bonne approximation dans l'approche proposée par Pluvinage. L'aspect le plus original est la prise en compte des interactions coulombiennes entre électrons par une fonction décrivant leur interaction comme une diffusion mutuelle dans leur champ coulombien répulsif. La méthodologie exposée ici peut s'étendre sans grande difficulté à la détermination des états fondamentaux et excités des atomes héliumoides, ainsi qu'aux molécules et ions moléculaires à deux électrons. Il est possible de calculer les énergies d'ionisation des systèmes à deux électrons, qui s'avèrent être en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Les fonctions approchées ainsi obtenues ont aussi été utilisées dans des calculs rendant compte de processus inélastiques à deux électrons actifs, comme la double ionisation de l'ion hydrure et de l'atome d'hélium (3) par impact électronique. Plus généralement, la détermination de fonctions d'onde analytiques et simples ouvre la voie à une meilleure compréhension de mécanismes complexes comme la double photoionisation d'atomes à plusieurs électrons.

Références

- (1) E. Schrödinger : Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen der Physik*, **79**,361 (1926) ; **80**, 437 (1926) ; **81**, 109 (1926)
- (2) P. Pluvinage (1951), *J. Phys. Radium* **12** 789(3) P. Lamy, C. Dal Cappello, B. Joulakian and C. Le Sech (1994) *J. Phys. B.* **27** 3559
- (3) P. Lamy, C. Dal Cappello, B. Joulakian and C. Le Sech (1994) *J. Phys. B.* **27** 3559