

Probabilité de présence de l'électron dans un atome hydrogénoïde.

La probabilité de trouver un électron dans l'élément de volume élémentaire $d^3\vec{r}$:

$$d^3\vec{r} = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$$

est donnée par la relation :

$$dP = \psi(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

où $\psi(\vec{r})$ est la fonction d'onde de l'électron.

Où la relation de normalisation :

$$\int \psi(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) d^3\vec{r} = 1$$

Où :

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}) &= \psi(r, \theta, \varphi) \\ &= R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \phi(\varphi) \\ &= R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)\end{aligned}$$

et :

$$\int R \cdot R^* r^2 dr = 1$$

$$\int \Theta \Theta^* \sin\theta d\theta = 1$$

$$\int \phi \phi^* d\varphi = 1$$

Gua:

$$R(r) = -\sqrt{\left(\frac{2z}{ma_0}\right)^3 \frac{(m-l-1)!}{2m[(m+l)!]^3}} \left(\frac{2zr}{ma_0}\right)^l e^{-\frac{zr}{ma_0}} \left(\frac{2zr}{ma_0}\right)^{l+1}$$

et:

$$Y(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} (-1)^m P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad \text{si } m > 0$$

$$Y(\theta, \varphi) = Y_l^{-m} = (-1)^m Y_l^m \quad \text{si } m < 0$$

l	m	$P_l^m(\cos\theta)$
0	0	1
1	1	$\sin\theta$
1	0	$\cos\theta$
2	2	$3\sin^2\theta$
2	1	$3\cos\theta\sin\theta$
2	0	$\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$
3	3	$15\sin^3\theta$
3	2	$15\cos\theta\sin^2\theta$
3	1	$\frac{3}{2}(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta$
3	0	$\frac{1}{2}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$

"Polynôme associé de Legendre"

m	l	$L_{m+l}^{2l+1}(x)$
1	0	$-1!$
2	1	$-3!$
3	2	$-5!$
4	3	$-7!$
2	0	$2x - 4$
3	1	$24x - 96$
4	2	$720x - 5760$
3	0	$-3x^2 + 18x - 18$
4	1	$-60x^2 + 600x - 1200$
4	0	$4x^3 - 48x^2 + 144x - 96$

"Polynômes $L_{n+l}^{2l+1}(x)$

ou α pour le paramètre α :

$$\alpha = \frac{2Zr}{na_0}$$

Notation des niveaux :

Valeur du nombre quantique l	0	1	2	3	4
Lettre symbole	S	P	D	F	G

Principe de Pauli et dégénérescence d'une configuration

- n : nombre quantique principal
- l : nombre quantique définissant le moment cinétique orbital \vec{l}
- m_l : nombre quantique définissant les composantes de \vec{l} sur l'axe de quantification.
- $m_s = \pm \frac{1}{2}$ nombre quantique définissant les composantes du spin électronique

Nombre maximal d'électrons appartenant à la même couche ou sous-couche

Cas d'une sous-couche. Il existe $2(2l+1)$ états quantiques distincts correspondant aux mêmes valeurs de n et l , et nous pouvons donc avoir $2(2l+1)$ électrons sur la sous-couche de nombre quantique l :

$l=0$	électron s	nombre maximal = 2
1	p	6
2	d	10
3	f	14

Une sous-couche comportant $2(2l+1)$ électrons est dite complète

Cas d'une couche. Une couche comportant le nombre maximum d'électrons, soit $2n^2$ électrons est appelée couche complète.

La classification périodique des éléments

La configuration à l'état fondamental

Nombre d'électrons	Atome	Configuration fondamentale
$Z = 1$	H	$1s$
$Z = 2$	He	2 électrons dans l'état $1s$ configuration $1s^2$
$Z = 3$	Li	Le nombre maximal d'électrons dans la couche $1s$ étant 2, la configuration d'énergie minimale est $1s^2 2s$
$Z = 4$	Be	La sous couche $2s$ est complète et la configuration fondamentale est $1s^2 2s^2$
$Z = 5 \text{ à } 9$		Les sous couches $1s$ et $2s$ sont complètes la sous couche $2p$ se remplit progressivement
$Z = 10$	Ne	La couche $2p$ est maintenant complète et la configuration est $1s^2 2s^2 2p^6$
$Z = 11 \text{ à } 17$		Les trois couches $1s$, $2s$ et $2p$ sont complètes, les sous couches $3s$ puis $3p$ se remplissent
$Z = 18$	Ar	configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

La structure hyperfine magnétique des niveaux d'énergie

Composantes des moments cinétiques

Ou définit le moment angulaire total hyperfin \vec{F} par:

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$$

Énergie d'interaction

La correction d'énergie hyperfine est définie par:

$$\Delta E = A' \vec{I} \cdot \vec{J}$$

s'écrit:

$$\Delta E = \frac{A' \hbar^2}{2} (F(F+1) - I(I+1) - J(J+1))$$

La séparation hyperfine est l'écart entre deux niveaux hyperfins successifs:

$$\Delta = \Delta E(F+1) - \Delta E(F)$$

Le magnétisme d'un atome possédant un spin ou de l'aire

Effets Zeeman et Back-Goudsmit

La perturbation W dépendant du champ magnétique

Ou a :

$$W = \beta (\vec{L} + 2\vec{S} - g_I \vec{I}) \vec{B}$$

Pour une quantification suivant l'axe Oz on aura :

$$W = \beta (L_z + 2S_z - g_I I_z) B_z$$

β est le magnéton de Bohr.

Cas des champs faibles : Effet Zeeman

Ou applique la perturbation W aux niveaux E_F^0 dégénérés $2F+1$ fois. qui ont la val rigue de l'hamiltonien $H_0 = T_1 + T_2 + T_3$ Les corrections de l'énergie seront données par les éléments de la matrice diagonal W commutant avec F_z

$$\langle E_F^0, F, M_F | W | E_F^0, F, M_F' \rangle$$

En utilisant le théorème de Wigner Eckart on aura :

$$\begin{aligned} \langle E_F^0, F, M_F | L_z + 2S_z - g_I I_z | E_F^0, F, M_F' \rangle &= g \langle E_F^0, F, M_F | F_z | E_F^0, F, M_F' \rangle \\ &= g M_F \delta_{M_F, M_F'} \end{aligned}$$

Le but est d'évaluer g , facteur de Landé.

Ou a : $\langle E_F^0, F, M_F | L_z + 2S_z | E_F^0, F, M_F' \rangle = g_J \langle E_F^0, F, M_F | J_z | E_F^0, F, M_F' \rangle$
et on obtient :

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Ou a : $\langle E_F^0, F, M_F | J_z | E_F^0, F, M_F' \rangle = a \langle E_F^0, F, M_F | F_z | E_F^0, F, M_F' \rangle$
et on obtient :

$$a = \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)}$$

Où $a : \langle E_F^0, F, \Pi_F | I_z | E_F^0, F, \Pi'_F \rangle = b \langle E_F^0, F, \Pi_F | F_z | E_F^0, F, \Pi'_F \rangle$

et on obtient :

$$b = 1 - a = \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)}$$

Où on a donc :

$$\begin{aligned} \langle E_F^0, F, \Pi_F | L_z + 2S_z - g_I I_z | E_F^0, F, \Pi'_F \rangle \\ = (a g_I - b g_I) \langle E_F^0, F, \Pi_F | F_z | E_F^0, F, \Pi'_F \rangle \end{aligned}$$

d'où en identifiant :

$$g = g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} - g_I \frac{F(F+1) + I(I+1) - J(J+1)}{2F(F+1)}$$

La correction d'énergie au premier ordre est donc :

$$\Delta E = g M_F \beta B_z$$

Effet Zeeman dans un champ fort

On applique la perturbation W à la solution des hamiltoniens $H_0 + T_1 + T_2$. L'étude se fait dans la représentation $|E, J, \Pi, I, M_I\rangle$. La correction d'énergie est $\Delta E = (M_J g_J - M_I g_I) \beta B$

Si on applique la perturbation $T_3 = A' \vec{I} \cdot \vec{J}$ ou encore la correction d'énergie $\Delta E = (M_J g_J - M_I g_I) \beta B + A' \Pi_I \Pi_J$

Fonctions d'ondes des premiers niveaux d'énergie
pour l'atome d'hydrogène

niveau 1s	$\psi_{n=1, l=0, m=0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$
niveau 2s	$\psi_{n=2, l=0, m=0} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
niveau 2p	$\psi_{n=2, l=1, m=1} = -\frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin^2\theta e^{i\varphi}$
	$\psi_{n=2, l=1, m=0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos\theta$
	$\psi_{n=2, l=1, m=-1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin^2\theta e^{-i\varphi}$

$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\frac{\sqrt{2}}{8\pi} \sin\theta \cos\theta e^{i\varphi}$
$Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin^2\theta e^{\pm i\varphi}$	$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$	
$Y_2^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\varphi}$	
$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$	

Constantes

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

$$G = 6,672 \cdot 10^{-11} \text{ N m}^2 \text{ kg}^{-2}$$

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-2} \text{ H m}^{-1}$$

$$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$$

$$N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$m_p = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_n = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ Gauss} = 10^{-4} \text{ T}$$

$$A_m = \int_r^\infty e^{-ar} r^m dr = (-1)^m \frac{d^m}{da^m} \left(\frac{e^{-ar}}{a} \right)$$

$$B_m = \int_0^r e^{-ar} r^m dr = (-1)^m \frac{d^m}{da^m} \left(\frac{1}{a} - \frac{e^{-ar}}{a} \right) = \frac{m!}{a^{m+1}} - A_m$$

$$C_m = \int_0^\infty e^{-ar} r^m dr = \frac{m!}{a^{m+1}} = \lim_{r \rightarrow \infty} B_m = \lim_{r \rightarrow 0} A_m$$

m	A_m	B_m	C_m
0	$\frac{1}{a} e^{-ar}$	$\frac{1}{a} - A_0$	$\frac{1}{a}$
1	$\left(\frac{r}{a} + \frac{1}{a^2} \right) e^{-ar}$	$\frac{1}{a^2} - A_1$	$\frac{1}{a^2}$
2	$\left(\frac{r^2}{a} + \frac{2r}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right) e^{-ar}$	$\frac{2}{a^3} - A_2$	$\frac{2}{a^3}$
3	$\left(\frac{r^3}{a} + \frac{3r^2}{a^2} + \frac{6r}{a^3} + \frac{6}{a^4} \right) e^{-ar}$	$\frac{6}{a^4} - A_3$	$\frac{6}{a^4}$
4	$\left(\frac{r^4}{a} + \frac{4r^3}{a^2} + \frac{12r^2}{a^3} + \frac{24r}{a^4} + \frac{24}{a^5} \right) e^{-ar}$	$\frac{24}{a^5} - A_4$	$\frac{24}{a^5}$

$$m=0 \quad \int_0^\infty e^{-ar} dr = \left[-\frac{1}{a} e^{-ar} \right]_0^\infty = -\frac{1}{a} (0 - e^{-a \cdot 0}) = \frac{e^{-a \cdot 0}}{a}$$

$$m=1 \quad \int_0^\infty e^{-ar} r dr = \frac{d}{da} \left(\int_0^\infty e^{-ar} dr \right) = -\frac{d}{da} \left(\frac{e^{-ar}}{a} \right) = -\left(-\frac{1}{a^2} - \frac{r}{a} \right)$$

Soit $U(r, \theta, \varphi)$ une fonction dépendant de variables sphériques r , θ et φ . Nous avons le Laplacien :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Si $U(r, \theta, \varphi)$ ne dépend que de la variable radiale r , nous avons le Laplacien :

$$\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$$

Si :

$$U(r, \theta, \varphi) = r^m e^{-ar}$$

on a :

$$\Delta U = \left(a^2 - \frac{2(m+1)a}{r} + \frac{m(m+1)}{r^2} \right) U$$

Laplacien.

$$\Psi_{mlm}(\vec{r}) = \frac{1}{r} F(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$\Delta \Psi_{mlm}(\vec{r}) = - \left(\bar{P}_r^2 + \frac{\bar{P}^2}{r^2} \right) \Psi_{mlm}(\vec{r})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} P_r = \frac{1}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{P}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi) \end{array} \right.$$

$$\Delta \Psi_{mlm}(\vec{r}) = \frac{1}{r} \left\{ - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{d^2}{dr^2} \right\} Y_l^m(\theta, \varphi) F(r)$$

Atomes à N électrons

1) Hamiltonien du système atomique.

On suppose que la charge nucléaire Z est telle que l'on ait :

$$Z \gg N$$

où N est le nombre d'électrons.

L'hamiltonien \mathcal{H} du système atomique est de la forme.

$$\mathcal{H} = H_0 + H_1 + H_2 + H_3$$

où H_0 est l'hamiltonien libre :

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - Z \frac{e^2}{r_i} \right)$$

où H_1 est l'hamiltonien d'interaction électrostatique entre électrons :

$$H_1 = \sum_{i < j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

où H_2 est l'hamiltonien d'interaction spin-orbite :

$$H_2 = \sum_{i=1}^N A(r_i) \vec{p}_i \cdot \vec{s}_i$$

et H_3 est l'hamiltonien correspondant aux diverses corrections (relativiste, isotopique, hyperfine, ...), que l'on négligera.

Nous considérerons donc l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = H_0 + H_1 + H_2$$

Nous considérerons deux cas, suivant l'ordre de grandeur de la charge nucléaire Z

a) Cas où la charge nucléaire Z est faible. ~ 10

Mais aussi dans ce cas :

$$H_1 \gg H_2$$

L'hamiltonien d'interaction spin-orbite H_2 est considéré comme comme un terme de perturbation par rapport à l'hamiltonien $H_0 + H_1$.

On pose :

$$\mathcal{H}_I = H_0 + H_1$$

On définit l'opérateur \bar{L} :

$$\bar{L} = \sum_{i=1}^N \bar{L}_i$$

Mais aussi ainsi la relation de commutation :

$$[\mathcal{H}_I, \bar{L}] = 0$$

On définit l'opérateur \bar{S} :

$$\bar{S} = \sum_{i=1}^N \bar{S}_i$$

Mais aussi ainsi la relation de commutation :

$$[\mathcal{H}_I, \bar{S}] = 0$$

Ce constitue un ensemble d'observables qui commutent :

$$\{\mathcal{H}_I; \bar{L}^2; L_z; \bar{S}^2; S_z\}$$

Les niveaux d'énergie sont donc indépendants de L_z et de S_z .

Quand on est dans cette situation on parle de couplage L-S.

Mais aussi donc :

Z petit $\Leftrightarrow H_2$ perturbative de $\mathcal{H}_I = H_0 + H_1 \Leftrightarrow$ couplage L-S

b) Cas où la charge nucléaire Z est forte.

~ 55

Nous aurons dans ce cas:

$$H_1 \ll H_2$$

L'hamiltonienne d'interaction électrostatique entre électrons H_1 est considérée comme un terme de perturbation par rapport à l'hamiltonien $H_0 + H_2$.

On pose:

$$\mathcal{H}_0 = H_0 + H_2$$

Nous avons les relations de commutation:

$$\begin{aligned} [\mathcal{H}_0, \bar{J}_i] &= 0 \quad \forall i & \bar{J}_i &= \bar{L}_i + \bar{S}_i \\ [\mathcal{H}_0, \bar{J}] &= 0 & \bar{J} &= \bar{L} + \bar{S} = \sum_{i=1}^N \bar{J}_i \end{aligned}$$

On a un ensemble d'observables qui commutent:

$$\{\mathcal{H}_0; \bar{J}_i^2; J_{z_i}\}$$

Les niveaux d'énergie sont donc indépendants des J_{z_i} .

Quand on est dans cette situation on parle de couplage $j-j$.

Nous avons donc:

Z grand $\Leftrightarrow H_1$ perturbation de $\mathcal{H}_0 = H_0 + H_2 \Leftrightarrow$ couplage $j-j$.

2) Approximation du champ central

a) Définition.

On considère le cas où la charge nucléaire Z est petite, c'est à dire le couplage L.S. L'hamiltonien de couplage spin-orbite H_1 est un terme de perturbation par rapport à l'hamiltonien $\mathcal{H}_0 = H_0 + H_2$.

On postule que l'hamiltonien \mathcal{H}_0 peut se mettre sous la forme

$$\mathcal{H}_I = \mathcal{H}'_0 + \mathcal{H}'_I$$

avec:

$$\mathcal{H}'_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \right)$$

où $V(r_i)$ est un potentiel central:

$$V(r_i) = -Z \frac{e^2}{r_i} + \left\langle \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle$$

et avec:

$$\mathcal{H}'_I = \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \left\langle \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle$$

Le potentiel central $V(r_i)$ est une correction scalaire.

L'hamiltonien \mathcal{H}'_0 est une somme directe:

$$\mathcal{H}'_0 = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}'_{0i} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \right)$$

Le but du problème est de minimiser \mathcal{H}'_I par une méthode variationnelle, ce qui revient à minimiser le potentiel central.

b) Etats propres de \mathcal{H}'_0 .

Nous avons:

$$\mathcal{H}'_{0i} = \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + n_i$$

avec:

$$n_i = \left\langle \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle$$

Dans le cas d'une symétrie sphérique la quantité n_i peut être négligée.
 n_i mesure les écarts dans la symétrie

On considère des fonctions d'onde de la forme:

$$\Psi_{\text{onfom}}(\vec{r}_i) = R_{\text{onf}}(r_i) Y_p^m(\theta_i, \varphi_i)$$

La fonction d'onde totale doit être antisymétrique pour satisfaire au principe de Pauli.

La fonction d'onde d'un système atomique à N électrons est donnée par le déterminant de Slater de fonction d'onde de différents états possibles de chaque électrons:

$$\Psi(R_1, R_2, \dots, R_N) = \text{Det}(\mathcal{A} \pi \psi_i(\vec{R}_i)) \cdot \frac{1}{\sqrt{N!}}$$

Dans le cas d'une symétrie totale on a $\Delta_i = 0$, et l'énergie du système est:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$$

où ϵ_i est l'énergie de chacun des électrons considérés comme indépendants.

Dans le cas où le système n'est pas symétrique, l'énergie est:

$$E = \sum_{i=1}^N (\epsilon_i + \Delta_i)$$

3) Moment angulaire total, et règles de Hund

a) Cas d'une sous couche remplie

Si une sous couche est remplie il est clair que le moment angulaire total est nul et le spin également:

$$\sum m_{l_i} = 0 \quad \text{et} \quad \sum m_{s_i} = 0$$

d'où:

$$J = 0$$

b) Cas d'une sous couche non remplie

Si la sous couche n'est pas remplie, on va se donner des règles pour trouver les bons nombres quantiques. Ce sont les règles de Hund:

i) L'état d'énergie minimum correspond à la valeur de S maximum.

Si dans la sous couche non remplie on a x électrons au lieu des $2(2l+1)$ électrons possibles, alors:

- si $x \leq 2l+1$ alors $S_z \text{ max} = x \cdot \frac{\hbar}{2}$

- si $x > 2l+1$ alors $S_z \text{ max} = 2(2l+1) \frac{\hbar}{2} - x \frac{\hbar}{2}$

ii) L'état d'énergie minimum correspond à la plus grande valeur de L compatible avec la règle i) (Ce qui revient à prendre la plus grande valeur impaire).

- si $x = 2l+1$ alors $L = 0$

iii) L'hamiltonien d'interaction spin orbitale est de la forme $d \vec{L} \cdot \vec{S}$ avec pour la constante d :

- si $x < 2l+1$ alors $d > 0$ et $J = |L - S|$

- si $x > 2l+1$ alors $d < 0$ et $J = L + S$

Remarque. Dans le cas de couplage L.S on notera l'état de plus basse énergie suivant la configuration:

$$2S+1 \Bigg\downarrow J$$

4) Détermination du potentiel central: Méthode de Hartree Fock

On considère le potentiel central:

$$V(r_i) = -Z \frac{e^2}{r_i} + \left\langle \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle$$

Le but du problème est de minimiser l'énergie du système.

Nous avons:

$$\mathcal{H}_E = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - Z \frac{e^2}{r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}$$

On cherche la fonction d'onde $\Psi(\{\bar{r}_i\})$ avec laquelle on calcule l'énergie E du système:

$$E = \int \Psi^*(\{\bar{r}_i\}) \mathcal{H}_E \Psi(\{\bar{r}_i\}) d^3 \bar{r}_i$$

Pour le premier essai on utilisera la fonction d'onde:

$$\Psi(\{\bar{r}_i\}) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\bar{R}_i)$$

bien qu'on sache que ce n'est pas la bonne fonction d'onde.

(\bar{R}_i représente l'ensemble des variables: $\{r_i, \theta_i, \varphi_i, l_i, m_{l_i}, s_i, \xi_i\}$
avec $H_i \varphi_i = \xi_i \varphi_i$)

Les fonctions d'onde $\varphi_i(\bar{R}_i)$ sont orthogonales:

$$\langle \varphi_i(\bar{R}_i) | \varphi_j(\bar{R}_i) \rangle = \delta_{ij}$$

On pose:

$$H_i = \frac{p_i^2}{2m} - Z \frac{e^2}{r_i}$$

Nous avons des intégrales de la forme:

$$\int \Psi^* H_i \Psi = \int \varphi_1^* \varphi_1 \dots \int \varphi_i^* H_i \varphi_i \dots \int \varphi_N^* \varphi_N$$

dans:

$$\int \Psi^* H_i \Psi = \int \varphi_i^* H_i \varphi_i$$

Nous avons ainsi:

$$E^{(1)} = \sum_i \int \psi_i^* H_i \psi_i + \sum_{i < j} \int \psi_i^* \psi_j^* \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_i \psi_j$$

On veut minimiser $E^{(1)}$; ce qui revient à rechercher les fonctions d'onde ψ_i pour lesquelles $E^{(1)}$ est minimale.

Si on remplace ψ_i par $\psi_i + \delta\psi_i$ nous avons $\delta E^{(1)} = 0$.

Nous avons au premier ordre:

$$\delta E^{(1)} = \sum_i \int \delta\psi_i^* H_i \psi_i + \sum_{i < j} \int \delta\psi_i^* \psi_j^* \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_i \psi_j + c.c.$$

dans:

$$\delta E^{(1)} = \sum_i \int \delta\psi_i^* \left\{ H_i + \sum_{j < i} \int \psi_j^* \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_j \right\} \psi_i + c.c.$$

On dit que $\delta E^{(1)} = 0$ (Théorie des multiplicateurs de Lagrange)

On doit avoir:

$$\int \delta\psi_i^* \cdot \psi_i = 0$$

Il existe un multiplicateur de Lagrange ε_i tel que:

$$\sum_i \int \delta\psi_i^* \left\{ H_i + \sum_{j < i} \int \psi_j^* \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_j - \varepsilon_i \right\} \psi_i = 0$$

on a:

$$\left[H_i + \sum_{j < i} \int \psi_j^* \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_j \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$$

On a un système de N équations complexes.

Les fonctions d'onde ψ_i solution de l'équation minimisent l'énergie:

$$V(r_i) = \sum_{j < i} \int \psi_j^* \frac{e^2}{r_{ij}} \psi_j$$

Nous avons le système de N équations couplées:

$$[H_i + V(\bar{r}_i)] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad i=1 \text{ à } N$$

Ce système se résout par approximations successives.

On commence par prendre pour les fonctions d'onde φ_i les fonctions d'onde hydrogénoïde:

$\varphi_i^{(0)}(\bar{r}_i)$: fonctions d'onde hydrogénoïde

Nous avons ainsi les potentiels centraux $V^{(0)}(r_i)$

On résout le système:

$$[H_i + V^{(0)}(r_i)] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i$$

et on en déduit les fonctions d'onde $\varphi_i^{(1)}$.

Nous avons donc le modèle de résolution suivant.

$$\varphi_i^{(0)}(\bar{r}_i) \Rightarrow V^{(0)}(r_i) \Rightarrow (H_i + V^{(0)}(r_i)) \varphi_i^{(1)} = \varepsilon_i \varphi_i^{(1)}$$

$$\varphi_i^{(1)}(\bar{r}_i) \Rightarrow V^{(1)}(r_i) \Rightarrow (H_i + V^{(1)}(r_i)) \varphi_i^{(2)} = \varepsilon_i \varphi_i^{(2)}$$

etc ...

Il arrivera un moment où le processus converge: $\varphi_i^{(n+1)} \sim \varphi_i^{(n)}$

Remarque. Le calcul de $V(r_i)$ ne met en jeu que les parties radiales des fonctions d'onde:

$$V(r_i) = \sum_{j \neq i} \int R^2(r_j) \frac{e^2}{r_{ij}} r_j^2 dr_j$$

Pour le deuxième essai on utilisera la fonction d'aide déterminée par le déterminant de Slater:

$$\Psi(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \text{Det}(\varphi_1(\bar{R}_1), \dots, \varphi_N(\bar{R}_N))$$

Nous trouverons:

$$[H_i + V(r_i) - \varepsilon_i] \varphi_i = \left[\sum_{j < i} \left(\varphi_j^* \frac{e^2}{r_{ij}} \varphi_i \right) \right] \varphi_j$$

On aura en plus un terme croisé. C'est le potentiel d'échange.

La méthode Self consistante de Hartree Fock est la méthode la plus performante pour calculer l'énergie d'un système à N électrons.

Remarque. Si on suppose dès le départ que l'atome a une symétrie sphérique, les différents intégrales ne dépendent que des parties radiales des fonctions d'aide, d'où simplification des calculs.

Pour $N=2$ Nous aurons les deux équations couplées:

$$[H_0 + V_{22} - \varepsilon_1] \varphi_1 - V_{21} \varphi_2 = 0$$

$$[H_0 + V_{11} - \varepsilon_2] \varphi_2 - V_{12} \varphi_1 = 0$$

Manuellement:

On prend $\varphi_1^{(0)}$ et $\varphi_2^{(0)}$

On en déduit $V_{11}^{(0)}$ $V_{22}^{(0)}$ $V_{12}^{(0)}$ $V_{21}^{(0)}$

Où on a $\varphi_1^{(1)}$ et $\varphi_2^{(1)}$

On en déduit $V_{11}^{(1)}$ $V_{22}^{(1)}$ $V_{12}^{(1)}$ $V_{21}^{(1)}$

... etc.