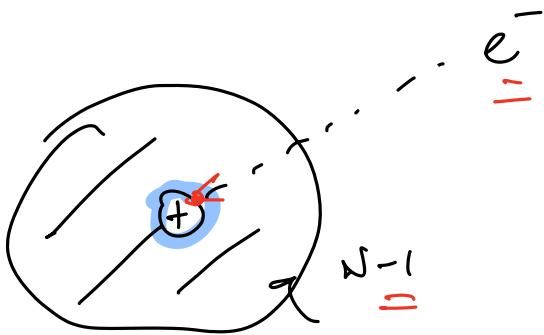


Atomes $\hat{=}$ N électrons

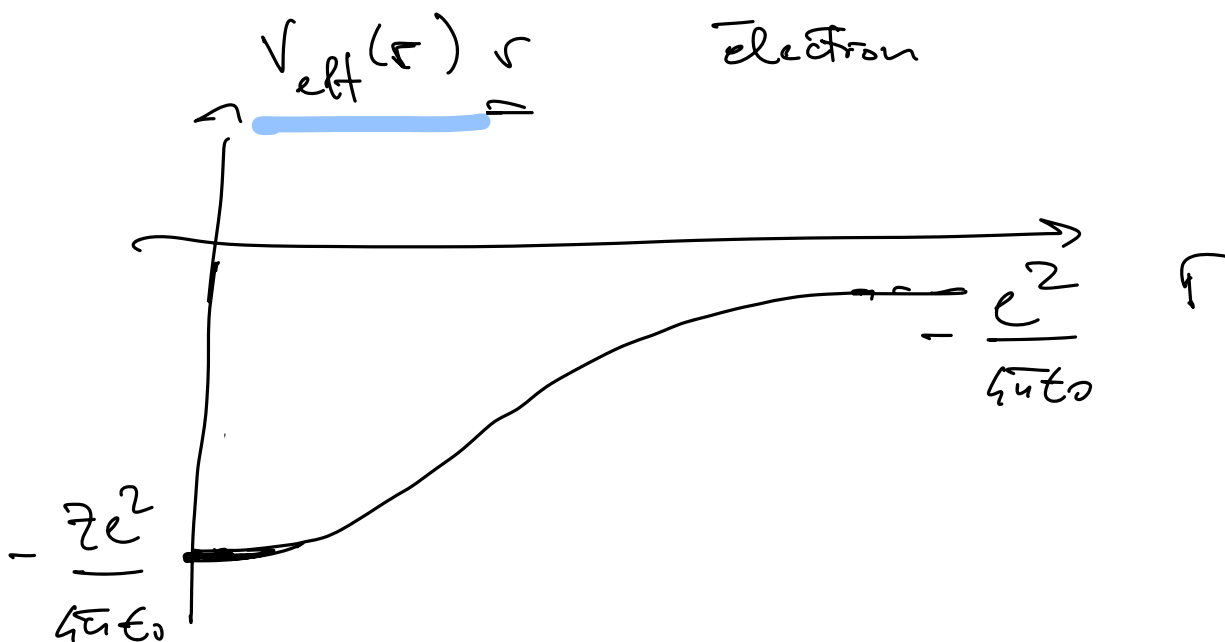
$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \underbrace{S(|\vec{r}_i|)}_{V_{\text{eff}}(|\vec{r}_i|)} \right) + \underbrace{\left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i S(|\vec{r}_i|) \right)}_{H_I}$$

central field approximation

screening



potentiel moyen créé par les autres $N-1$ électrons et ressenti par le N -ième électron



$H_I \rightarrow$ on ignore les interactions ou delà de l'écrantage

(ignore les corrélations entre électrons)

Approximation de champ central (CFA)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \psi_{nlm}(r) = E_{nl} \psi_{nlm}(r)$$

$$l \rightarrow \frac{l^2}{2}$$

$$m \rightarrow l^2$$

$$R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$n = \underbrace{(n_r)}_{\uparrow} + \underline{l + 1}$$

nombre de nœuds dans $R_{nl}(r)$

$$\begin{cases} \underline{l} = 0, \dots, n-1 \\ m = -l, \dots, l \end{cases}$$

ψ_{nlm} orbitales atomiques

$$N \rightarrow (N) = \left\{ n_i, l_i, m_i, m_{s_i} \right\} \rightarrow \sum$$

$\uparrow$
 $i = 1, \dots, N \rightarrow s_i^{\uparrow}$

$$\Psi(\underbrace{\vec{r}_1, \sigma_1}_{\uparrow}, \underbrace{\vec{r}_2, \sigma_2}_{\uparrow}, \dots, \underbrace{\vec{r}_N, \sigma_N}_{\uparrow}) \leftarrow$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\mathcal{P}} (-1)^{\mathcal{P}} \psi_{n_1 l_1 m_1}(\underline{\mathcal{P}(\vec{r}_1)}) \chi_{m_{s_1}}(\underline{\mathcal{P}(\sigma_1)}) \psi_{n_2 l_2 m_2}(\underline{\mathcal{P}(\vec{r}_2)}) \chi_{m_{s_2}}(\underline{\mathcal{P}(\sigma_2)})$$

$$\dots \psi_{n_N l_N m_N}(\underline{\mathcal{P}(\vec{r}_N)}) \chi_{m_{s_N}}(\underline{\mathcal{P}(\sigma_N)})$$

$$\left(\chi_{m_s}(\sigma) = \delta_{m_s, \sigma} = \begin{matrix} \downarrow & \downarrow \\ \pm \frac{1}{2} & \pm \frac{1}{2} \end{matrix} \right) \begin{matrix} \langle \sigma | m_s \rangle \\ \downarrow \\ \pm \frac{1}{2} \end{matrix}$$

$$\psi_{nlm}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi_{nlm} \rangle$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \chi_{m_{s_1}}(\sigma_1) & \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_2) \chi_{m_{s_1}}(\sigma_2) & \dots & \psi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_N) \chi_{m_{s_1}}(\sigma_N) \\ \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1) \chi_{m_{s_2}}(\sigma_1) & \dots & \dots & \psi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_N) \chi_{m_{s_2}}(\sigma_N) \\ \vdots & & & \\ \psi_{n_N l_N m_N}(\vec{r}_1) \chi_{m_{s_N}}(\sigma_1) & \dots & \dots & \psi_{n_N l_N m_N}(\vec{r}_N) \chi_{m_{s_N}}(\sigma_N) \end{vmatrix}$$

Determinant de Slater

$$|\Psi(\vec{r}_1, \sigma_1, \dots, \vec{r}_n, \sigma_n)|^2$$

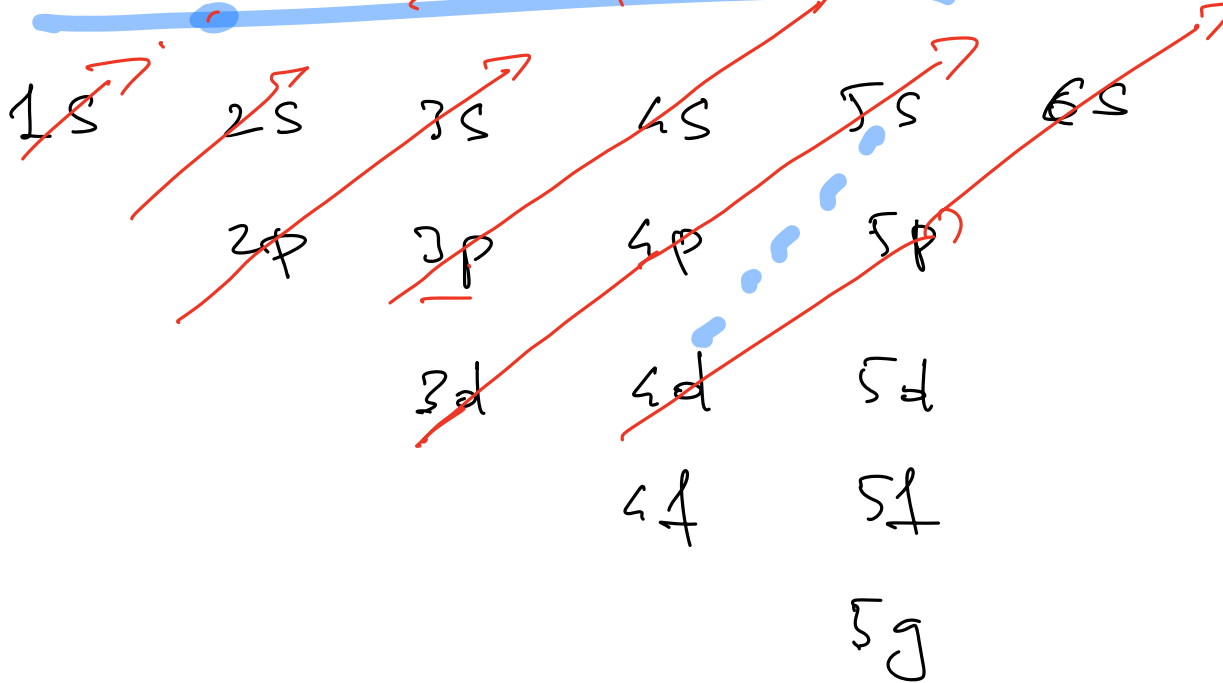
= proba de trouver un électron en $\vec{r}_1$ et spin $|\sigma_1\rangle$, un électron en $\vec{r}_2$ et spin $|\sigma_2\rangle, \dots$



E_{nl} est une fonction croissante de n et l (?)

hiérarchie des E_{nl}

régle de "Aufbau" (construction)



remplissage des orbitales : configuration électronique



Atomes alcalins ou hydrogénéoïdes

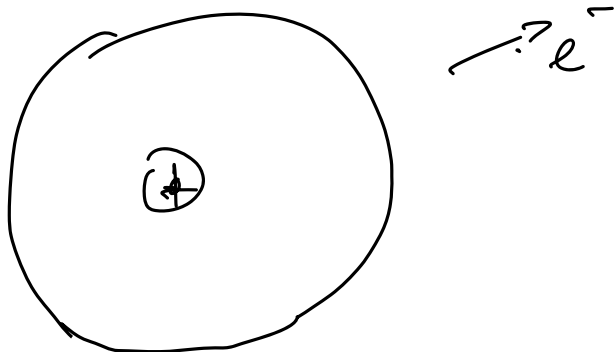
$\left| \begin{array}{c} H \\ Li \\ Na \\ K \\ Rb \\ Cs \end{array} \right|$

$\left(\begin{array}{c} He \\ Ne \\ \vdots \\ \end{array} \right)$

↓

remplissent ns avec un électron

conf. électronique $[\text{gaz rare}] \underline{ns}^{(1)}$
 $Li : [He] 2s^{(1)}$



$$V_{\text{eff}}(r) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} (Z - N + 1) \frac{1}{r}$$

$$E_{nl} = - \frac{R_y}{(n - \delta_{nl})^2}$$

↑

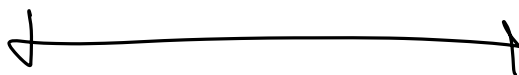
niveaux d'énergies pour l'électron le plus externe

δ_{nl} = "défaut quantique"

$$\approx \delta_l$$

mais il dépend
de l'espèce atomique

$$\delta_l \xrightarrow{l \rightarrow \infty} 0$$



Approximation de Hartree-Fock

Cadre numérique pour étudier les orbitales atomiques

Trouver le déterminant de Slater qui minimise l'énergie $\langle H \rangle$.

$$\frac{\langle \underline{\Psi} | H | \underline{\Psi} \rangle}{\langle \underline{\Psi} | \underline{\Psi} \rangle} \geq E_0 \quad \text{état fondamental de } H$$

$|\underline{\Psi}\rangle =$ déterminant de Slater $\uparrow \vec{r}_1 \quad \downarrow \vec{r}_2$

$N=2$ (He) $\rightarrow \langle \vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2 | \underline{\Psi} \rangle$

$$\underline{\Psi}(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1) \chi_a(\sigma_1) \psi_b(\vec{r}_2) \chi_b(\sigma_2) - \psi_a(\vec{r}_2) \chi_a(\sigma_2) \psi_b(\vec{r}_1) \chi_b(\sigma_1)]$$

χ_a, χ_b fixes

$$\left(\underline{\Psi}(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{r}_2, \sigma_2) = \underline{\Psi}^{(+)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi^{(+)}(\sigma_1, \sigma_2) \right)$$

$\uparrow$

$$\begin{aligned}
 & \mathcal{E}[\psi_a, \psi_s, \psi_a^*, \psi_s^*] \text{ fonctionnel} \\
 & \xrightarrow{\sum \sigma_1 \sigma_2} |\chi_a(\sigma_1)|^2 |\chi_s(\sigma_2)|^2 \\
 & = \frac{1}{2} \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \left[\psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_s^*(\vec{r}_2) \mathcal{H} \psi_a(\vec{r}_1) \psi_s(\vec{r}_2) \right. \\
 & \quad + \psi_s^*(\vec{r}_1) \psi_a^*(\vec{r}_2) \mathcal{H} \psi_s(\vec{r}_1) \psi_a(\vec{r}_2) \\
 & \quad + \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_s(\vec{r}_2) \mathcal{H} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_s(\vec{r}_1) \\
 & \quad \left. + \psi_s^*(\vec{r}_2) \psi_a(\vec{r}_1) \mathcal{H} \psi_a(\vec{r}_1) \psi_s(\vec{r}_2) \right] \\
 & \quad \times \left(\chi_a(\sigma_1) \chi_s(\sigma_2) \chi_a^*(\sigma_1) \chi_s^*(\sigma_2) \right)
 \end{aligned}$$

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$\int d^3 r |\psi_a(\vec{r})|^2 = 1$$

Minimiser

→ fonctionnel

$$\begin{aligned}
 & \tilde{\mathcal{E}}[\psi_a, \psi_a^*, \psi_s, \psi_s^*, \lambda_a, \lambda_s] \\
 & = \tilde{\mathcal{E}}[\dots] - \lambda_a \left(\int d^3 r |\psi_a|^2 - 1 \right)
 \end{aligned}$$

$$- \lambda_s \left(\int d^3r |\psi_s|^2 - 1 \right)$$

$$= \int d^3r_1 d^3r_2 F(\psi_a, \psi_a^*, \psi_s, \psi_s^*)$$

$$\mathcal{O} = \frac{\delta E}{\delta \psi_a^*(\vec{r})} = \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\partial F}{\partial \psi_a^*}(\dots)$$

$\delta(\vec{r}_a - \vec{r})$

équation pour ψ_a, ψ_s

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \int d^3r' \underbrace{|\psi_s(\vec{r})|^2}_{\text{terme de Hartree}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_a(\vec{r})$$

$$- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\psi_s^*(\vec{r}') \psi_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_a(\vec{r}) = \lambda_a \psi_a(\vec{r})$$

L'écriture de Fock

$(a \leftrightarrow b) \rightarrow$ équation pour ψ



Au delà de l'approximation de champ central
(au delà des déterminants de Slater comme
fonctions d'onde à N corps)

$$H = H_{\text{CFA}} + \boxed{H_I}$$

↑

théorie des perturbations dégénérée

$$\begin{array}{c} \vec{L}^2 \\ | \\ (\vec{L} \cdot \vec{L})^2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \vec{S}^2 \\ \searrow \\ (\vec{L} \cdot \vec{S})^2 \end{array}$$

couplage LS