

M1 Physique : UE Physique Atomique et Nucléaire Année 2025-2026

Travaux Dirigés 1 : la théorie de Hartree-Fock de l'atome polyatomique

Date : 12/01/2026

Ex. 1 Plus que le nombre atomique Z est grand, plus que l'énergie totale des électrons au coeur de l'atome augment. Pour que notre description non-relativiste de l'atome polyélectron reste cohérente, il faut que l'énergie totale d'un électron dans son états fondamental ($n = 1$) reste bien inférieur à l'énergie de masse d'un électron. Trouver le nombre atomique Z maximum tel que son électron le plus énergétique a une énergie inférieur :

- (a) 1% de l'énergie de masse.
- (b) 10% de l'énergie de masse.

Vous pouvez utiliser le résultat de la théorie de Hartree-Fock que, pour l'atome avec $Z > 2$, l'orbitale de l'électron $n = 1$ a un rayon \bar{r}_Z relié à celle de l'hydrogène \bar{r}_H par

$$\bar{r}_Z = \bar{r}_H \frac{1}{Z - 2}, \quad (1)$$

et l'attaction au noyau ressentie par un tel électron de coeur sera réduit par $-2e$ à cause de l'écrantage des tout les autres électron de cet atome. Le résultat est que l'énergie totale E (cinétique plus potentiel) d'un électron

de coeur sera environ,

$$E \simeq (Z - 2)^2 E_H = (Z - 2)^2 13,6 \text{ eV.} \quad (2)$$

(c) Calculer l'ordre de grandeur pour les effets relativistes pour uranium, $Z = 92$.

(d) Optionnelle : Calculer l'ordre de grandeur pour les effets relativistes pour, $Z = 99$. Estimate $\beta = v/c$, où v est la vitesse et c est la vitesse de la lumière dans le vide. Comment il s'appelle, cet élément ?

Ex. 2 Démontrer que l'équation de Schrödinger pour un atome de nombre atomique $Z > 1$ s'exprime :

$$\sum_{i=1}^Z -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi + \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j>i}^Z \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{(\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|)} \right) \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (3)$$

Vous pouvez ignorer les interactions entre le spin de l'électron, le moment angulaire orbitale, et le spin du noyau et autres effets relativiste qui sont de l'ordre $O(v^2/c^2)$.

Vous pouvez suivre les étapes suivantes :

- (a) Ecrire l'équation d'énergie totale de la mécanique classique, privilégiant la quantité de mouvement sur la vitesse.
- (b) Utiliser la conservation de quantité de mouvement et l'inégalité de Cauchy-Schwartz,

$$\|\vec{a} \cdot \vec{b}\| \leq \|\vec{a}\| \|\vec{b}\|, \quad (4)$$

pour justifier une inégalité :

$$\|\vec{p}_A\|^2 \leq Z \sum_{i=1}^Z \|\vec{p}_i\|^2. \quad (5)$$

Parce que la masse de noyau, $m_A \approx 2m_p Z$, démontrer que l'on peut négliger T_A devant T_i .

- (c) Parce que l'on peut négliger T_A , on peut prendre les coordonnées du noyau fixes à l'origine. Re-écrire vos équations avec ce choix d'origine. Le noyau, même s'il est une particule quantique aussi, n'entre pas directement dans l'équation de Schrödinger pour l'atome polyélectron.
- (d) Remplacer les variables classiques avec opérateurs quantiques :

$$\begin{aligned} p_x &\mapsto -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, & p_y &\mapsto -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, & p_z &\mapsto -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}, \\ E &\mapsto i\hbar \frac{\partial}{\partial t}. \end{aligned} \quad (6)$$

Ex. 3 Une complication majeure pour l'atome polyélectron par rapport au hydrogène est que l'on a les interactions entre paires d'électrons. La théorie de Hartree est surtout une stratégie pour s'occuper de cette complication par une approche itérative. Avant de présenter cette stratégie, d'abord, considérer le cas $Z = 3$ (le métal alcalin lithium) pour lequel l'éqn. (3) devient

$$\sum_{i=1}^3 -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi + \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j>i}^E \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{(\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|)} \right) \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi. \quad (7)$$

Supposez que nous sommes munis de trois fonctions d'ondes Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3

chacun une solution l'équation de sa propre équation ci-dessous :

$$\begin{aligned}
-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \Psi_1 + \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_1} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq 1}^Z \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{(\|\vec{r}_1 - \vec{r}_j\|)} \right) \Psi_1 &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_1, \\
-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 \Psi_2 + \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq 2}^Z \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{(\|\vec{r}_2 - \vec{r}_j\|)} \right) \Psi_2 &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_2, \\
-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_3^2 \Psi_3 + \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_3} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq 3}^Z \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{(\|\vec{r}_3 - \vec{r}_j\|)} \right) \Psi_3 &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_3.
\end{aligned} \tag{8}$$

Remarquez-vous le facteur de $\frac{1}{2}$ devant le potentiel d'interaction entre pair d'électron. Nous allons démontrer que la fonction $\Psi = \Psi_1 \Psi_2 \Psi_3$ est une solution de l'eqn. (7).

Vous pouvez suivre les étapes suivantes :

- (a) Ecrire l'opérateur quantique sur le membre de gauche comme

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \left(-\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^Z \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{(\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|)} \right) \tag{9}$$

pour chaque électron i . Vérifier que la somme $\sum_{i=1}^3 \hat{H}_i$ donne l'opérateur sur le gauche de l'eqn. (7).

- (b) On fait la substitution de $\Psi = \Psi_1 \Psi_2 \Psi_3$ dans l'eqn. (7). Utiliser le fait que Ψ_i sont des solutions avec valeurs propres E_i pour démontrer que $\Psi = \Psi_1 \Psi_2 \Psi_3$ une solution de l'eqn. (7).