

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

Travaux Dirigés 2 : La théorie de Hartree-Fock de l'atome polyatomique et le tableau périodique

Date : 19/01/2026

Ex. 1 Une complication majeure de l'atome polyélectronique par rapport à l'atome d'hydrogène est la présence des interactions entre paires d'électrons. La théorie de Hartree constitue essentiellement une stratégie pour traiter cette complication à l'aide d'une approche itérative.

Avant de présenter cette stratégie, considérons d'abord le cas $Z = 3$ (le métal alcalin lithium), pour lequel l'équation de Schrödinger s'écrit :

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

Supposons que nous disposions de trois fonctions d'onde Ψ_1 , Ψ_2 et Ψ_3 , chacune solution de sa propre équation de Schrödinger :

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

Remarquez le facteur $\frac{1}{2}$ devant le potentiel d'interaction entre paires d'électrons.

Nous allons démontrer que la fonction

$$\Psi = \Psi_1 \Psi_2 \Psi_3$$

est une solution de l'équation (1).

Vous pouvez suivre les étapes suivantes :

- (a) Écrire l'opérateur quantique figurant au membre de gauche sous la forme

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^3 \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \quad (3)$$

pour chaque électron i . Vérifier que la somme $\sum_{i=1}^3 \hat{H}_i$ reproduit l'opérateur figurant au membre de gauche de l'équation (1).

- (b) Substituer $\Psi = \Psi_1 \Psi_2 \Psi_3$ dans l'équation (1). En utilisant le fait que les fonctions Ψ_i sont des fonctions propres associées à des valeurs propres E_i , montrer que $\Psi = \Psi_1 \Psi_2 \Psi_3$ est bien une solution de l'équation (1).

Ex. 2 Un résultat important des solutions numériques de la théorie de Hartree-Fock est l'ordre des niveaux d'énergie des électrons dans un atome de nombre atomique Z fixé. Le tableau ci-dessous donne uniquement l'ordre des niveaux d'énergie des électrons de valence. À partir de cette information, il est possible (en tenant compte de certaines exceptions) de déterminer la configuration électronique de la plupart des éléments ; il convient toutefois d'être attentif aux exceptions d'ordre.

- (a) Les informations figurant dans les colonnes 2, 3 et 4 sont redondantes et sont fournies uniquement pour faciliter l'utilisation du tableau. Compléter les informations que j'ai supprimées.

- (b) Écrire la configuration électronique de l'état fondamental de $_{18}\text{Ar}$ et $_{19}\text{K}$ et $_{23}\text{V}$.
- (c) Écrire la configuration électronique de l'état fondamental de $_{24}\text{Cr}$ et $_{25}\text{Mn}$ et $_{29}\text{Cu}$. Attention : $_{24}\text{Cr}$ et $_{29}\text{Cu}$ sont des exceptions. Il faut consulter le tableau périodique fourni, qui indique les configurations électroniques de valence pour toutes les exceptions.
- (d) Écrire la configuration électronique de l'état fondamental de $_{41}\text{Nb}$ et $_{42}\text{Mo}$. Attention : $_{41}\text{Nb}$ est explicitement une exception et figure dans la liste des exceptions. En revanche, $_{42}\text{Mo}$ ne figure pas dans cette liste. Il faut donc réfléchir au compromis énergétique entre le remplissage des sous-couches et le gain d'énergie d'échange, en particulier à la « pénalité » énergétique associée au fait de placer deux électrons de spins opposés dans une même orbitale.

TABLE 1 – Sous-couche de valence (remplissage Aufbau), atomes neutres ; sans structure fine).

(n, ℓ)	Notation	capacité	Intervalle de Z	Énergie des électrons de valence
(1,0)	$1s$	2	$Z = 1-2$	Très liés (énergies fortement négatives).
(2,0)		2	$Z = 3-4$	Liés ; plus pénétrants que $2p$ (souvent plus stables à n fixé).
	$2p$	6	$Z = 5-10$	Moins liés que $2s$; énergie dépend fortement de Z et de l'écrantage.
(3,0)	$3s$	2		Liés ; plus pénétrants que $3p$ et $3d$.
(3,1)			$Z = 13-18$	Valence typique des éléments du bloc p (période 3).
(4,0)				Sous $3d$ en énergie (ordre Aufbau : $4s < 3d$).
(3,2)	$3d$		$Z = 21-30$	Bloc d : valence implique souvent $(n)s$ et $(n-1)d$ (énergies proches ; l'ordre énergétique dépend fortement du calcul auto-cohérent (Hartree-Fock)).
(4,1)	$4p$	6	$Z = 31-36$	Bloc p (période 4).
(5,0)	$5s$	2	$Z = 37-38$	Début période 5.
(4,2)	$4d$	10	$Z = 39-48$	Bloc d (période 5) : quasi-dégénérescence énergétique entre $ns / (n-1)d$.
(5,1)	$5p$	6	$Z = 49-54$	Bloc p (période 5).
(6,0)	$6s$	2	$Z = 55-56$	Début période 6 ; $6s$ généralement sous $4f$ et $5d$ au départ.
(4,3)	$4f$	14	$Z = 57-70$	Bloc f : valence réelle souvent $(n)s + (n-2)f$ (et parfois $(n-1)d$).
(5,2)	$5d$	10	$Z = 71-80$	Bloc d (période 6) : sous-couches proches ; nombreuses exceptions (réarrangements).
(6,1)	$6p$	6	$Z = 81-86$	Bloc p (période 6).