

## Plan du cours

---

### **Prérequis - Les outils mathématiques - Notion d'E.C.O.C.**

### **Chapitre 0 - Préambules - Moment cinétique**

1 - Moment cinétique orbital et harmoniques sphériques

2 - Moment cinétique et rotations

### **Chapitre I - Systèmes à un seul électron**

1 - Particule (sans spin) dans un potentiel central

1.1 - Invariance par rotation

1.2 - Nombres quantiques et dégénérescence essentielle

1.3 - Equation de Schrödinger radiale

2 - Structure électronique de l'atome d'hydrogène

2.1 - Hamiltonien électronique de l'atome d'hydrogène

2.2 - Equation de Schrödinger radiale en unités réduites

2.3 - Energies propres  $\varepsilon_{nl}$

2.4 - Etats propres  $f_{nlm}(r, \theta, \varphi)$

3 - Particule chargée dans un champ électromagnétique statique

3.1 - Champs et potentiels

3.2 - Cas classique

3.3 - Cas quantique

a) Particule sans spin

b) Particule avec spin

3.4 - Cas particulier d'un champ magnétique uniforme

3.5 - Invariance de jauge

3.6 - Densité de probabilité de courant

# Chapitre II - Systèmes à plusieurs électrons

## 1 - Particules identiques : postulat de symétrisation (rappel)

## 2 - Traitement exact de systèmes à $N$ électrons

### 2.1 - Hamiltonien non-relativiste d'un système de $N$ électrons

### 2.2 - Cas particulier : systèmes de deux électrons

### 2.3 - Systèmes de plus de deux électrons

## 3 - Traitement des systèmes à $N$ électrons faisant usage de déterminants de Slater

### 3.1 - Système d'électrons indépendants. Définition et propriétés des déterminants de Slater

### 3.2 - Systèmes de plus de deux électrons en interaction - interaction de configuration

## 4 - Traitement des systèmes à $N$ électrons dans les approximations de champ moyen

### 4.1 - Approximation de champ moyen

### 4.2 - Exemples d'Hamiltoniens de champ moyen

- a) Hamiltonien de Hartree
- b) Hamiltonien de Hartree-Fock
- c) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### 4.3 - Résolution numérique d'un Hamiltonien autocohérent de champ moyen

# **Chapitre III - Structure électronique des atomes**

## **1 - Composition de deux moments cinétiques (rappel)**

## **2 - Structure fine des atomes à $N$ électrons**

### **2.1 - Atomes non-relativistes**

- a) Hamiltonien non-relativiste
- b) États propres
- c) Notation spectroscopique

### **2.2 - Atomes relativistes**

- a) Hamiltonien relativiste : propriétés et états propres
- b) Traitement perturbatif du couplage spin-orbite
- c) Dégénérescence
- d) Notation spectroscopique relativiste

## **3 - Traitement approché de l'interaction électron-électron dans l'approximation de champ moyen sphérique - classification périodique des éléments**

## **4 - Comment relier l'approximation de champ moyen sphérique au traitement exact ?**

## **5 - État fondamental des atomes : les trois règles de Hund**

## Chapitre IV - Structure électronique des molécules

### 1 - Développement LCAO des états propres de l'hamiltonien électronique moléculaire

1.1 - Espace de Hilbert de dimension finie

1.2 - Principe d'un calcul LCAO

1.3 - Base d'orbitales atomiques réelles

1.4 - Matrice de recouvrement  $S$

1.5 - Éléments de matrice de l'hamiltonien moléculaire

### 2 - Calcul des éléments de matrice de $H$ dans l'approximation des liaisons fortes

2.1 - Premières approximations

2.2 - Évaluation des éléments de matrice

2.3 - Approximations supplémentaires

2.4 - Ajustement numérique des "amplitudes de saut"  $t(d)$  : modèle de Harrison

---

## Bibliographie

- **Mécanique quantique - Tomes I et II**  
Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloë (Hermann).
- **Mécanique quantique**  
Jean-Louis Basdevant, Jean Dalibard, Manuel Joffre (Ecole Polytechnique).
- **Physics of atoms and molecules**  
B. H. Brandsen, C. J. Joachain (Wiley & Sons).
- **Molecular Quantum Mechanics**  
P. Atkins, R. Friedman (Oxford University Press).