

Chapitre 2 : Structure électronique d'un atome à n_e électrons

Pascal Parneix¹

Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay
Université Paris-Sud 11, Orsay

September 17, 2018

¹pascal.parneix@u-psud.fr

Plan du cours :

- 1 L'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes
- 2 **Structure électronique d'un atome à n_e électrons**
- 3 Calcul des énergies propres pour un atome à n_e électrons
- 4 Spin-orbite pour un atome à n_e électrons
- 5 Structure électronique d'une molécule à un seul électron
- 6 Structure électronique d'une molécule à plusieurs électrons
- 7 Interaction d'un système atomique avec un champ extérieur
- 8 États stationnaires rovibrationnels d'une molécule
- 9 Interaction d'une molécule avec un champ électromagnétique

Hamiltonien du système

- Considérons maintenant le cas d'un atome polyélectronique avec n_e (≥ 2) électrons. L'hamiltonien **non relativiste** peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^{n_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i=1}^{n_e-1} \sum_{j>i}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\ &= H_0 + H_e \end{aligned} \quad (1)$$

avec,

$$H_0 = \sum_{i=1}^{n_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) \quad (2)$$

et,

$$H_e = \sum_{i=1}^{n_e-1} \sum_{j>i}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3)$$

Hamiltonien du système

- Du fait des $\frac{n_e(n_e-1)}{2}$ termes d'interaction entre les électrons, l'hamiltonien **n'est plus séparable** :

$$H \neq \sum_{i=1}^{n_e} H_i \quad (4)$$

- **Pas de solution mathématique exacte** à ce problème, même pour l'hélium ($n_e = 2$).
- Objectif : détermination des fonctions d'onde multi-électroniques $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n)$ et énergies.

Attention : système quantique de n_e fermions indiscernables

Permutation des électrons

- On considère l'opérateur d'échange P_{ij} qui permute l'électron i et j . Comme les électrons sont des fermions, la fonction doit être antisymétrique par rapport à cette opérateur :

$$P_{ij} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) \quad (5)$$

- Pour satisfaire à cette condition d'antisymétrie, la fonction d'onde peut se mettre sous la forme d'un déterminant de rang n_e , appelé déterminant de Slater :

$$\Psi(\{\vec{r}\}, \{\sigma\}) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_{\beta_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_{\beta_1}(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_{\beta_1}(\vec{r}_{n_e}, \sigma_{n_e}) \\ \varphi_{\beta_2}(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_{\beta_2}(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_{\beta_2}(\vec{r}_{n_e}, \sigma_{n_e}) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_{\beta_{n_e}}(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_{\beta_{n_e}}(\vec{r}_2, \sigma_2) & \dots & \varphi_{\beta_{n_e}}(\vec{r}_{n_e}, \sigma_{n_e}) \end{vmatrix}$$

Permutation des électrons

- Si deux lignes du déterminant sont identiques (deux électrons caractérisés par le même jeu de nombre quantiques), la fonction d'onde totale est alors identiquement nulle.
- Ainsi 2 électrons ne peuvent pas avoir le même jeu de nombres quantiques, ce qui est connu sous le nom de règle de Pauli ou **principe d'exclusion de Pauli**.

La nature fermionique des électrons aura des conséquences importantes sur la structure électronique des atomes

Modèle des électrons indépendants

- Débutons cette étude par une **approximation brutale** en négligeant totalement l'interaction entre électrons.

Structure séparable pour l'hamiltonien

- Pour cet hamiltonien d'ordre zéro, noté H_0 , la solution pour l'équation de Schrödinger indépendante du temps est triviale.
- La fonction d'onde totale du système s'exprimera comme un **produit antisymétrisé des spin-orbitales mono-électroniques hydrogénoïdes** du type :

$$\begin{aligned}\varphi(\vec{r}, \sigma) &= R_{nl}(r) \mathcal{Y}_{lm_l}(\theta, \varphi) \chi_{sm_s}(\sigma) \\ &= \phi_{nlm_l}(r, \theta, \varphi) \chi_{sm_s}(\sigma)\end{aligned}\tag{6}$$

qui peuvent s'écrire en notation de Dirac $|nlm_l m_s\rangle$ où s n'est pas indiqué car s est toujours égal à $1/2$.

Configuration électronique

- L'atome est alors décrit par une **configuration électronique** où l'on spécifie le nombre d'électrons, noté α , dans les différentes orbitales (nl).
- Une configuration générale s'écrit $(1s)^{\alpha_1}(2s)^{\alpha_2}(2p)^{\alpha_3}....$ avec $n_e = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + ...$
- L'énergie dans le **modèle des électrons indépendants**, pour un noyau de charge Ze , sera simplement donnée par :

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^{n_e} \epsilon_i \\ &= -\mathcal{R}_\mu \sum_{i=1}^{n_e} \frac{Z^2}{n_i^2} \end{aligned} \quad (7)$$

Fonction d'onde antisymétrisée

- Pour tenir compte du principe d'antisymétrie, nous avons vu que cette fonction d'onde peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater.
- Analysons les conséquences du principe d'antisymétrie sur le nombre d'électrons pouvant occuper une même orbitale nl :
 - Les valeurs des nombres quantiques l et s ($=1/2$) sont fixées.
 - La projection m_l peut prendre $2l + 1$ valeurs entières comprises entre $-l$ et $+l$ alors que $m_s = \pm 1/2$.
 - Ainsi le nombre d'occupation maximal pour une orbitale nl sera $2 \times (2l + 1) = 4l + 2$.
- Associé à la configuration $(nl)^{4l+2}$, un seul déterminant de Slater existe, c'est-à-dire un seul état quantique. On dit que cette configuration correspond à une sous-couche complète qui est une fois dégénérée.

Fonction d'onde antisymétrisée

- Comme illustration, considérons la sous-couche complète $(ns)^2$ et écrivons le déterminant de Slater associé :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{\beta_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_{\beta_1}(\vec{r}_2, \sigma_2) \\ \varphi_{\beta_2}(\vec{r}_1, \sigma_1) & \varphi_{\beta_2}(\vec{r}_2, \sigma_2) \end{vmatrix} \quad (8)$$

- Comme $l=0$, on aura une seule valeur pour la projection $m_l=0$. Les deux jeux de nombres quantiques β_1 et β_2 ne diffèrent donc que par la valeur de m_s . On obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \Psi(\{\vec{r}\}, \{\sigma\}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{n00}(\vec{r}_1) \phi_{n00}(\vec{r}_2) \begin{vmatrix} \chi_{-}(\sigma_1) & \chi_{-}(\sigma_2) \\ \chi_{+}(\sigma_1) & \chi_{+}(\sigma_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \underbrace{\phi_{ns}(\vec{r}_1) \phi_{ns}(\vec{r}_2)}_{\text{Symétrique}} \\ &\times \underbrace{[\chi_{-}(\sigma_1) \chi_{+}(\sigma_2) - \chi_{+}(\sigma_1) \chi_{-}(\sigma_2)]}_{\text{Antisymétrique}} \end{aligned} \quad (9)$$

Fonction d'onde antisymétrisée

- On en déduit :

$$\begin{aligned}\Psi(\{\vec{r}\}, \{\sigma\}) &= \frac{1}{\sqrt{2}} R_{n0}(r_1) \mathcal{Y}_{00}(\theta_1, \varphi_1) R_{n0}(r_2) \mathcal{Y}_{00}(\theta_2, \varphi_2) \\ &\times [\chi_{-}(\sigma_1)\chi_{+}(\sigma_2) - \chi_{+}(\sigma_1)\chi_{-}(\sigma_2)]\end{aligned}\quad (10)$$

- Cette **fonction d'onde bi-électronique** est un produit d'une fonction symétrique des coordonnées d'espace et d'une fonction antisymétrique des coordonnées de spin.
- En **notation compactée**, on la notera $(\beta_1, \beta_2) = (0^+, 0^-)$.
- Pour la sous-couche complète $(np)^6$, le déterminant de Slater, de rang 6, s'écrirait $(-1^+, -1^-, 0^+, 0^-, 1^+, 1^-)$.

- Comme les électrons sont considérés comme indépendants, l'ordre des orbitales est simplement lié au nombre quantique principal n .
- Pour un atome à 2 électrons, $(1s)^2$ sera la configuration électronique fondamentale (la plus basse en énergie).
- Pour les atomes possédant un plus grand nombre d'électrons, on remplira d'abord les couches de plus basse énergie, c'est-à-dire $n=1$, puis $n=2$,
- Pour l'atome de Lithium ($Z=3$), les configurations $(1s)^2 2s$ et $(1s)^2 2p$ sont, dans cette approximation simpliste, dégénérées, c'est-à-dire de même énergie.

La prise en compte de l'interaction entre e^- va modifier la situation

Règle de Madelung

- Avant de justifier la dépendance de l'énergie des orbitales n/l vis à vis du nombre quantique orbital l , nous pouvons énoncer une règle empirique, basée sur des observations expérimentales, appelée **règle de Madelung (ou règle de Klechkowski)**.
- Cette règle peut s'énoncer de la façon suivante :
 - Dans un système polyélectronique, le remplissage des sous-couches s'effectue suivant les valeurs croissantes de $n + l$.
 - Pour une même valeur de $n + l$, le remplissage s'effectue alors par valeurs croissantes de n .

Permet le remplissage des sous-couches pour des atomes polyélectroniques

Règle de Madelung

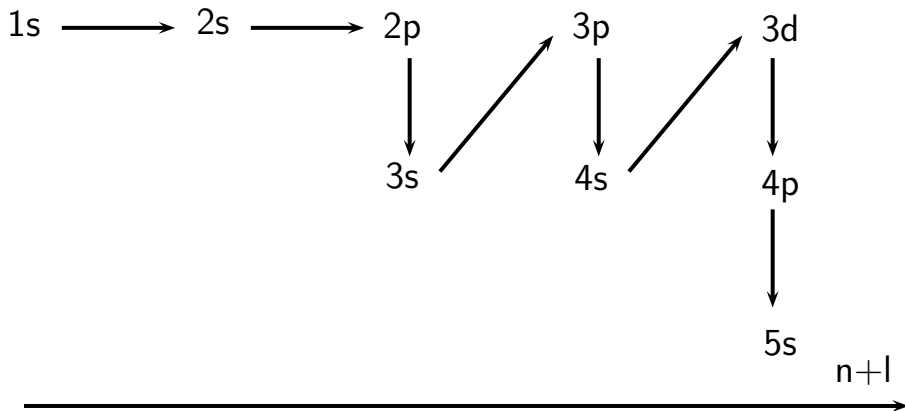


Tableau de Mendeleiev

- Quelques exemples :
 - L'atome de carbone ($Z=6$), la configuration électronique fondamentale sera $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$.
 - L'atome de calcium ($Z=20$), la configuration électronique fondamentale sera $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2$.
- La règle de remplissage des orbitales atomiques structure **le tableau de Mendeleiev**, proposé en 1869 sur la base des propriétés des éléments chimiques.
- Les colonnes de cette table ont des structures électroniques identiques et sont associés à des familles d'atomes qui auront des propriétés physico-chimiques communes.

Tableau de Mendeleïev

<

(1) Pure Appl. Chem., 78, No. 11, 2061-2069 (2006)
La masse atomique relative est donnée avec cinq chiffres significatifs. Pour les éléments qui n'ont pas de nucléides stables, la valeur entre parenthèses indique le nombre de masse de l'isotope de l'élément ayant la durée de vie la plus grande. Toutefois, pour les trois éléments (Th, Pa et U) qui ont une composition isotopique terrestre connue, une masse atomique est indiquée.

LANTHANIDES

57 138.91 La LANTHANE	58 140.12 Ce CÉRIUM	59 140.91 Pr PRASEYMIUM	60 144.24 Nd NÉODYME	61 (145) Pm PROMÉTHIUM	62 150.36 Sm SAMARIUM	63 151.96 Eu EUROPIUM	64 157.25 Gd GADOLINIUM	65 158.93 Tb TERBIUM	66 162.50 Dy DYSPROSIUM	67 164.93 Ho HOLMIUM	68 167.26 Er ERBIUM	69 168.93 Tm THULIUM	70 173.04 Yb YTTÉRIUM	71 174.97 Lu LUTÉTIUM
------------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------

ACTINIDES

89 (227) Ac ACTINIUM	90 232.04 Th THORIUM	91 231.04 Pa PROTACTINIUM	92 238.03 U URANIUM	93 (237) Np NEPTUNIUM	94 (244) Pu PLUTONIUM	95 (243) Am AMÉRICIUM	96 (247) Cm CURIUM	97 (247) Bk BERKÉLIUM	98 (251) Cf CALIFORNIUM	99 (252) Es EINSTEINIUM	100 (257) Fm FERMIUM	101 (258) Md MENDELÉVIUM	102 (259) No NOBÉLIUM	103 (262) Lr LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

Copyright © 2007 Eri Generalis

Tableau de Mendeleiev

- Regardons les configurations électroniques fondamentales des **atomes de gaz rare** He, Ne, Ar, Kr et Xe (dernière colonne du tableau périodique).
- Ces atomes sont caractérisés par des **sous-couches complètes de leur couche électronique externe**, ce qui leur confèrent une grande stabilité et une faible réactivité (gaz inerte).

At.	He	Ne	Ar	Kr
Z	2	10	18	36
Conf.	$(1s)^2$	$[He] (2s)^2(2p)^6$	$[Ne] (3s)^2(3p)^6$	$[Ar] (3d)^{10}(4s)^2(4p)^6$

Table: Configurations électroniques fondamentales pour 4 atomes de gaz rare.

Tableau périodique de Mendeleïev

- Dans sa configuration électronique fondamentale, un **atome alcalin** (lithium, sodium, potassium, ...) est composé de sous-couches complètes et d'un seul électron célibataire (**électron de valence**) sur une sous-couche ns .
- Ils correspondent à la première colonne du tableau périodique de Mendeleïev.

At.	Li	Na	K	Rb
Z	3	11	19	37
Conf.	$[He] (2s)$	$[Ne] (3s)$	$[Ar] (4s)$	$[Kr] (5s)$

Table: Configurations électroniques fondamentales pour les 4 premiers alcalins.

Coeur ionique — (ns) avec $n \geq 2$

Tableau périodique de Mendeleïev

- Dans sa configuration électronique fondamentale, un **atome alcalino-terreux** (béryllium, magnésium, calcium, ...) est composé de sous-couches complètes et d'une dernière sous-couche également complète $(ns)^2$ (n entre 2 et 7).
- Ils correspondent à la seconde colonne du tableau périodique de Mendeleïev.

At.	Be	Mg	Ca	Sr
Z	4	12	20	38
Conf.	$[He](2s)^2$	$[Ne](3s)^2$	$[Ar](4s)^2$	$[Kr](5s)^2$

Table: Configurations électroniques fondamentales pour les 4 premiers alcalino-terreux.

Tableau périodique de Mendeleiev

- Dans sa configuration électronique fondamentale, un **atome halogène** sera caractérisé par la configuration électronique $[RG](ns)^2(np)^5$. Ils correspondent à l'avant-dernière colonne du tableau périodique.

At.	F	Cl	Br
Z	9	17	35
Conf.	$[He](2s)^2(2p)^5$	$[Ne](3s)^2(3p)^5$	$[Ar](3d)^{10}(4s)^2(4p)^5$

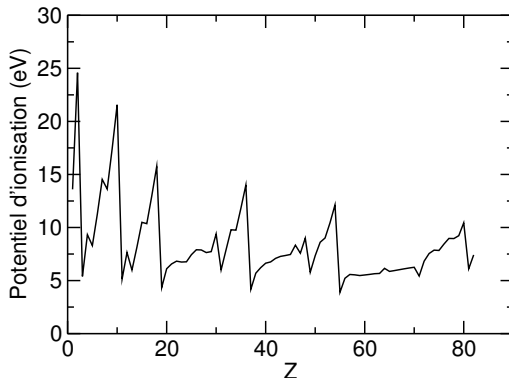
Table: Configurations électroniques fondamentales pour les 3 premiers halogènes.

Ces atomes seront très réactifs et prompts à
"capturer" un électron

Avec les alcalins, liaison ionique (ex. : $Na^+ - Cl^-$)

Potentiel d'ionisation

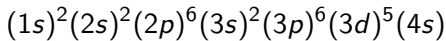
Le lien entre structure électronique et propriétés physiques apparaît clairement quand on trace la valeur du potentiel d'ionisation en fonction de Z



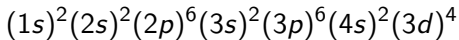
Tracé de la stabilité de l'édifice atomique

Exception à la règle de Madelung

- La règle empirique de Madelung est toujours vérifiée pour $Z \leq 18$.
- Pour les atomes plus lourds, il existe certaines anomalies liées à la proximité en énergie des orbitales $4s$ et $3d$ mais également des orbitales $5s$ et $4d$.
- Un exemple d'écart à la règle de Madelung est l'atome de chrome ($Z=24$) de configuration fondamentale



et non



- Pour certains atomes, certaines orbitales sont si proches en énergie qu'il devient difficile de caractériser la structure électronique par une configuration unique, on parle d'**interaction de configuration** car l'état fondamental est en fait une combinaison de plusieurs configurations électroniques.

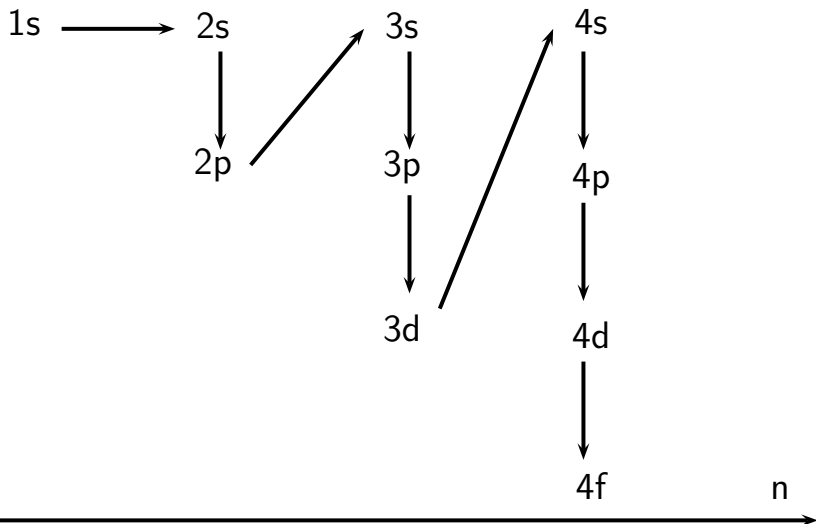
Règle quasihydrogénoïde

- Il est à noter l'existence d'une seconde règle empirique, appelée **règle quasi hydrogénoïde**, qui sera mieux adaptée pour les atomes fortement ionisés.
- En effet, dans ce cas, le système tend vers un système hydrogénoïde.

Interaction $e^- - e^- \ll$ interaction $e^- - \text{noyau}$

- L'énergie des orbitales sera alors croissante en fonction du nombre quantique principal n et, pour une même valeur de n , l'énergie sera alors croissante en fonction du nombre quantique orbital l .

Règle quasi hydrogéoïde



Électrons équivalents et non-équivalents

- Des électrons seront dits **équivalents** quand ils seront caractérisés par les mêmes valeurs des nombres quantiques n et l , c'est-à-dire quand des électrons se trouveront dans la même sous couche.
- Par exemple, la configuration $(2p)^3$ correspond à 3 électrons équivalents.
- Dans le cas contraire, les électrons seront dits **non équivalents** comme par exemple pour la configuration $(1s)(2s)$.
- Dans la configuration $(1s)^2(2s)$, on aura deux électrons équivalents et un électron non-équivalent.

Dégénérescence d'une configuration électronique

- Pour une configuration à x électrons équivalents $(nl)^x$ (avec $1 \leq x \leq 4l + 2$), on peut se poser la question du nombre d'états quantiques, noté $\mathcal{N}(x, l)$, associés à cette configuration (ou de façon équivalente du nombre de déterminants de Slater associés).
- Pour dénombrer les états quantiques, il suffit de déterminer le nombre de façons différentes d'obtenir x couples (m_l, m_s) différents parmi les $(4l + 2)$ couples possibles. Ce dénombrement nous permet d'écrire :

$$\mathcal{N}(x, l) = C_{4l+2}^x = \frac{(4l + 2)!}{(4l + 2 - x)! x!} \quad (11)$$

- De cette dernière relation, on retrouve bien qu'un seul état quantique est associé à une sous-couche complète car $\mathcal{N}(4l + 2, l) = C_{4l+2}^{4l+2} = 1$.

Configuration électronique complémentaire

- On remarque également que $\mathcal{N}(x, l) = \mathcal{N}(4l + 2 - x, l)$. Ceci indique que le nombre de déterminants de Slater sera identique pour les configurations électroniques $(nl)^x$ et $(nl)^{4l+2-x}$. On parlera de **configurations complémentaires**.
- Par exemple, pour la sous-couche (np) , les configurations np et $(np)^5$ sont caractérisées par le même nombre d'états quantiques égal à 6. Idem pour $(np)^2$ et $(np)^4$ pour lesquelles le nombre d'états est alors égal à 15.

Configuration électronique complémentaire

- Écrivons les 15 déterminants de Slater pour la configuration $(np)^2$:
 $(1^+, 1^-), (0^+, 0^-), (-1^+, -1^-)$
 $(1^+, 0^+), (1^+, 0^-), (1^-, 0^+), (1^-, 0^-)$
 $(1^+, -1^+), (1^+, -1^-), (1^-, -1^+), (1^-, -1^-)$
 $(-1^+, 0^+), (-1^+, 0^-), (-1^-, 0^+), (-1^-, 0^-).$
- Pour la configuration complémentaire $(np)^4$, on trouve également 15 déterminants de Slater qui s'écrivent :
 $(0^+, 0^-, -1^+, -1^-), (0^+, 0^-, 1^+, 1^-), (-1^+, -1^-, 1^+, 1^-)$
 $(0^+, 0^-, -1^+, 1^-), (0^+, 0^-, -1^-, 1^+), (0^+, 0^-, -1^+, 1^+),$
 $(0^+, 0^-, -1^-, 1^-)$
 $(1^+, 1^-, -1^+, 0^-), (1^+, 1^-, -1^-, 0^+), (1^+, 1^-, -1^+, 0^+),$
 $(1^+, 1^-, -1^-, 0^-)$
 $(-1^+, -1^-, 0^+, 1^-), (-1^+, -1^-, 0^-, 1^+), (-1^+, -1^-, 0^+, 1^+),$
 $(-1^+, -1^-, 0^-, 1^-)$

Parité d'une configuration électronique

- Considérons une configuration plus complexe $(n_1 l_1)^{x_1} (n_2 l_2)^{x_2} (n_3 l_3)^{x_3}$ impliquant plusieurs orbitales atomiques peuplées.
- Pour cette configuration, on a x_i électrons sur l'orbitale atomique $(n_i l_i)$ ($i = 1$ à 3 dans ce cas). La dégénérescence g associée à cette configuration sera donnée par :

$$g = C_{4l_1+2}^{x_1} \times C_{4l_2+2}^{x_2} \times C_{4l_3+2}^{x_3} \quad (12)$$

- Pour une telle configuration électronique, chacun des déterminants de Slater feront apparaître des fonctions angulaires, produit de x_1 harmoniques sphériques $\mathcal{Y}_{l_1 m_1}(\theta, \varphi)$ par x_2 harmoniques sphériques $\mathcal{Y}_{l_2 m_2}(\theta, \varphi)$ par x_3 harmoniques sphériques $\mathcal{Y}_{l_3 m_3}(\theta, \varphi)$.
- Ces fonctions angulaires, notées $f_k(\{\theta\}, \{\varphi\})$, pourront s'écrire :

$$f_k(\{\theta\}, \{\varphi\}) = \prod_{i=1}^{x_1} \mathcal{Y}_{l_1 m_i}(\theta_i, \varphi_i) \times \prod_{i=1}^{x_2} \mathcal{Y}_{l_2 m_i}(\theta_i, \varphi_i) \times \prod_{i=1}^{x_3} \mathcal{Y}_{l_3 m_i}(\theta_i, \varphi_i)$$

Parité d'une configuration électronique

- Ainsi la parité de la fonction d'onde sera indépendante des nombres quantiques m et ne dépendra que de la configuration électronique. Tous les déterminants de Slater et donc tous les états quantiques pour une configuration donnée auront la même parité.

$x_1 l_1 + x_2 l_2 + x_3 l_3$ pair \rightarrow Fonction d'onde paire

- Une sous-couche complète ($x_i = 4l_i + 2$) n'interviendra ni dans le calcul de la dégénérescence (car $C_{4l_i+2}^{4l_i+2}=1$) ni dans les propriétés de parité car $4l_i + 2$ est pair.
- Comme illustration, considérons l'atome d'azote ($Z=7$) dont la configuration fondamentale est $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$.

$$g = C_2^2 \times C_2^2 \times C_6^3 = C_6^3 = 20$$

m_1	m_2	m_3	m_{s1}	m_{s2}	m_{s3}	Déterminant de Slater
1	1	0	1/2	-1/2	1/2	$(1^+1^-0^+)$
1	1	0	1/2	-1/2	-1/2	$(1^+1^-0^-)$
1	1	-1	1/2	-1/2	1/2	$(1^+1^- - 1^+)$
1	1	-1	1/2	-1/2	-1/2	$(1^+1^- - 1^-)$
0	0	1	1/2	-1/2	1/2	$(0^+0^-1^+)$
0	0	1	1/2	-1/2	-1/2	$(0^+0^-1^-)$
0	0	-1	1/2	-1/2	+1/2	$(0^+0^- - 1^+)$
0	0	-1	1/2	-1/2	-1/2	$(0^+0^- - 1^-)$
-1	-1	0	1/2	-1/2	1/2	$(-1^+ - 1^-0^+)$
-1	-1	0	1/2	-1/2	-1/2	$(-1^+ - 1^-0^-)$
-1	-1	1	1/2	-1/2	+1/2	$(-1^+ - 1^-1^+)$
-1	-1	1	1/2	-1/2	-1/2	$(-1^+ - 1^-1^-)$
1	0	-1	1/2	1/2	1/2	$(1^+0^+ - 1^+)$
1	0	-1	-1/2	-1/2	-1/2	$(1^-0^- - 1^-)$
1	0	-1	1/2	1/2	-1/2	$(1^+0^+ - 1^-)$
1	0	-1	1/2	-1/2	1/2	$(1^+0^- - 1^+)$
1	0	-1	-1/2	1/2	1/2	$(1^-0^+ - 1^+)$
1	0	-1	-1/2	-1/2	+1/2	$(1^-0^- - 1^+)$
1	0	-1	-1/2	1/2	-1/2	$(1^-0^+ - 1^-)$
1	0	-1	1/2	-1/2	-1/2	$(1^+0^- - 1^-)$

Table: Liste des 20 déterminants de Slater pour la configuration p^3

- La parité sera égale à $(-1)^{3 \times 1} = -1$ (fonctions d'onde impaires).

Règles de commutation

- Nous allons maintenant chercher à tenir compte de l'interaction électrostatique répulsive entre électrons. Ce **problème à n_e corps** est complexe.
- Regardons tout d'abord si **les propriétés de symétrie** ne peuvent pas nous faciliter la résolution du problème.
- L'hamiltonien non relativiste ne dépend pas des opérateurs de spin.

$$[H, \vec{s}_i] = 0, \quad \forall i$$

- On définit l'opérateur de spin total \vec{S} comme :

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^n \vec{s}_i \quad (13)$$

- On en déduit que $[H, \vec{S}] = 0$ et donc $[H, \vec{S}^2] = [H, S_z] = 0$.

Règles de commutation

- On peut également définir **le moment cinétique orbital total** \vec{L} comme l'addition vectorielle des moments cinétiques orbitaux de chaque électron :

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i \quad (14)$$

- Comme le potentiel d'interaction ne dépend que des distances (électrons-noyau et électron-électron), **le système physique est invariant par rotation autour de n'importe quel axe.**

$$[H, \vec{L}] = 0$$

- On en déduit $[H, \vec{L}^2] = [H, L_z] = 0$.

Règles de commutation

- Le **moment cinétique total** du système, noté \vec{J} , est défini comme :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (15)$$

À partir des règles de commutation obtenues précédemment, il est évident que $[H, \vec{J}] = 0$ et donc $[H, \vec{J}^2] = [H, J_z] = 0$.

- Les **propriétés de commutation** nous permettent de dire que H commute avec \vec{L}^2 , L_z , \vec{S}^2 et S_z .
- Ainsi les états propres du système seront notés $|SM_SLM_L\rangle$.

Base non couplée

- Comme H commute avec les opérateurs vectoriels \vec{L} et \vec{S} , on peut affirmer que **l'énergie ne dépendra ni de M_S ni de M_L** .

- La matrice, exprimée dans la base $|SM_SLM_L\rangle$, associée à l'hamiltonien $H_0 + H_e$, sera **diagonale** par rapport à M_L , M_S , L et S , ce qui peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \langle SM_SLM_L | H_0 + H_e | S'M'_SL'M'_L \rangle &= E(\gamma, LS) \times \delta_{LL'} \times \delta_{SS'} \\ &\times \delta_{M_L M'_L} \times \delta_{M_S M'_S} \end{aligned} \quad (16)$$

avec $M_S = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S$ et $M_L = -L, -L + 1, \dots, L - 1, L$.

- La notation γ réfère à la configuration électronique dont est issu le couple (L, S) et on montrera plus tard que l'énergie propre associée à un tel état quantique dépendra de la configuration électronique.

Un état propre du système sera donc noté
 $|\gamma, SM_SLM_L\rangle$

Termes LS

- Pour une configuration électronique, la connaissance d'un couple (L, S) définira un terme LS (ou terme Russell-Sanders) qui sera donc $(2L + 1) \times (2S + 1)$ dégénéré. La notation spectroscopique pour ce terme LS sera :

$$^{2S+1}L$$

$2S + 1$ est appelée la **multiplicité de spin**. Quand $2S + 1 = 1, 2, 3, 4, \dots$ on parlera de termes singulet, doublet, triplet, quartet, ...

- En s'appuyant sur les **règles de couplage de moment cinétique**, nous pouvons établir deux règles simples :
 - Quand la conf. élec. sera composée d'un nombre **pair** (resp. **impair**) d'électrons, les valeurs de S seront **entières** (resp. **demi-entières**).
 - Les valeurs de L seront toujours entières car elles résulteront d'un couplage de moments cinétiques orbitaux l_i prenant des valeurs entières.

- La symétrie du problème ne nous renseigne pas sur la dépendance éventuelle des énergies par rapport aux valeurs de L et S . Insistons sur le fait que la configuration électronique dont est issu le terme LS doit être précisée.

$$E(\gamma, S, L)$$

- La prise en compte de la symétrie du problème met en évidence que la recherche des états propres du système atomique passe par l'énumération des termes LS pour une configuration donnée.
- Nous avons donc à résoudre un problème de couplage de moments cinétiques, contraint par le principe d'antisymétrisation de la fonction d'onde multi-électronique. Nous allons maintenant analyser différentes situations physiques pouvant apparaître pour des atomes complexes.

Termes LS pour une sous-couche complète

- Pour une sous-couche complète $n l^{4l+2}$ (ns^2 , np^6 , nd^{10} , nf^{14} , ...), le problème à résoudre est trivial et fait directement apparaître l'importance du principe d'antisymétrisation de la fonction d'onde.
- Le terme LS sera caractérisé par $S = 0$ et $L = 0$ (1S).
- Résumons la situation dans le cas d'une sous-couche complète :

m_s	1/2	-1/2	1/2	-1/2	...	1/2	-1/2	$M_S=0$
m_l	-l	-l	-l+1	-l+1	...	+l	+l	$M_L=0$

Table: Valeurs de m_l et m_s pour les $4l+2$ électrons d'une sous couche complète $n l^{4l+2}$.

Sous-couche complète \rightarrow 1S

Termes LS pour deux électrons non-équivalents

- Considérons la configuration $(nl)(n'l')$. La dégénérescence d'une telle configuration est égale à :

$$g = (4l + 2) \times (4l' + 2)$$

- Comme les électrons ne sont pas équivalents, nous pouvons appliquer simplement la règle d'addition des moments cinétiques car le principe de Pauli sera toujours respecté $[(n, l) \neq (n', l')]$.
- Ainsi $L = |l - l'|, |l - l'| + 1, \dots, l + l' - 1, l + l'$ et $S = |1/2 - 1/2|, 1/2 + 1/2$. L prend donc $l + l' + 1 - |l - l'|$ valeurs. Par contre S prend toujours que 2 valeurs, à savoir $S=0$ (Singulet) et 1 (Triplet).
- Le nombre de termes LS associé à la configuration $(nl)(n'l')$ sera donc égal à $2 \times (l + l' + 1 - |l - l'|)$.

Termes LS pour deux électrons non-équivalents

- Prenons l'exemple d'une configuration $(2p)(3d)$. La dégénérescence de cette configuration est égale à $6 \times 10 = 60$. Les termes LS associés seront 1P , 1D , 1F , 3P , 3D et 3F .
- Nous pouvons vérifier que la somme des dégénérescences associées à chacun des termes est bien égale à 60.

Termes LS	1P	1D	1F	3P	3D	3F	Somme des dégénérescences
dégénérescence	3	5	7	9	15	21	60

Table: Termes LS et dégénérescences pour la configuration électronique $(2p)(3d)$.

Termes LS pour deux électrons équivalents

- Considérons maintenant deux électrons équivalents, c'est-à-dire avec la même valeur des nombres quantiques n et l .

Dans ce cas, le principe de Pauli va devoir être considéré

- Pour s'en convaincre, nous voyons par exemple que l'état déterminantal (l^+, l^+) n'est pas acceptable pour la configuration alors qu'il est possible pour une configuration du type $(nl)(n'l)$.
- Cette contrainte supplémentaire imposera une diminution du nombre d'états quantiques. Comparons la dégénérescence des configurations $(np)^2$ et $(np)(n'p)$. Les dégénérescences sont égales à 15 et 36, respectivement.

Termes LS pour deux électrons p équivalents

- Considérons la configuration p^2 à deux électrons équivalents.
- Redonnons l'expression des 15 déterminants de Slater:
 $(1^+, 1^-), (0^+, 0^-), (-1^+, -1^-)$
 $(1^+, 0^+), (1^+, 0^-), (1^-, 0^+), (1^-, 0^-)$
 $(1^+, -1^+), (1^+, -1^-), (1^-, -1^+), (1^-, -1^-)$
 $(-1^+, 0^+), (-1^+, 0^-), (-1^-, 0^+), (-1^-, 0^-).$
- Pour chacun de ces déterminants de Slater, on a une valeur du couple (M_L, M_S) . Par exemple $(M_L, M_S) = (2, 0)$ pour $(1^+, 1^-)$.
- Reportons le nombre de déterminants de Slater pour chaque couple (M_L, M_S) .

Méthode du tableau

Termes LS pour deux électrons p équivalents

$M_S \backslash M_L$	-1	0	1
-2	0	1	0
-1	1	2	1
0	1	3	1
1	1	2	1
2	0	1	0

15 états
déterminantaux

Termes LS pour deux électrons p équivalents

- On remarque que la valeur maximale pour M_S est égale à 1. Pour cette valeur maximale de M_S , la valeur maximale de M_L est égale à 1.
- Ainsi, ce couple (M_L, M_S) provient d'un terme tel que $S = 1$ et $L = 1$, c'est-à-dire 3P . Ce terme va générer des états quantiques (M_L, M_S) tels que $-1 \leq M_L \leq +1$ et $-1 \leq M_S \leq +1$.

Termes LS pour deux électrons p équivalents

$M_S \backslash M_L$	-1	0	1
-2	0	1	0
-1	1	2	1
0	1	3	1
1	1	2	1
2	0	1	0

3P

Termes LS pour deux électrons p équivalents

Enlevons ces 9 états déterminantaux de notre tableau et nous obtenons un nouveau tableau. Nous pouvons suivre de nouveau le même raisonnement

Termes LS pour deux électrons p équivalents

$M_S \backslash M_L$	-1	0	1
-2	0	1	0
-1	0	1	0
0	0	2	0
1	0	1	0
2	0	1	0

6 états
déterminantaux

Termes LS pour deux électrons p équivalents

- On remarque que la valeur maximale pour M_S est maintenant égale à 0. Pour cette valeur maximale de M_S , la valeur maximale de M_L est égale à 2.
- Ainsi, ce couple (M_L, M_S) provient d'un terme tel que $S = 0$ et $L = 2$, c'est-à-dire 1D . Ce terme va générer des états quantiques (M_L, M_S) tels que $-2 \leq M_L \leq +2$ et $M_S = 0$.

Termes LS pour deux électrons p équivalents

$M_S \backslash M_L$	-1	0	1
-2	0	1	0
-1	0	1	0
0	0	2	0
1	0	1	0
2	0	1	0

1D

Termes LS pour deux électrons p équivalents

Enlevons ces 5 états déterminantaux de notre tableau et nous obtenons un nouveau tableau. Nous pouvons suivre de nouveau le même raisonnement.

Termes LS pour deux électrons p équivalents

$M_S \backslash M_L$	-1	0	1
-2	0	0	0
-1	0	0	0
0	0	1	0
1	0	0	0
2	0	0	0

1S

Termes LS pour deux électrons équivalents

- Ainsi, les termes LS associés à la configuration électronique à 2 électrons p équivalents sont 3P , 1D et 1S .
- En suivant la même approche, on peut montrer que la configuration $(nd)^2$ engendre les termes 3P , 3F , 1S , 1D et 1G .
- On remarque que pour les configurations à 2 électrons équivalents, la somme $L + S$ est toujours paire. Ceci est un résultat général pour une configuration à deux électrons équivalents. Cette restriction est directement liée au principe d'antisymétrie de la fonction d'onde multi-électronique.

Config. à 2 électrons équivalents $\rightarrow L+S$ pair

Termes LS pour deux électrons équivalents

- Le nombre de termes LS sera donné par le nombre de déterminants de Slater tel que $(M_L, M_S) = (0, 0)$. Ce nombre est égal à $2l + 1$ pour une configuration l^2 .
- Par exemple, pour une configuration f^2 , on aura 7 déterminants de Slater qui vérifient cette condition, à savoir $(3^+, -3^-)$, $(3^-, -3^+)$, $(2^+, -2^-)$, $(2^-, -2^+)$, $(1^+, -1^-)$, $(1^-, -1^+)$ et $(0^+, 0^-)$.
- Pour une configuration $(nl)^2$, $(S_{\max}, L_{\max}) = (1, 2l - 1)$. Ainsi, pour la configuration f^2 , on aura $(S_{\max}, L_{\max}) = (1, 5)$ qui correspond au terme 3H .
- L'application de la règle $L + S$ pair pour la configuration f^2 donne $^1S, ^1D, ^1G, ^1I, ^3P, ^3F$ et 3H

Termes LS pour deux électrons équivalents

Les termes LS sont identiques pour la configuration $(nl)^2$ et sa configuration complémentaire

- La règle $L + S$ pair peut donc être appliquée pour la configuration $(nl)^{4l}$.
- Les mêmes termes LS seront donc obtenus pour :
 - p^2 et p^4
 - d^2 et d^8
 - f^2 et f^{12}

Termes LS pour plus de deux électrons équivalents

- Écrivons la configuration électronique (\mathcal{C}) sous la forme $(\mathcal{C}_1)(\mathcal{C}_2)$.
- Si (\mathcal{C}_1) est une configuration impliquant uniquement des sous-couches complètes, les termes LS issus de (\mathcal{C}) seront ceux issus de (\mathcal{C}_2) .
 - Comme exemple, prenons la configuration électronique fondamentale du carbone, $(\mathcal{C}) = (1s)^2(2s)^2(2p)^2 \equiv (\mathcal{C}_1)(\mathcal{C}_2)$ avec $(\mathcal{C}_1) = (1s)^2(2s)^2$ et $(\mathcal{C}_2) = (2p)^2$.
 - Ainsi les termes LS de (\mathcal{C}) seront ceux issus de $(2p)^2$, à savoir 1S , 1D et 3P .
- Pour cet atome de carbone, une configuration électronique excitée sera $(1s)^2(2s)^2(2p)(3s)$. Les termes LS associés seront donc issus de la configuration à deux électrons non équivalents $(2p)(3s)$ pour laquelle les termes LS sont 1P et 3P .

Termes LS pour plus de deux électrons équivalents

- Pour certains atomes, des configurations à 3, 4 ... électrons équivalents apparaissent (par exemple, l'atome d'azote de conf. fondamentale $(1s)^2(2s)^2(2p)^3$).

On parle d'une configuration p^3

- Contrairement au cas d'une configuration à deux électrons équivalents (termes LS donnés par la règle $L + S$ pair), **il n'y a pas de règle équivalente pour des configurations impliquant plus de deux électrons équivalents.**
- La méthode du tableau doit être utilisée. Pour la configuration p^3 nous avons reporté la liste des 20 états associés à cette configuration. En appliquant la méthode du tableau, nous trouvons les termes 4S , 2P et 2D .

Termes LS pour plus de deux électrons équivalents

- Pour une configuration à 3 électrons équivalents, le nombre de termes LS est donné par le nombre de déterminants de Slater tel que $(M_L, M_S) = (0, 1/2)$. Pour p^3 , on aura les 3 déterminants $(-1^-, 1^+, 0^+)$, $(-1^+, 1^-, 0^+)$ et $(-1^+, 1^+, 0^-)$.

Et pour une configuration à n électrons équivalents ?

- Pour une configuration $(nl)^3$, notons également que :

$$(S_{\max}, L_{\max}) = (3/2, 3l - 3)$$

- Pour la configuration p^3 : $(S_{\max}, L_{\max}) = (3/2, 0)$ qui correspond au terme 4S .
- Pour la configuration d^3 : $(S_{\max}, L_{\max}) = (3/2, 3)$ qui correspond au terme 4F .

Termes LS pour des configuration à plus de deux électrons

Pour certaine configurations, le même terme LS peut apparaître plusieurs fois

Exemple de la configuration excitée spd :

- Couplons tout d'abord les électrons s et p . Nous trouvons 1P et 3P que nous devons alors coupler avec l'électron d . On trouve 2P , 2D , 2F , 2P , 2D , 2F , 4P , 4D et 4F .
- Ainsi les termes 2P , 2D et 2F apparaissent chacun deux fois.
- Attention : les énergies de deux mêmes termes LS ne seront pas égales.

Termes LS pour certaines familles d'atomes

Pour les familles d'atomes suivantes, on peut déterminer le terme LS associé à leur **configuration électronique fondamentale** :

- **G**az rare : 1S
- **A**lcalin : 2S
- **A**lcalino-terreux : 1S
- **H**alogène : 2P

Parité d'un terme LS

Tous les termes issus d'une même configuration auront la même parité, uniquement gouvernée par la configuration électronique

Exemple :

- L'atome de carbone, dans sa configuration électronique fondamentale, est $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$.
- Cette configuration est paire.
- Les termes LS associés sont 1S , 1D et 3P et seront tous les trois pairs. On les note généralement $^1S^+$, $^1D^+$ et $^3P^+$.

Règle empirique de Hund

- Propriétés de symétrie de l'hamiltonien \rightarrow nouvelle structure électronique quand H_e est pris en compte.
- Il s'ensuit **une levée de dégénérescence partielle**. Pour une configuration donnée, différents termes apparaissent qui auront des énergies différentes.
- Par contre, **aucune information énergétique ne peut être déduites des propriétés de symétrie**.
 - Dans la détermination des termes LS , les nombres quantiques principaux n ne jouent aucun rôle.
 - Comme ces nombres quantiques principaux influent directement sur la densité de probabilité radiale de chaque électron, on s'attend à ce que l'énergie des termes LS en dépende.

Les conf. $(1s)^2$ et $(2s)^2$ donnent chacune le terme 1S

Règle empirique de Hund

- Basé sur des **observations expérimentales**, Hund a proposé deux règles empiriques qui permettent de déduire la stabilité relative des différents termes.
- Ces **règles empiriques dites de Hund** sont les suivantes :
 - ❶ Pour une configuration électronique donnée, le terme de spin le plus élevé correspond à l'énergie la plus basse.
 - ❷ Pour une configuration électronique donnée et pour la valeur maximale du spin, le terme de moment cinétique orbital le plus élevé correspond à l'énergie la plus basse.

Exemples :

- Pour une configuration électronique $(np)^2$, le terme LS d'énergie minimale sera le terme 3P .
- Pour une configuration électronique $(nd)^3$, deux termes avec la valeur maximale de spin $S = 3/2$ existent, à savoir les termes 4F et 4P . Le terme d'énergie minimale sera donc 4F .

Merci pour votre attention !