

# Chapitre III : Structure électronique des atomes

## 1 Composition de deux moments cinétiques : rappels

Soient  $\mathbf{J}_1$  et  $\mathbf{J}_2$  deux moments cinétiques agissant dans des espaces différents et dont on connaît les vecteurs propres respectifs  $|j_i, m_{j_i}\rangle$ . Il existe deux possibilités de construire un E.C.O.C. et donc une base commune à ces opérateurs.

Première possibilité : on considère l'E.C.O.C. formé par  $\{\hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{\mathbf{J}}_2^2, \hat{J}_{1z}, \hat{J}_{2z}\}$

- les bons nombres quantiques associés sont  $j_1, j_2, m_{j_1}, m_{j_2}$
- la base de vecteurs propres de cet ensemble est  $\{|j_1, j_2, m_{j_1}, m_{j_2}\rangle\}$ , avec  $|j_1, j_2, m_{j_1}, m_{j_2}\rangle = |j_1, m_{j_1}\rangle \otimes |j_2, m_{j_2}\rangle$ .
- dans cette base, on a :
 
$$\hat{\mathbf{J}}_1^2 |j_1, j_2, m_{j_1}, m_{j_2}\rangle = \hbar^2 j_1(j_1 + 1) |j_1, j_2, m_{j_1}, m_{j_2}\rangle$$

$$\hat{\mathbf{J}}_2^2 |j_1, j_2, m_{j_1}, m_{j_2}\rangle = \hbar^2 j_2(j_2 + 1) |j_1, j_2, m_{j_1}, m_{j_2}\rangle$$

$$\hat{J}_{1z} |j_1, j_2, m_{j_1}, m_{j_2}\rangle = m_{j_1} \hbar |j_1, j_2, m_{j_1}, m_{j_2}\rangle$$

$$\hat{J}_{2z} |j_1, j_2, m_{j_1}, m_{j_2}\rangle = m_{j_2} \hbar |j_1, j_2, m_{j_1}, m_{j_2}\rangle$$
- pour chaque couple  $(j_1, j_2)$ , on a  $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$  états propres.

Cette base est adaptée lorsque les degrés de liberté associés aux moments cinétiques individuels sont *découplés*.

Deuxième possibilité : on considère l'E.C.O.C. formé par  $\{\hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z, \hat{\mathbf{J}}_1^2, \hat{\mathbf{J}}_2^2\}$  où l'on a introduit le moment cinétique total :

$$\boxed{\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{J}}_1 + \hat{\mathbf{J}}_2}$$

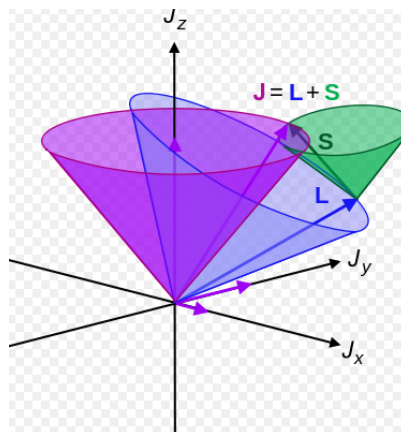
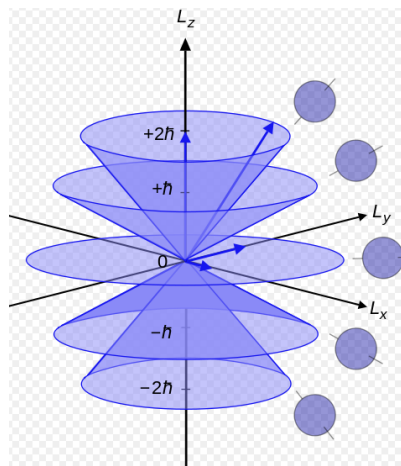
- les bons nombres quantiques associés à cet ensemble sont  $J, M_J, j_1, j_2$
- la base de vecteurs propres de cet ensemble peut s'écrire  $\{|J, M_J, j_1, j_2\rangle\}$
- dans cette base, on a :
 
$$\hat{\mathbf{J}}^2 |J, M_J, j_1, j_2\rangle = \hbar^2 J(J + 1) |J, M_J, j_1, j_2\rangle$$

$$\hat{J}_z |J, M_J, j_1, j_2\rangle = m_J \hbar |J, M_J, j_1, j_2\rangle$$
- les valeurs possibles de  $J$  sont :  $|j_1 - j_2| \leq J \leq |j_1 + j_2|$
- pour chaque valeur possible de  $J$ , il existe  $M_J$  états avec  $-J \leq M_J \leq J$   
Remarque :  $M_J = m_{j_1} + m_{j_2}$

Cette base *couplée* est adaptée à l'étude du moment cinétique total  $\hat{\mathbf{J}}$ , issu du couplage de  $\hat{\mathbf{J}}_1$  et  $\hat{\mathbf{J}}_2$ .

Exemples :

- Couplage des spins de deux électrons :  $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$   
 $\Rightarrow S = 0$  (singulet) et  $S = 1$  (triplet,  $-1 \leq M_S \leq 1$ )
- Couplage de moments cinétiques d'orbitales  $l_1 = 1$  et  $l_2 = 2$   
 $L = 1$  ( $-1 \leq M_L \leq 1$ )  
 $L = 2$  ( $-2 \leq M_L \leq 2$ )  
 $L = 3$  ( $-3 \leq M_L \leq 3$ )
- Couplage spin-orbite pour un électron  $p$  ( $s = \frac{1}{2}$ ,  $l = 1$ )  
 $\Rightarrow J = \frac{1}{2}$  (2 états :  $M_J = \pm \frac{1}{2}$ ) et  $J = \frac{3}{2}$  (4 états :  $-\frac{3}{2} \leq M_J \leq \frac{3}{2}$ )

Interprétation semi-classique :**Références**

- [1] Jean-Louis Basdevant, Jean Dalibard, Manuel Joffre, *Mécanique quantique*, (Ecole polytechnique, 2011), chapitre 13, p. 271-294.
- [2] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, Frank Laloë, *Mécanique quantique, Tome II*, (Hermann, 1995), chapitre X, p. 988-1082.
- [3] Wikipedia : angular momentum coupling.

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

### 2.1 Atomes non-relativistes

Vitesses des électrons faibles devant celle de la lumière  $\rightarrow$  atomes de numéro atomique  $Z$  faible.

Pour l'atome d'hydrogène,  $\frac{v}{c}$  est de l'ordre de  $\frac{e^2}{\hbar c} = \alpha \sim \frac{1}{137} \ll 1$ .

#### 2.1.1 Hamiltonien non-relativiste (rappel) :

$$\hat{H}_{\text{non-rel}} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_{1p}^{(i)} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} \quad (1)$$

$$\text{avec } \hat{H}_{1p}^{(i)} = \left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} - Z \frac{e^2}{r_i} \right]$$

#### 2.1.2 E.C.O.C. :

Moment cinétique orbital total :  $\hat{\mathbf{L}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{l}}_i$  avec  $\hat{\mathbf{l}}_i = \hat{\mathbf{r}}_i \wedge \hat{\mathbf{p}}_i$

Moment cinétique intrinsèque (de spin) total :  $\hat{\mathbf{S}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{s}}_i$

Relations de commutation :

$$\begin{aligned} [\hat{H}_{\text{non-rel}}, \hat{\mathbf{L}}] = 0 &\Rightarrow [\hat{H}_{\text{non-rel}}, \hat{\mathbf{L}}^2] = [\hat{H}_{\text{non-rel}}, \hat{L}_z] = 0 \\ [\hat{H}_{\text{non-rel}}, \hat{\mathbf{S}}] = 0 &\Rightarrow [\hat{H}_{\text{non-rel}}, \hat{\mathbf{S}}^2] = [\hat{H}_{\text{non-rel}}, \hat{S}_z] = 0 \\ [\hat{P}_{ij}, \hat{H}_{\text{non-rel}}] = [\hat{P}_{ij}, \hat{\mathbf{L}}] = [\hat{P}_{ij}, \hat{\mathbf{S}}] = 0 \end{aligned}$$

$\Rightarrow$  L'ensemble  $\{\hat{H}_{\text{non-rel}}, \hat{P}_{ij}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{S}_z\}$  forme un E.C.O.C.

On peut représenter les états propres fermioniques de cet E.C.O.C. par les nombres quantiques  $L, M_L, S, M_S$  auxquels on adjoint  $E_{\text{non-rel}} : |E_{\text{non-rel}}, L, M_L, S, M_S\rangle$

$$\left. \begin{aligned} [\hat{H}_{\text{non-rel}}, \hat{L}_{\pm}] = 0 \\ [\hat{H}_{\text{non-rel}}, \hat{S}_{\pm}] = 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \text{les valeurs propres } E_{\text{non-rel}} \text{ ne dépendent ni de } M_L, \text{ ni de } M_S.$$

$\Rightarrow$  Pour un couple donné de valeurs  $(L, S)$ , on a  $(2L+1)(2S+1)$  états dégénérés.

#### 2.1.3 Notation spectroscopique : multiplets

Les  $(2L+1)(2S+1)$  états dégénérés sont notés :  $\boxed{^{2S+1}[L]}$

valeur de $L$	$\rightarrow$	notation
0	$\rightarrow$	$S$
1	$\rightarrow$	$P$
2	$\rightarrow$	$D$
3	$\rightarrow$	$F$

exemples :  $L = 1, S = \frac{1}{2} \Rightarrow {}^2[P]$   
 $L = 2, S = \frac{3}{2} \Rightarrow {}^4[D]$

## 2.2 Atomes relativistes

Corrections relativistes : atomes dont le numéro atomique  $Z$  est élevé.

Il faudrait en principe résoudre l'équation de Dirac (insoluble pour  $N \geq 2$ ).

On peut le faire :

- de façon exacte pour les ions hydrogéoïdes
- dans l'approximation de champ central pour  $N \geq 2$

En ne retenant que les termes les plus importants, responsables de la **structure fine**, on obtient :

$$\hat{H}_{\text{rel}} = \underbrace{m_e c^2 \mathbb{1}}_{\text{énergie de masse}} + \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + V(\hat{\mathbf{r}})}_{\hat{H}_{\text{non-rel}}} - \underbrace{\frac{\hat{\mathbf{p}}^4}{8m_e^3 c^2}}_{\hat{H}_{\text{mv}}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \Delta V(\hat{\mathbf{r}})}_{\hat{H}_{\text{Darwin}}} + \underbrace{\frac{1}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}}_{\hat{H}_{\text{LS}}}$$

Interprétation de ces différents termes :

Ordre de grandeur :  $\langle \hat{H}_{\text{mv}} \rangle \sim \langle \hat{H}_{\text{Darwin}} \rangle \sim \langle \hat{H}_{\text{LS}} \rangle \sim m_e c^2 Z^4 \alpha^4$

$$\text{et } \frac{\langle \hat{H}_{\text{mv}} \rangle + \langle \hat{H}_{\text{Darwin}} \rangle + \langle \hat{H}_{\text{LS}} \rangle}{\langle \hat{H}_{\text{non-rel}} \rangle} \sim \alpha^2 (10^{-4})$$

N. B. : Le terme  $\hat{H}_{\text{mv}}$  donne lieu à un décalage global des niveaux d'énergie (par rapport à la description non-relativiste) ; le terme  $\hat{H}_{\text{Darwin}}$  n'agit que sur les niveaux de type  $s$  ; seul le terme  $\hat{H}_{\text{LS}}$  produit une levée de dégénérescence (fonction de  $l$  et  $s$ ).

N. B. 2 : Pour un atome à  $N$  électrons, on admettra que le terme de couplage spin-orbite devient  $\hat{H}_{\text{LS}} = \sum_i \xi(r_i) \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{l}}_i = a \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ .

N. B. 3 : Il existe d'autres termes plus faibles, dits de **structure hyperfine** (interactions avec le moment magnétique  $\hat{\mathbf{I}}$  du noyau).

### 2.2.1 Nouvel E.C.O.C.

- $[\hat{H}_{\text{rel}}, \hat{\mathbf{L}}] \neq 0$  (même si le potentiel est à symétrie sphérique)
- $[\hat{H}_{\text{rel}}, \hat{\mathbf{S}}] \neq 0$  (car  $\hat{H}_{\text{rel}}$  dépend de  $\hat{\mathbf{S}}$ )
- $\langle \hat{H}_{\text{rel}} \rangle$  est invariant par rotation dans l'espace "*spin*  $\otimes$  *coordonnées*"

Compte-tenu de la forme du terme de couplage spin-orbite ( $a \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ ), on introduit  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$  et l'opérateur rotation :

$$\hat{R}_{\mathbf{n}}(\alpha) = e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha \hat{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{n}}$$

avec  $\alpha$  : angle de rotation et  $\mathbf{n}$  : direction de l'axe de rotation.

L'invariance par rotation se traduit par : 
$$\left. \begin{array}{l} [\hat{H}_{\text{rel}}, \hat{\mathbf{J}}^2] = 0 \\ [\hat{H}_{\text{rel}}, \hat{J}_z] = 0 \end{array} \right\} \forall \alpha, \mathbf{n}.$$

$\Rightarrow$  en présence des termes de spin-orbite, on considère l'E.C.O.C. suivant :  $\{\hat{H}_{\text{rel}}, \hat{P}_{ij}, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{J}_z\}$  dont les états propres fermioniques peuvent être représentés par les états :  $|E_{\text{rel}}, J, M_J\rangle$

Pour une valeur donnée de  $J$ , on a  $(2J + 1)$  états dégénérés de  $E_{\text{rel}}$ .

### 2.2.2 Traitement perturbatif du couplage spin-orbite

Pour  $Z \leq 80$  environ, on peut considérer  $\Delta\hat{H} = \hat{H}_{\text{rel}} - \hat{H}_{\text{non-rel}}$  comme une faible perturbation de l'hamiltonien non-relativiste.

$$\Delta\hat{H} \text{ petit} \leftrightarrow \langle \psi_i^{(0)} | \Delta\hat{H} | \psi_j^{(0)} \rangle \ll |E_i^{(0)} - E_j^{(0)}|$$

$\Rightarrow$  Théorie des perturbations au premier ordre, en posant : 
$$\hat{H}_{\text{rel}} = \underbrace{\hat{H}_{\text{non-rel}}^{(0)}}_{\hat{H}_{\text{non-rel}}} + \underbrace{\hat{H}^{(1)}}_{\Delta\hat{H}}$$

Le calcul se fait en deux étapes :

· Etape 1 : diagonalisation de  $\hat{H}_{\text{non-rel}}$  qui commute avec  $\hat{\mathbf{L}}$  et  $\hat{\mathbf{S}}$

$\rightarrow$  on obtient  $(2L + 1)(2S + 1)$  états dégénérés, que l'on peut écrire sous la forme :

$$|E_{\text{non-rel}}^{2S+1[L]}, M_L, M_S\rangle$$

· Etape 2 : calcul des corrections à l'énergie au premier ordre de la théorie des perturbations

$\rightarrow$  on obtient les valeurs propres (à l'ordre 1) de  $\hat{H}_{\text{rel}}$  en diagonalisant la matrice de  $\hat{H}^{(1)}$  sur la base des états  $\{|E_{\text{non-rel}}^{2S+1[L]}, M_L, M_S\rangle\}$  de dimension  $(2L + 1)(2S + 1) \times (2L + 1)(2S + 1)$

Résultats :

- Les états correspondants à des couples de valeurs  $(L, S)$  différentes ne se mélangent pas.
- Les vecteurs propres de  $\hat{H}_{\text{rel}}$  sont des combinaisons linéaires des états dégénérés d'énergie  $E_{\text{non-rel}}^{2S+1[L]}$  (correspondant à des mêmes valeurs de  $(L, S)$ ).

Donc, au premier ordre de la théorie des perturbations<sup>1</sup>,  $L$  et  $S$  restent de bons nombres quantiques pour décrire les états de  $\hat{H}_{\text{rel}}$  (même s'ils sont approchés)<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Ce n'est plus vrai à des ordres supérieurs.

<sup>2</sup>En revanche,  $M_L$  et  $M_S$  **ne sont pas** de bons nombres quantiques (puisque en diagonalisant la matrice de  $\hat{H}^{(1)}$  on mélange des états de  $M_L$  et  $M_S$  différents).

En résumé :  $\begin{cases} J, M_J : \text{bons nombres quantiques (exacts) à tous les ordres en } \hat{H}^{(1)} = \Delta\hat{H} \\ L, S : \text{bons nombres quantiques (approchés) au premier ordre en } \hat{H}^{(1)} = \Delta\hat{H} \end{cases}$

### 2.2.3 Dégénérescence et notation spectroscopique relativiste

Pour  $L$  et  $S$  donnés, les valeurs possibles de  $J$  sont  $L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ .

$\Rightarrow$  les  $(2L + 1)(2S + 1)$  états dégénérés non-relativistes se séparent en

$$\begin{cases} 2(L + S) + 1 & \text{états dégénérés} \\ 2(L + S - 1) + 1 & \text{états dégénérés} \\ \dots & \\ 2|L - S| + 1 & \text{états dégénérés} \end{cases}$$

Ces différents groupes d'états dégénérés sont notés :  $\boxed{{}^{2S+1}[L]_J}$

exemple :  $L = 2, S = \frac{1}{2}$

$\rightarrow (2L + 1)(2S + 1) = 5 \times 2 = 10$  états dégénérés non-relativistes

Les valeurs de  $J$  possibles sont comprises entre  $L + S = \frac{5}{2}$  et  $|L - S| = \frac{3}{2}$ .

$$\Rightarrow \begin{cases} {}^2[D]_{\frac{5}{2}} \Rightarrow 2J + 1 = 6 \text{ états dégénérés} \\ {}^2[D]_{\frac{3}{2}} \Rightarrow 2J + 1 = 4 \text{ états dégénérés} \end{cases}$$

## 3. Interaction électron-électron dans l'approx. de champ moyen central. Classification périodique des éléments

Hamiltonien exact non-relativiste :  $\boxed{\hat{H}_{non-rel}^{exact} = \sum_i \left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + V_{noyau}(\hat{\mathbf{r}}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|}}$

1<sup>e</sup> approximation : champ moyen  $\boxed{\hat{H}^{eff} = \sum_i \left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + V_{noyau}(\hat{\mathbf{r}}_i) + V^{eff}(\hat{\mathbf{r}}_i) \right] = \sum_i \hat{H}_{1p}^{eff(i)}}$

$V^{eff}(\hat{\mathbf{r}})$  est un potentiel effectif moyen (en général non sphérique).

$\Rightarrow$  Les vecteurs propres de  $\hat{H}^{eff}$  sont des déterminants de Slater  $|DS\{K_1, K_2, \dots, K_N\}\rangle$  où chaque état  $|K\rangle$  vérifie :

$$\underbrace{\left[ \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V_{noyau}(\hat{\mathbf{r}}) + V^{eff}(\hat{\mathbf{r}}) \right]}_{\hat{H}_{1p}^{eff}} |K\rangle = \epsilon_K |K\rangle$$

2<sup>e</sup> approximation : champ moyen central

On remplace  $V^{eff}(\mathbf{r})$  par sa moyenne sphérique sur les angles  $\theta$  et  $\phi$  :  $\langle V^{eff}(\mathbf{r}) \rangle_{\theta, \phi}$

Ainsi,  $V^{eff}(\mathbf{r}) \Rightarrow V^{eff}(|\mathbf{r}|) = V^{eff}(r)$  (symétrie sphérique)

On a alors  $[\hat{H}_{1p}^{eff}, \hat{\mathbf{l}}^2] = [\hat{H}_{1p}^{eff}, \hat{l}_z] = 0$  où  $\hat{\mathbf{l}}$  est l'opérateur moment cinétique d'une seule particule.

Il existe donc une base de vecteurs propres communs à  $\hat{H}_{1p}^{eff}, \hat{\mathbf{l}}^2$  et  $\hat{l}_z$ .

Par analogie avec les hydrogénoïdes, on peut identifier les orbitales monoélectroniques  $|K_i\rangle$  par 3 trois nombres quantiques :

$$\begin{cases} |K_i\rangle & \Rightarrow |nlm\rangle \\ \epsilon_{K_i} & \Rightarrow \epsilon_{nl} \end{cases}$$

Remarques : dans l'approximation de champ moyen central,

- la partie spatiale des orbitales atomiques s'écrit comme un produit d'une partie radiale et d'une partie angulaire  $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$  (cette dernière étant identique à la partie angulaire des orbitales hydrogénoïdes).
- les énergies  $\epsilon_{nl}$  ne dépendent pas de  $m$ .

Principe d'exclusion de Pauli : pour un niveau  $\epsilon_{nl}$  donné, on peut placer  $2 \times (2l + 1)$  électrons

Ceci nous amène à définir la notion de **configuration électronique** :

n	l	conf. élec.	Atome
1	0	$1s^1$	H
		$1s^2$	He
2	0	$1s^2 2s^1$	Li
		$1s^2 2s^2$	Be
2	1	$1s^2 2s^2 2p^1$	Li
		etc ...	

La configuration électronique définit l'énergie de l'atome à  $N$  électrons (dans l'approximation de champ moyen central) : cette énergie est donnée par la somme des  $\epsilon_{nl}$  de chaque électron.

Classification périodique des éléments :

Elle est justifiée par l'approximation de champ moyen central. Les atomes neutres sont ordonnées en fonction du remplissage des orbitales monoélectroniques dans leur état fondamental :

n	l	Atomes
1	s	H $\rightarrow$ He
2	s	Li $\rightarrow$ Be
2	p	B $\rightarrow$ Ne
3	s	Na $\rightarrow$ Mg
3	p	Al $\rightarrow$ Ar
4	s	K $\rightarrow$ Ca
3	d	Sc $\rightarrow$ Zn
		etc ...

Remarques :

- l'approximation de champ moyen central est une simplification (utile) de la réalité
- il existe des anomalies au remplissage ci-dessus (ex. : pour Cr et Cu, seulement un électron sur le niveau  $4s$ )
- Seules les orbitales les plus externes participent aux liaisons chimiques. Or la directionnalité de ces liaisons est donnée par la partie angulaire des orbitales monoélectroniques, donc par la valeur de  $l$  des harmoniques sphériques impliquées : orbitales  $l$  identiques  $\leftrightarrow$  liaisons chimiques similaires.  
 $\Rightarrow$  propriétés chimiques périodiques dans la classification des éléments.

exemple : Si :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$   $\rightarrow$  dernières couches :  $3s^2 3p^2$

Ge :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$   $\rightarrow$  dernières couches :  $4s^2 4p^2$

### Dégénérescence dans la théorie de champ moyen central :

Dans l'approximation de champ moyen central,  $l$  est un bon nombre quantique.

On considère un atome à *couche ouverte* (c'est-à-dire ayant un niveau  $\{nl\}$  qui n'est pas plein) : la dernière couche non-remplie contient moins de  $2 \times (2l + 1)$  électrons.

Le nombre de déterminants de Slater possibles ayant la même énergie est donnée par :

$$C_{N_{couche}}^{N_{e^-}} = \frac{N_{couche}!}{N_{e^-}!(N_{couche} - N_{e^-})!}$$

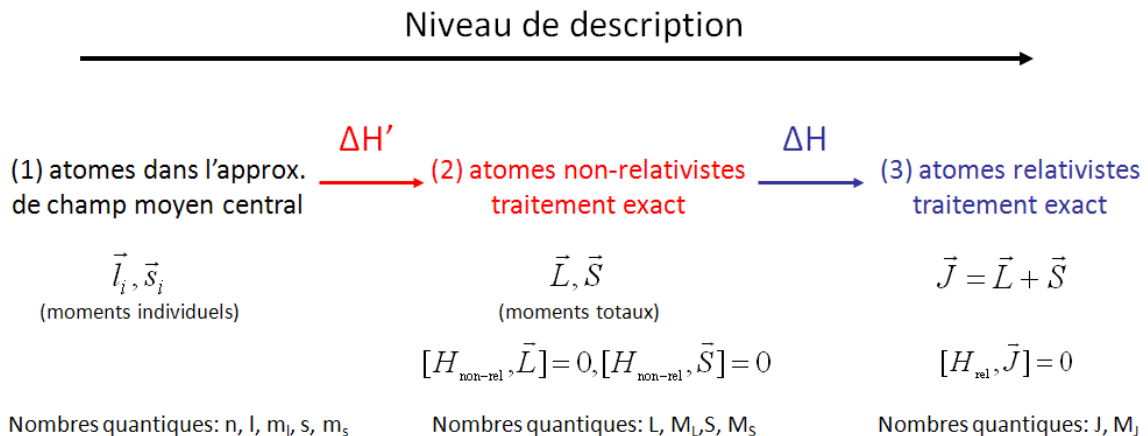
Ce nombre correspond à la dégénérescence de l'atome à  $N$  électrons dans l'approximation de champ moyen central.

exemple : N :  $1s^2 2s^2 2p^3$ .  $N_{couche} = 6$  et  $N_{e^-} = 3 \Rightarrow \frac{6!}{3!3!} = 20 \Rightarrow$  On peut construire 20 DS qui ont tous la même énergie.

## 4. Comment relier l'approximation de champ moyen central et le traitement exact ?

Nous avons au final décrit les niveaux d'énergie électronique d'un atome dans le cadre de trois descriptions différentes : 1) approximation de champ moyen central (III.3) conduisant à une description monoélectronique, 2) approche multiélectronique non-relativiste conduisant à une répartition des niveaux en multiplets  $^{2S+1}L$  (III.2.1) et 3) approche multiélectronique relativiste : termes spectroscopiques  $^{2S+1}L_J$  (III.2.2).

Le lien entre ces 3 niveaux de description est résumé ci-dessous :



L'hamiltonien  $\Delta \hat{H}$  intervenant entre les descriptions (2) et (3) a été défini précédemment et correspond aux termes dits relativistes.

Quant à l'hamiltonien  $\Delta \hat{H}'$  intervenant entre les descriptions (1) et (2), par définition il s'écrit :

$$\Delta \hat{H}' = \hat{H}_{non-rel}^{exact} - \hat{H}^{eff} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} - \sum_i^N V^{eff}(r_i)$$

Si l'on peut considérer  $\Delta \hat{H}'$  comme une perturbation de  $\hat{H}^{eff}$ , alors on pourra relier les résultats des descriptions (1) et (2) en utilisant la théorie des perturbations au premier ordre.



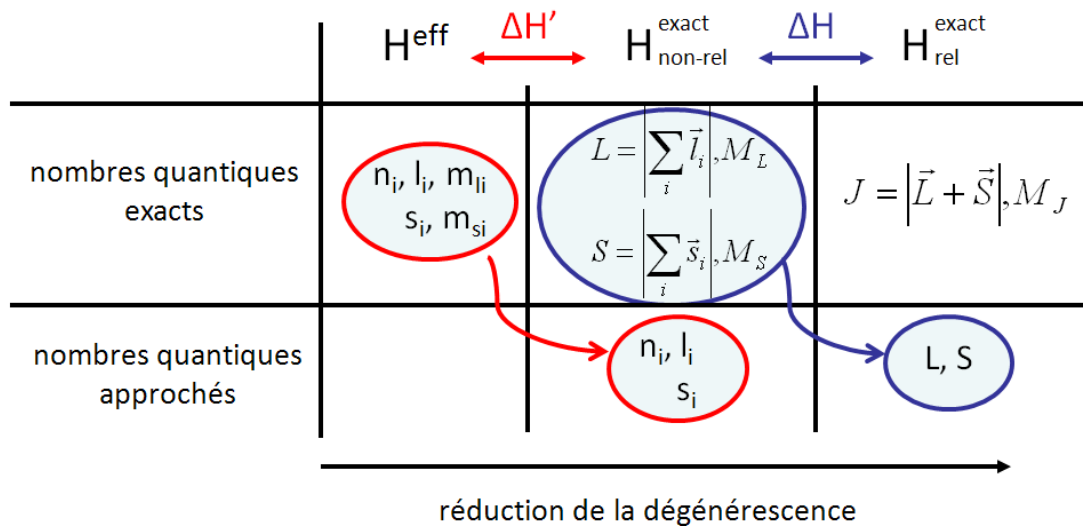
On pose  $\hat{H}^{eff} = \hat{H}^{(0)}$  et  $\Delta\hat{H}' = \hat{H}^{(1)}$  et on diagonalise la matrice de  $\hat{H}^{(1)}$  dans la base des états monoélectroniques de dimension

$$C_{N_{couche}}^{N_{e^-}} = \frac{N_{couche}!}{N_{e^-}!(N_{couche} - N_{e^-})!}$$

Au premier ordre de la théorie des perturbations, les nombres quantiques  $n$  et  $l$  (et  $s$ ) des électrons pris individuellement restent de bons nombres quantiques. En effet, dans le calcul des corrections aux énergies, on travaille dans la base des états correspondant à une même valeur des nombres quantiques  $n$  et  $l$  (on ne mélange pas des états de  $n$  et  $l$  différents). Ce n'est pas le cas de  $m_l$  (et  $m_s$ ) : les corrections mélangent les différentes valeurs de  $m_l$ .

La diagonalisation de  $\Delta\hat{H}'$  donne des états à  $L$  et  $S$  fixés.

Ainsi, bien que les nombres quantiques exacts soient  $J$  et  $M_J$  dans la description exacte relativiste, on peut (si  $\Delta\hat{H}'$  et  $\Delta\hat{H}$  sont suffisamment *petits*) relier les niveaux d'énergie obtenus à ceux que l'on aurait dans la description monoélectronique non-relativiste (configuration électronique).



Réciproquement, on peut poser la question suivante : pour une configuration électronique donnée (ex. :  $1s^2 2s^2 2p^3$ ), quelles sont les valeurs possibles de  $L$  et  $S$  ?

## 4.1 Détermination des multiplets associés à une configuration électronique

**1<sup>er</sup> cas : couche fermée** ( $ns^2, np^6, nd^{10}, \dots$ )

Il y a exactement autant d'électrons à placer que de *cases* pour les accueillir (deux électrons sur une orbitale  $s$ , six électrons sur une orbitale  $p$ , etc). Il n'y a donc qu'un seul déterminant de Slater associé à cette situation (dégénérescence = 1). Il n'y a donc qu'un seul multiplet à déterminer (qui est forcément un singulet). On a :

$$\left. \begin{array}{l} \sum_i m_{l_i} = 0 \rightarrow L = 0 \\ \sum_i m_{s_i} = 0 \rightarrow S = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{^1S} \quad \text{dont la dégénérescence est bien : } (2S+1)(2L+1) = 1$$

## 2<sup>e</sup> cas : couche ouverte

Reprenons l'exemple de l'azote (couche ouverte  $2p^3$ ).

A partir des six états monoélectroniques  $|l_i = 1, m_{l_i}; s_i = \frac{1}{2}, m_{s_i}\rangle$ , que l'on notera  $|m_{l_i}^{m_{s_i}}\rangle$  :  $|1^\uparrow\rangle$ ,  $|1^\downarrow\rangle$ ,  $|0^\uparrow\rangle$ ,  $|0^\downarrow\rangle$ ,  $|-1^\uparrow\rangle$ ,  $|-1^\downarrow\rangle$ , on peut construire  $C_6^3 = 20$  déterminants de Slater que l'on notera symboliquement :

$$|m_{l_1}^{m_{s_1}} m_{l_2}^{m_{s_2}} m_{l_3}^{m_{s_3}}\rangle$$

Ces DS sont vecteurs propres de  $\hat{L}_z = \hat{l}_1 + \hat{l}_2 + \hat{l}_3$  et  $\hat{S}_z = \hat{s}_1 + \hat{s}_2 + \hat{s}_3$  (mais pas nécessairement de  $\hat{L}^2$  et  $\hat{S}^2$ ). On les classe en fonction de  $M_L = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3}$  et  $M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + m_{s_3}$ . On peut alors déterminer, en procédant par étapes successives (en partant des valeurs extrémales de  $M_L$  et  $M_S$ ) l'ensemble des multiplets  $^{2S+1}[L]$  par un jeu de dénombrement (tenant compte de la dégénérescence des multiplets déjà obtenus). On peut également obtenir ainsi les termes spectroscopiques relativistes  $^{2S+1}[L]_J$ , l'idée étant que comme  $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$  (et donc  $M_J = M_L + M_S$ ), les états couplés  $|J, M_J\rangle$  sont, tout comme les DS, vecteurs propres de  $\hat{L}_z$  et  $\hat{S}_z$  : **on peut déduire les termes spectroscopiques relativistes à partir des dégénérescences de  $M_L$  et  $M_S$ .**

1<sup>e</sup> étape : on construit l'ensemble des DS possibles et on les place dans un tableau de valeurs de  $M_L$  et  $M_S$ .

$M_L \setminus M_S$	-3/2	-1/2	1/2	3/2
<b>3</b>	-	-	-	-
<b>2</b>	-	$ 1^\uparrow 1^\downarrow 0^\downarrow\rangle$	$ 1^\downarrow 1^\uparrow 0^\uparrow\rangle$	-
<b>1</b>	-	$ 1^\downarrow 0^\uparrow 0^\downarrow\rangle$ $ 1^\downarrow 1^\uparrow -1^\downarrow\rangle$	$ 1^\uparrow 0^\downarrow 0^\uparrow\rangle$ $ 1^\uparrow 1^\downarrow -1^\uparrow\rangle$	-
<b>0</b>	$ -1^\downarrow 0^\downarrow 1^\downarrow\rangle$	$ -1^\downarrow 0^\uparrow 1^\downarrow\rangle$ $ -1^\uparrow 0^\downarrow 1^\downarrow\rangle$ $ -1^\downarrow 0^\downarrow 1^\uparrow\rangle$	$ -1^\uparrow 0^\downarrow 1^\uparrow\rangle$ $ -1^\downarrow 0^\uparrow 1^\uparrow\rangle$ $ -1^\uparrow 0^\uparrow 1^\downarrow\rangle$	$ -1^\uparrow 0^\uparrow 1^\uparrow\rangle$
<b>-1</b>	-	$ -1^\downarrow 0^\uparrow 0^\downarrow\rangle$ $ -1^\downarrow -1^\uparrow 1^\downarrow\rangle$	$ -1^\uparrow 0^\downarrow 0^\uparrow\rangle$ $ -1^\uparrow -1^\downarrow 1^\uparrow\rangle$	-
<b>-2</b>	-	$ -1^\uparrow -1^\downarrow 0^\downarrow\rangle$	$ -1^\downarrow -1^\uparrow 0^\uparrow\rangle$	-
<b>-3</b>	-	-	-	-

**Remarque 1 :** Certaines cases sont *vides* du fait du principe d'exclusion de Pauli.

**Remarque 2 :** On aurait pu se contenter de raisonner sur un quart du tableau seulement (constitué des valeurs positives de  $M_L$  et  $M_S$ ).

En terme de dégénérescence des DS, ce tableau devient :

$M_L \setminus M_S$	$-3/2$	$-1/2$	$1/2$	$3/2$
<b>2</b>	–	1	1	–
<b>1</b>	–	2	2	–
<b>0</b>	1	3	3	1
<b>-1</b>	–	2	2	–
<b>-2</b>	–	1	1	–

2<sup>e</sup> étape : on identifie, grâce aux valeurs extrêmes de  $M_L$  et  $M_S$ , un premier multiplet.

Ici, on s'aperçoit que la valeur maximale possible de  $M_L$  est 2, donc qu'il existe un terme  $L = 2$ . Mais on voit aussi à partir du tableau que la valeur maximale de  $M_S$  pour ce terme spectroscopique est 1/2, correspondant à  $S = 1/2$ .

⇒ Il s'agit donc du terme spectroscopique  $\boxed{{}^2D}$ . Sa dégénérescence est  $(2L + 1)(2S + 1) = 10$  (le dénombrement des multiplets n'est donc pas terminé).

3<sup>e</sup> étape : on re-construit un tableau récapitulatif des dégénérescences des valeurs de  $M_L$  et  $M_S$  duquel on a retiré un DS dans chacune des cases correspondantes au terme spectroscopique déterminé précédemment. On recommence les étapes précédentes jusqu'à épuisement du tableau.

Ici, le nouveau tableau de dégénérescences devient :

$M_L \setminus M_S$	$-3/2$	$-1/2$	$1/2$	$3/2$
<b>1</b>	–	1	1	–
<b>0</b>	1	2	2	1
<b>-1</b>	–	1	1	–

De ce nouveau tableau, on identifie une nouvelle valeur extrême  $M_S = 3/2$ , correspondant à  $S = 3/2$ . On voit que  $M_L$  vaut alors forcément 0 ( $L = 0$ ). ⇒ Il s'agit donc du terme spectroscopique  $\boxed{{}^4S}$ . Sa dégénérescence est  $(2L + 1)(2S + 1) = 4$  (or  $10 + 4 = 14 \neq 20 \rightarrow$  le dénombrement des multiplets n'est pas terminé).

Après retrait du multiplet précédent, le nouveau tableau devient :

$M_L \setminus M_S$	$-3/2$	$-1/2$	$1/2$	$3/2$
<b>1</b>	–	1	1	–
<b>0</b>	0	1	1	0
<b>-1</b>	–	1	1	–

On peut alors identifier un dernier multiplet correspondant à  $L = 1$  et  $S = 1/2 \Rightarrow \boxed{{}^2P}$ .

Sa dégénérescence est  $(2L + 1)(2S + 1) = 6 \rightarrow$  le nombre de micro-états obtenus est  $10 + 4 + 6 = 20 \rightarrow$  le dénombrement des multiplets est terminé.

On peut maintenant se poser la question suivante : des différents multiplets déterminés précédemment ( ${}^4S$ ,  ${}^2D$  et  ${}^2P$ ), lequel correspond au niveau fondamental ?

## 5. Etat fondamental des atomes : les trois règles de Hund

Règles empiriques, établies en 1925 par Friedrich Hund (1896-1997).

**1<sup>re</sup> règle de Hund** : L'état de plus basse énergie (*i. e.* qui minimise la répulsion Coulombienne électron-électron) correspond à une valeur de  $S$  maximale.

*Cette règle peut se justifier qualitativement en évoquant le principe d'exclusion de Pauli (celui-ci agit comme une interaction qui tend à réduire la répulsion Coulombienne entre électrons de même spin). Exemple du système à deux électrons (sur une couche ouverte) : dans la spin-orbitale qui décrit l'état de ces deux fermions, la partie de spin correspondant à  $S$  maximal est symétrique, la partie d'espace est donc anti-symétrique :  $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \rightarrow$  la probabilité d'avoir les deux électrons à la même position est nulle  $\rightarrow$  la répulsion Coulombienne est abaissée (par rapport à une situation où les deux spins ne seraient pas dans le même état). Cette prédiction est conforme au résultat obtenu en TD pour le premier état excité de l'hélium.*

*Dans le cas de l'azote vu précédemment, la 1<sup>re</sup> règle de Hund suffit à trouver l'état fondamental (non-relativiste) :  $^4S$  (parmi  $^4S$ ,  $^2D$  et  $^2P$ ).*

**2<sup>e</sup> règle de Hund** : S'il existe plus d'un état ( $L, S$ ) avec la même valeur maximale de  $S$ , l'état le plus stable correspond à celui pour lequel la valeur de  $L$  est maximale.

*Plus difficile à justifier qualitativement. Cf représentation classique de la projection du moment cinétique total de  $N$  électrons et raisonnement sur les probabilités de "rencontre" : si tous les électrons orbitent autour d'une même direction et dans le même sens (moment cinétique orbitaire maximal), ils se "rencontrent" moins souvent que si certains d'entre eux orbitent dans des sens opposés (la répulsion Coulombienne est ainsi moins forte dans le premier cas que dans le deuxième).*

N. B. : avec ces deux premières règles, on détermine l'état fondamental non-relativiste de façon univoque.

### **Effets relativistes :**

La correction relativiste dominante est le couplage spin-orbite que l'on évalue dans le sous-espace dégénéré des  $(2L + 1)(2S + 1)$  déterminants de Slater.

$$\hat{H}_{LS} = a \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

avec  $a$  : constante qui dépend du remplissage orbitalaire de l'atome, des valeurs de  $L$  et  $S$ .

### **3<sup>e</sup> règle de Hund :**

Si la couche est moins qu'à moitié pleine (ex. :  $2p^2$ ),  $a > 0$ .  
Si elle est plus qu'à moitié pleine (ex. :  $2p^4$ ),  $a < 0$ .

Conséquences :  $\hat{H}_{LS} = a \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$  or  $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$  donc  $\hat{H}_{LS} = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2)$

dont les valeurs propres sont (au 1<sup>er</sup> ordre théorie perturb.) :  $\frac{a}{2} \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$

La 3<sup>e</sup> règle de Hund peut donc s'énoncer ainsi :

Pour une couche **moins qu'à moitié pleine**, l'état de plus basse énergie correspond à  $J = |L - S|$ .

Pour une couche **plus qu'à moitié pleine**, l'état de plus basse énergie correspond à  $J = L + S$ .

N. B. : si la couche est à moitié pleine, la 1<sup>e</sup> règle de Hund conduit à  $L = 0$ , donc  $J = S$ .

**Remarques :**

- les règles de Hund n'ont un intérêt que pour les couches ouvertes. Pour une couche fermée, on a forcément  $L = 0$ ,  $S = 0$  et  $J = 0 \rightarrow$  terme spectroscopique  $^1S_0$ .
- les règles de Hund marchent bien pour déterminer l'état fondamental (d'un atome ou d'une molécule). Elles marchent aussi assez bien (avec cependant quelques échecs) pour la détermination de l'état de plus basse énergie d'une configuration excitée donnée. Ainsi pour la configuration  $1s^1 2s^1$  de l'hélium, la 1<sup>re</sup> règle prédit correctement que l'état triplet  $^3S$  est de plus basse énergie que le singulet  $^1S$ .
- cependant les règles de Hund ne doivent pas être utilisées pour prévoir l'ordre des états autres que celui de plus basse énergie de chaque configuration.