

Atomes à N électrons

Approximation de champ central (CFA)

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + S(r_i) \right]$$

→ H_{CF}

$$\left[+ \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i S(r_i) \right]$$

→ H_I

H_{CF} : états propres → configuration électronique

$$|\Psi\rangle = |\{u_i, l_i, m_i, m_{s_i}\}\rangle \rightarrow \text{déterminant de Slater}$$

$\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$
 $H_{CF} \quad l_i^2 \quad l_i^z \quad s_i^z$

énergie associée à l'orbitale atomique

$$E = E_{nl}$$

$$\rightarrow E_{\Psi} = \sum_i E_{u_i, l_i}$$

dépendre de $\{u_i, l_i, m_i\}$

$$\Psi_{nl, m_i}(\vec{r})$$

Ex. atome avec orbitales partiellement remplies nl



$m : -l \dots l$

→ $2(2l+1)$ cases
→ avec v électrons

de schémas d'occupation dégénérés

$$\frac{[2(2l+1)]!}{v! (2(2l+1) - v)!} = \binom{2(2l+1)}{v} = D_{lv}$$

Ex. C : configuration électronique

$$(1s^2 \quad 2s^2) \quad 2p^2$$

$$p: l=1$$

$$D_{l=1, l=2} = \frac{6!}{2! 4!} = \frac{5 \times 6}{2}$$

$$= 15$$

Inclure H_I en perturbation de H_{CF}

théorie des perturbations dans le cas dégénéré :
pour les états fondamentaux
matrice de la perturbation

$$\langle \{u_i l_i m_i m_{s_i}\} | H_I | \{u_i l_i m_i m_{s_i}\} \rangle \leftarrow$$

$$[H_I, L_i^z] \neq 0$$

$$\left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, L_i^z \right] \neq 0$$

$$[H_I, L^z] = 0$$

$$\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$$

$$[H_I, \vec{L}^2] = 0$$

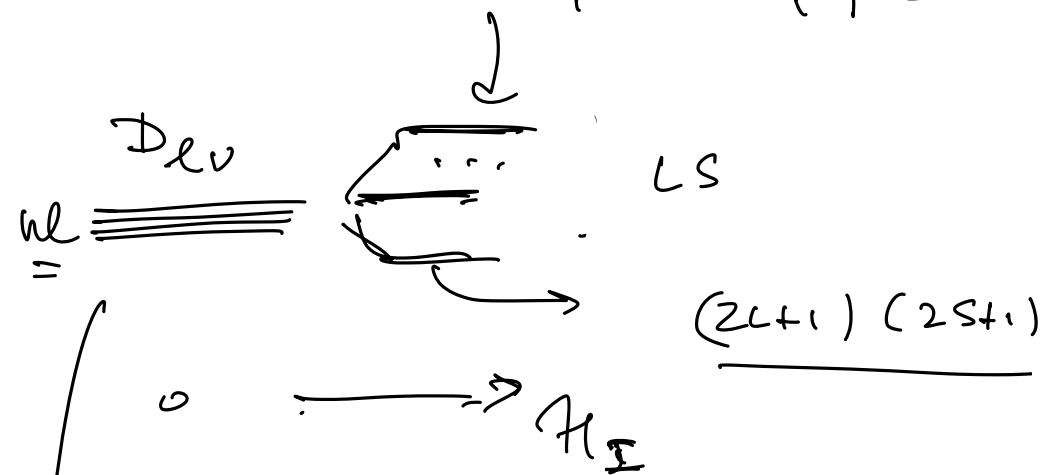
$$\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$$

$$[H_I, \vec{S}^2] = [H_I, S^z] = 0$$

$$| \{n, l, m, m_s\} \rangle \rightarrow | \{n, l, j; \underbrace{LM}_{\substack{\downarrow \\ L^2 \uparrow \\ L^z \\ \uparrow}}, \underbrace{SM_s}_{\substack{\downarrow \\ S^2 \\ S^z}} \rangle$$

quelles sont les valeurs possibles pour L et S ?

(termes spectroscopiques LS)



$$D_{lv} = \sum_{LS} (2L+1)(2S+1)$$

$$E = \sum_{\{n, l\}} E_{nl} + \Delta E_{LS}^{(I)}$$

Construction pour reconstruire les termes LS

1) valeurs possibles pour M et M_s

$$\downarrow \\ M = \sum_{i \in \text{orbitales part. remplies}} u_i$$

$$\downarrow \\ M_s = \sum_{i \in \text{orbitales part. remplies}} u_{s_i} \rightarrow (M, M_s)$$

P



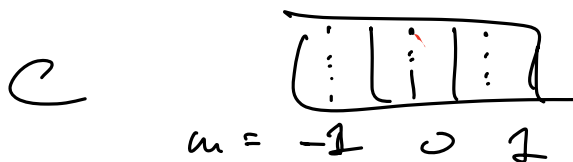
$$\sum_{i \in \text{orbitales remplies}} u_i$$

$$u_i = \sum_{i \in \text{orbitales remplies}} u_{s_i} \Rightarrow$$

2) reconstruire des multiplets $\{(M, M_s)\}$

$\begin{cases} (L, M) \\ (S, M_s) \end{cases} \quad \begin{array}{c} M = -L, \dots, L \\ M_s = -S, \dots, S \end{array}$

Exemple :



$$u_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$\downarrow \begin{array}{c} m \\ u_s \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} M, M_s \\ u_s \end{array} \left| \begin{array}{cc} -1 & -\frac{1}{2} \\ -1 & \frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & -\frac{1}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} \end{array} \right|$$

$-1 \quad -\frac{1}{2}$									
$-1 \quad \frac{1}{2}$	-2	0							
$0 \quad -\frac{1}{2}$	-1	-1	-1	0					
$0 \quad \frac{1}{2}$	-1	0	-1	1	0	0			
$1 \quad -\frac{1}{2}$	0	-1	0	0	1	-1	1	0	
$1 \quad \frac{1}{2}$	0	0	0	1	0	1	1	2	0

multiplets LS $\{(\underline{L}, \underline{M}), (S, M_S)\}$

$$\begin{cases} M = -L, \dots, L \\ M_S = -S, \dots, S \end{cases}$$

$L=2, S=0$

$1D$

$L=1, S=1$

$3P$

$L=0, S=0$

$1S$

atomic spectroscopy $2S+1 L : L=S, P, D$
 $0 \quad 1 \quad 2$

Règles de Hund : structure énergétique
des termes LS =

$Z \leq 40$

① terme LS fondamental maximise S

$(\{n, l\}; LM) \otimes (SM_s)$

↑

② terme LS fondamental maximise L

ex. $3s$ $(3p)$

$3p, 2d, 1s$

C :

Coupling spin-orbite

$$H_0 = \sum_i \underbrace{\psi(\vec{r}_i)} \underbrace{\vec{L}_i \cdot \vec{S}_i} \leftarrow$$

$$\psi(\vec{r}_i) = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{\partial V}{\partial r_i}$$

$$H_{SO} \ll H_{II} \ll H_{CF}$$

$$z \lesssim 40$$

$$\sim z^4$$

$$| \{u, l, i\}; \underline{LM} \rangle \otimes | \underline{SM}_S \rangle$$

dégénéré

$$\langle \{u, l, i\}; \underline{LM}' | \otimes \langle \underline{SM}_S' | \quad (H_{SO}) \quad | \{u, l, i\}; \underline{LM} \rangle \otimes | \underline{SM}_S \rangle$$

$$= \dots = A_{LS} \langle \{u, l, i\}; \underline{LM}', \underline{SM}_S' | \overset{\perp}{\vec{L}} \cdot \overset{\perp}{\vec{S}} | \{u, l, i\}; \underline{LM}, \underline{SM}_S \rangle$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$$

$$(\{u, l\}; LM) \otimes |SM_s\rangle \rightarrow (\{u, l\}; LS; JM_J)$$

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ L^2 & L^2 & S^2 \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ L^2 & S^2 & J^2 \end{array}$$

$$\Delta E^{(so)}_{\{u, l\}, LSJ} = \frac{A_{LS}}{2} \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

3)
règle de
Hund

$$\underline{A_{LS} > 0}$$

si orbitales partiellement
remplies sont remplies
à moitié ou moins que
à moitié.

C: ↗ ✓

$$\underline{A_{LS} < 0}$$

autrement

notation spectroscopique

$$\begin{array}{c} 2S+1 \\ \text{--- } 2S, \text{ --- } 1S_0 \\ \text{--- } J=0 \end{array} \quad \begin{array}{c} L \\ \text{--- } J \end{array}$$

ex. C

$$\begin{array}{c} \text{--- } 1D, \text{ --- } 1D_2 \\ \text{--- } J=2 \\ \uparrow \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{--- } 3P, \text{ --- } 3P_2, \text{ --- } 3P_1, \text{ --- } 3P_0 \\ \text{--- } J=0, 1, 2 \end{array}$$

en approx. de dipole
 Règles de sélection entre états en structure fine pour les atomes à N électrons ($Z \leq 40$)

$$\vec{D} = -e \sum_i \vec{r}_i$$

$$\langle \underbrace{\{n'l'; L'S'; J'M_J\}}_{\gamma'} | \underbrace{e_q D_q}_{\substack{\uparrow \\ \text{opérateur} \\ q=0, \pm 1}} | \underbrace{\{n'l'; L'S'; J'M_J\}}_{\gamma} \rangle$$

$$\sim \begin{matrix} \downarrow \\ 1J \end{matrix} \begin{matrix} C \\ qM_J; J'M_J' \end{matrix}$$

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

$$\Delta M_J = q$$

$$J=0 \nleftrightarrow J'=0$$

$$| \{n'l'; L'S', J'M_J \} \rangle = \sum_{M_L M_S} C_{M_L M_S; J'M_J}^{LS} | \{n'l'; L'M\} \rangle \otimes | S M_S \rangle$$

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

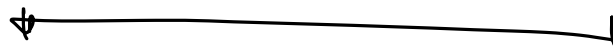
$$L=0 \nleftrightarrow L'=0$$

Cas spécial : atomes hydrogénéoïdes

ex. alcalins Li, Na, K, Rb, Cs, ...

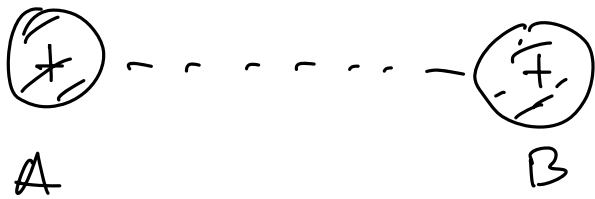
$$\Delta L = \cancel{0}, \pm 1$$

$$\begin{aligned} & \langle \gamma \uparrow m' \uparrow, L' m' | D_q | \gamma \uparrow m \uparrow, L m \rangle \\ &= \underbrace{\langle \gamma L || D || \gamma L \rangle}_{\uparrow} \quad \underbrace{C_{Mq; L'm'}^{1L}} \end{aligned}$$

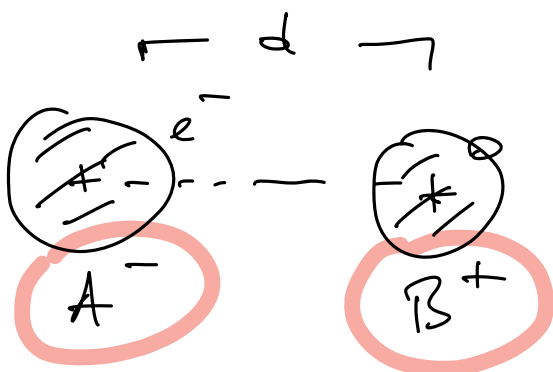


MOLECULES

diatomiques



1) Lien ionique



$$\Delta E = \underbrace{E_{A^-} - E_A}_{>0} + \underbrace{E_{B^+} - E_B}_{>0}$$

$$+ \Delta E_{\text{Coul}} < 0$$

$$\downarrow$$

$$\ominus \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}$$

2) Ionen covalent



H_2

Delocalisation des Electrons

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{(\Delta p)^2}{2m} \geq \frac{\hbar}{2m (\Delta x)^2}$$