

Atomes à N électrons

: approximation de champ central (CFA)

$$H_{CFA} \approx \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \underline{S(r_i)} \right)$$

↑
écranage

orbitales atomiques : $\psi_{nlm}(\vec{r}) \chi_{sm_s}$

états à N électrons : $\{n_j, l_j, \underbrace{m_j}_{\text{orbitales complètement remplies}}, \underbrace{m_{s_j}}_{\text{orbitales partiellement remplies}}\}; \{n_i, l_i, m_i, m_{s_i}\}$

orbitales complètement remplies

orbitales partiellement remplies

$$m = -l, \dots, l$$

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

configuration électronique

1s² 2s² 2p⁶ ...



$$\underline{E = E_{\{nl\}_{k,l}}}$$

↑

dégénérescence

$$D_{nl} = \binom{2(2l+1)}{1} \begin{matrix} m_s \\ 1/2 \\ -1/2 \end{matrix} \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline \bullet & & & & \\ \hline & \bullet & & & \\ \hline \end{array}$$

$m \quad -2 \quad -1 \quad 0 \quad 1 \quad 2$

Au vu de l'approximation CFA

$$\mathcal{H}_{\text{I}} = -\sum_i S(r_i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

perturbation des états propres dégénérés de $\underline{H_{CFA}}$

qui correspondent au fondamental

matrice des perturbations :

↓

$$\langle \{n_j, l_j, m_j, m_{s_j}\}; \{ \underline{n_i}, \underline{l_i}, \underline{m_i}, \underline{m_{s_i}} \} | \mathcal{H}_{\text{I}} | \{n_j, l_j, m_j, m_{s_j}\}; \{ \underline{n_i}, \underline{l_i}, \underline{m_i}, \underline{m_{s_i}} \} \rangle$$

symétric

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

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

$$-i\hbar \nabla^2$$

$$e^{\frac{i}{\hbar} \vec{L} \cdot \vec{S}} |\psi\rangle$$

$$[\mathcal{H}_I, \vec{L}^2] = [\mathcal{H}_I, L^2] = 0$$

$$[\mathcal{H}_I, \vec{S}^2] = [\mathcal{H}_I, S^2] = 0$$

Chercher une base simultanée de $\mathcal{H}_I, \vec{L}^2, L^2, \vec{S}^2, S^2$

valeurs possibles pour

$$M = \sum_k u_k = \sum_j u_j + \sum_i u_i$$

$\sum_j$: orbitales compl. remplies

$\sum_i$: orb. part. remplies

$$M_S = \sum_k u_{S_k} = \sum_j u_{S_j} + \sum_i u_{S_i}$$

diagonaliser la matrice des perturbations avec le passage

$$|u_j l_j m_j u_{S_j}\rangle; |u_i l_i m_i u_{S_i}\rangle \rightarrow (2(2l+1))$$

$$\rightarrow |u_j l_j m_j u_{S_j}\rangle; |u_i l_i\rangle; LM, SM_S$$

$\{ \text{termes } LS \}$

$(2l+1)(2s+1)$

$M = -L, \dots, L$

$M_S = -S, \dots, S$

quelles valeurs possibles pour L et S ?

"couplage LS"

"termes LS" du fondamental.

(Russell - Saunders)

$$L : 1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^2$$

$l = 1$

$v = 2$

$u = 1$

$$l = 1$$

$$v = 2$$

$$D_{lv} = \frac{2(2l+1)!}{v! [2(2l+1)-v]!} = \frac{6}{(2 \times 3)!} = \frac{6 \times 5}{2} = 15$$

$$u = -1, 0, 1$$

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

$m \ m_s$	$-1 \ -\frac{1}{2}$	$-1 \ \frac{1}{2}$	$0 \ -\frac{1}{2}$	$0 \ \frac{1}{2}$	$1 \ -\frac{1}{2}$	$1 \ \frac{1}{2}$
$-1 \ -\frac{1}{2}$						
$-1 \ \frac{1}{2}$	-2 0					
$0 \ -\frac{1}{2}$	-1 -1	-1 0				
$0 \ \frac{1}{2}$	-1 0	-1 1	0 0			
$1 \ -\frac{1}{2}$	0 -1	0 0	1 -1	1 0		
$1 \ \frac{1}{2}$	0 0	0 1	1 0	1 1	2 0	

valeurs de M, M_s possibles

valeurs de LS possibles

$$\left. \begin{array}{l} M = -L, \dots, L \\ M_s = -S, \dots, S \end{array} \right\}$$

termes LS

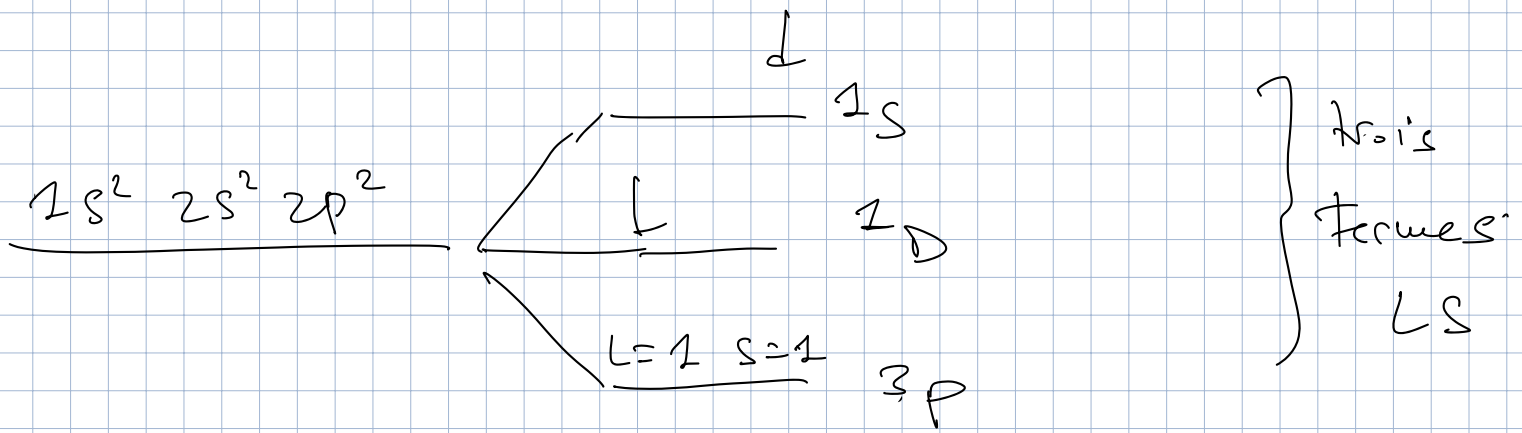
● $L = 2 \quad S = 0 \quad \rightarrow \quad 1D$
● $L = 1 \quad S = 1 \quad \rightarrow \quad 3P$
● $L = 0 \quad S = 0 \quad \rightarrow \quad 1S$

notation spectroscopique ^{2S+1}L

m	-1	0	1
$m_s \ -\frac{1}{2}$			
$\frac{1}{2}$			• •

$$M = 2 \quad M_s = 1$$

$$\sum_{LS} (2S+1)(2L+1) = \underbrace{1}_{S=0, L=0} + \underbrace{9}_{S=1, L=1} + \underbrace{5}_{S=0, L=2} = 15$$



$\rightarrow H_I$
 perturbation

règles empiriques : règles de Hund

(3)

1) terme LS de plus basse énergie
maximise S

2) si plusieurs termes avec S maximal
 $\rightarrow$ terme LS de plus basse énergie
maximise L

$\leftarrow$

Comptage spin-orbite

$$\hat{H}_S = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i$$

$\downarrow$

$$H_{CFA} \gg H_I \gg H_S$$

$$Z \lesssim 40$$

H_0 perturbation altérée des

$\underbrace{|\{m_l, m_s, m_s\}; \{m_l, m_s\}; LM, SM_s\rangle}_{\gamma}$ états dégénérés

$$\langle \gamma; LM', SM_s' | H_0 | \gamma; LM, SM_s \rangle$$

$$= \dots = A_{LS} \langle \gamma; LM', SM_s' | \vec{L} \cdot \vec{S} | \gamma; LM, SM_s \rangle$$

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

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

$$\begin{array}{ccc} |\gamma; LM, SM_s\rangle & \xrightarrow{\text{chang. de base}} & |\gamma; LS; JM_J\rangle \\ \vec{L}^2, L^z, \vec{S}^2, S^z & & \vec{L}^2, \vec{S}^2, \vec{J}^2, J^z \end{array}$$

signe de A_{LS}

$$\Delta E_{LSJ} = A_{LS} \frac{\hbar^2}{2} [\underline{J(J+1)} - L(L+1) - S(S+1)]$$

$$LS \xrightarrow{2S+1} L \quad \leftarrow \quad 2S+1, L_J \quad \left. \vphantom{\begin{array}{c} LS \\ L \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{valeurs} \\ \text{possibles} \\ \text{de } J \end{array}$$

$$J = |L-S|, \dots, L+S$$

3^{ème} règle de Hund

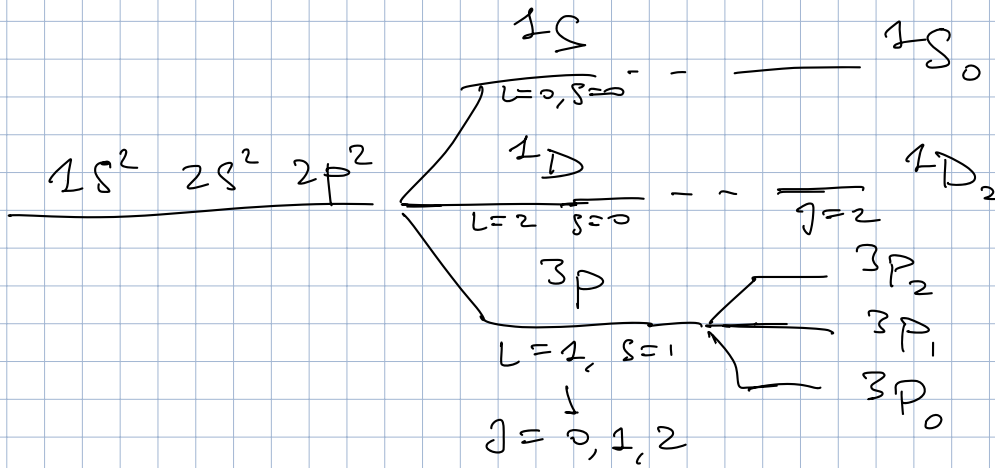
- $A_{LS} > 0$ si couche est moins qu'à moitié ou à moitié remplie

• $A_{LS} < 0$

si coude est plus qu'à moitié remplie

ex - C :

$A_{LS} > 0$



Spectre des atomes en N électrons

→ Transitions et règles de sélection

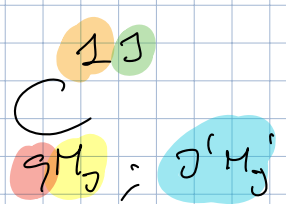
$\vec{D} = -e \sum_i \vec{r}_i$ (en approx. de dipole)

$\langle \gamma'; \underline{L'S'}; \underline{JM_J'} | e_a D_q | \gamma; \underline{LS}; JM_J \rangle \sim$ Wigner-Eckart
 $q = 0, \pm 1$

$\Delta L = L' - L = 0, \pm 1$
 $\Delta S = S' - S = 0$
 $\Delta J = J' - J = 0, \pm 1$
 $\Delta M_J = M_J' - M_J = q$

($L=0 \rightarrow L'=0$ impossible)

($J=0 \rightarrow J'=0$ impossible)

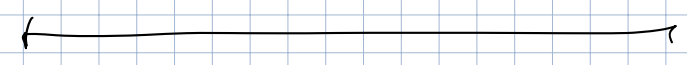


$\sum_{M M_S} \sum_{M' M_S'} \sum_{M M_S, J M_J} \sum_{M' M_S', J M_J'} \langle \gamma'; L' M' (S' M_S') | e_a D_q | \gamma; L M (S M_S) \rangle$
 $\sim \sum_{M M_S, J M_J} \sum_{M' M_S', J M_J'} \langle \gamma'; L' M' (S' M_S') | e_a D_q | \gamma; L M (S M_S) \rangle$

(Les atomes hydrogénéoïdes (alcalins, ions...))

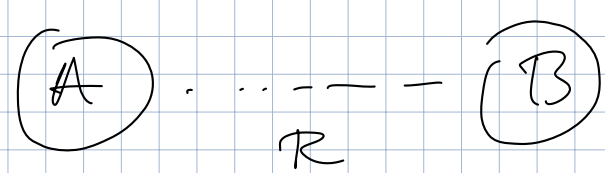
1 seul électron sur la couche externe

$$\Delta l = \frac{\Delta L = \cancel{0} \pm 1}{1}$$

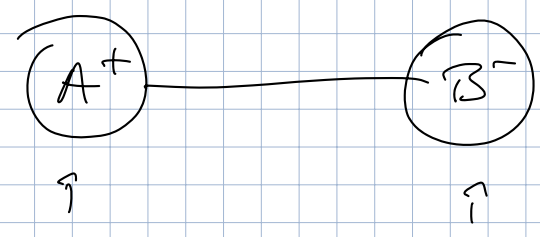


Pu des
atomes à
N électrons
 $Z \leq 40$

MOLECULES diatomiques



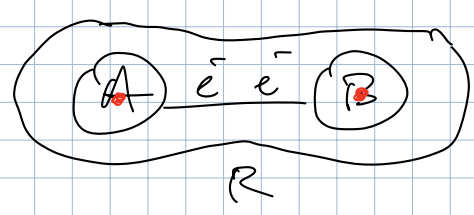
lien ionique



$$- \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Comparez l'énergie
d'ionisation

lien covalent



$$R \sim a_0$$

