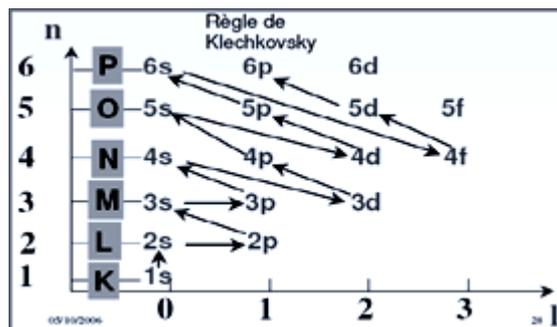


Configuration électronique et règle de Madelung

nous pouvons alors répartir les N électrons de l'atome dans les différentes couches et sous couches électroniques afin d'obtenir la configuration électronique de cet atome. Ce remplissage se fait en mettant les électrons dans les orbitales de plus basses énergie dans l'ordre : $e_{1s} < e_{2s} < e_{2p} < e_{3s} \dots$ où e_{nl} est l'énergie de l'électron dans l'orbitale nl .

Ce remplissage se fait en respectant la **règle de Klechkovsky** connue également sous le nom **règle de Madelung** :

Les E_{nl} croient avec $(n + l)$ et à $(n + l)$ constante ces énergies augmentent avec n



Cette règle de remplissage donne la configuration de l'état fondamental d'un atome à N électrons.

Application :

Ecrire les configurations électroniques de ${}^8\text{O}$ et ${}^{13}\text{Al}$.

${}^8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$

Pour ${}^8\text{O}$ on a 2 électrons dans $1s$, 2 électrons dans $2s$ et 4 électrons dans $2p$.

${}^{13}\text{Al} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$: Pour ${}^{13}\text{Al}$ l'on a 2 électrons dans $1s$, 2 électrons dans $2s$, 6 électrons dans $2p$, 2 électrons dans $3s$ et un électron dans $3p$.

Principe d'exclusion de Pauli

Nous revenons au cas du fondamental hélium, sa configuration électronique est $1s^2$.

Nous pouvons le représenter par des cases quantiques $\boxed{\uparrow\downarrow}$

Les deux électrons se mettent dans la case correspondante à $m_l = 0$, avec pour l'électron 1 $m_s = +1/2$ et pour l'électron 2 $m_s = -1/2$.

Comme déjà vu dans le chapitre I, pour décrire complètement un état électronique, il faut tenir compte du spin (propriété intrinsèque des électrons), même si celui-ci ne figure pas explicitement dans l'expression de l'hamiltonien. La fonction d'onde totale décrivant cet état à deux électrons est une spin-orbitale :

$$\psi_{nlm_l m_s}(1,2) = \psi_{100\frac{1}{2}}(1) \psi_{100-\frac{1}{2}}(2)$$

Ces deux électrons étant indiscernables et l'électron 1 peut échanger de place avec l'électron 2, et c'est aussi un état possible ($m_{s1} = -1/2$ et $m_{s2} = +1/2$). Cet échange se fait par un changement de signe de la fonction d'onde, on dit que la fonction d'onde est

antisymétrique par rapport à cette permutation. L'écriture (13) ne représente plus l'état correct de ces deux électrons et une écriture plus significative est celle tenant compte de tous les états possibles en incluant les changements de signe dus aux échanges ou aux permutations des électrons (les permutations peuvent affecter aussi bien l'état de spin que les positions spatiales). L'état de ce système à 2 électrons est donc donné par la spin-orbitale :

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(1)\psi(2) - \psi(2)\psi(1)]$$

Dans le cas général d'un système à N fermions (particules à spin demi-entier) identiques tel que les électrons, la fonction d'onde est un produit antisymétrique de fonctions d'ondes mono-électroniques. Ce produit est antisymétrique par rapport à l'échange des N particules deux à deux. Cette fonction d'onde totale est donnée par un déterminant de Slater.

Principe d'exclusion de Pauli :

L'état électronique complet d'un système à N fermions est complètement défini par la donnée de n l m_l et m_s. La fonction d'onde du système à N fermions identiques est antisymétrique par rapport aux permutations possibles de ces particules. Les particules identiques doivent différer au moins par un nombre quantique.

Couplage Russel-Sunderson et règle de Hund

1/ Couplage RS et notation spectroscopique

Nous avons signalé au chapitre II que le couplage spin-orbite est également connu sous le nom de couplage RS (Russel-Sunderson). Ce couplage consiste à coupler le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin afin d'obtenir le moment cinétique électronique total.

*Nous rappelons que les notations passent des lettres en minuscule vers des lettres en majuscules :

- le moment cinétique orbital 'L' représente le moment cinétique orbital total des N électrons :

L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, ... est relatif respectivement aux états S, P, D, F, G, H, ...

-le moment cinétique de spin 'S' représente le moment cinétique de spin total des N électrons :

S = 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2 ... est relatif respectivement à un des états dont la multiplicité est donnée par : 2S + 1 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, ... et ces états sont appelés respectivement singulet, doublet, triplet, quadruplet, quintuplet, sextuplet, ...

*Toutes les règles déjà vues (dans le chapitre II pour un système à un électron), concernant la sommation de deux moments cinétiques dans le cadre du modèle vectoriel, restent valables pour un système à 2 électrons.

$$\vec{L} = \vec{l}_1 + \vec{l}_2$$

\vec{l}_1 étant le moment cinétique orbital de l'électron 1

\vec{l}_2 étant le moment cinétique orbital de l'électron 2

Alors

$$|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2$$

Et :

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$$

\vec{s}_1 étant le moment cinétique de spin de l'électron 1

\vec{s}_2 étant le moment cinétique de spin de l'électron 2

Alors

$$|s_1 - s_2| \leq S \leq s_1 + s_2$$

La question qui se pose est comment déterminer le moment cinétique orbital total pour les N électrons et le moment cinétique de spin total ?

-Nous rappelons que pour une sous couche complète (entièrement remplie par les électrons) la somme des moments cinétiques orbitaux est **nulle** et celle de spin est **nulle** également. En effet, on peut remonter respectivement à L et S à partir des différentes valeurs de M_L et de M_S .

Rappelons que :

$$-L \leq M_L \leq L \quad \text{et} \quad -S \leq M_S \leq S$$

Pour trouver M_L il faut sommer tous les m_l électroniques notés m_{li} et de même pour M_S :

$$M_L = \sum_i m_{li} \quad \text{et} \quad M_S = \sum_i m_{si}$$

Nous pouvons alors conclure que les sous couches entièrement remplies ne participent pas au moment cinétique. Pour trouver le moment cinétique total donc, on ne considère que la somme des moments cinétiques relatifs aux sous couches non totalement remplies.

Comment faire dans la pratique et quels sont les règles à respecter ??

- Si la configuration électronique est de la forme $nl \, nl'$, les électrons ne sont pas équivalents (différent déjà par un nombre quantique, ici c'est l') : pas de problèmes particuliers le moment cinétique total orbital s'obtient par sommation des moments cinétiques orbitaux de chaque électron, pareil pour le spin total et tous les états sont pris (aucune sorte d'interdiction).
- Si la configuration électronique s'écrit sous la forme $nl \, nl'^2$ à ce moment il faut déterminer le moment cinétique total orbital et de spin de nl'^2 (les deux électrons ici sont équivalents) en faisant attention à respecter le principe d'exclusion de Pauli (jeu de nombres quantiques différents) et le principe d'indiscernabilité (qui permet de ne pas compter le même état deux fois) ce qui permet de garder uniquement les termes pour lesquels **(S+L) est pair**. Par la suite chaque terme spectral va être combiné avec l'électron nl pour fournir les termes spectraux définitifs.
- Si une sous couche nl^x contient plus que deux électrons (dans ce cas x), il faut voir en premier si la sous couche qui lui est complémentaire n'est pas plus simple. Cette sous couche complémentaire $nl^{(y-x)}$ a la même dégénérescence que la sous couche nl^x et par la suite les mêmes états spectraux et les même niveaux

d'énergies (nous rappelons que y est le nombre total d'électrons que peut contenir la sous couche nl)

Exemple la sous couche np^2 est la sous couche complémentaire de np^4 ou la sous couche nd^2 est la sous couche complémentaire de nd^8 .

- Si une sous couche contient de 3 électrons équivalents à plus, le problème devient plus compliqué et il faut construire le M_L et M_S à partir des m_{li} et m_{si} en faisant attention à respecter le principe de Pauli et d'indiscernabilité, donc on combinera tous les termes $(\begin{smallmatrix} m_{s_1} & m_{s_2} & m_{s_3} & \dots & m_{s_i} \\ m_{l_1} & m_{l_2} & m_{l_3} & \dots & m_{l_i} \end{smallmatrix})$ connus sous le nom de déterminants de Slater afin d'accéder aux M_L et M_S totaux et par la suite aux termes spectraux de la configuration électronique.

Notation spectroscopique :

- Les états spectraux d'un atome à N électrons sont notés :

$$2S+1 \mathbf{L}$$

L et S sont obtenus en considérant les règles de somme citées précédemment.

- Les niveaux d'énergies d'un atome à N électrons sont notés :

$$2S+1 \mathbf{L}_J$$

où J représente le moment cinétique total des N électrons obtenu en couplant L et S :

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

Avec :

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

Calcul de la dégénérescence :

Nous pouvons calculer la dégénérescence de plusieurs manières : soit directement à partir de la configuration électronique, soit à partir des termes spectraux ou à partir des niveaux d'énergie.

a- A partir de la configuration électronique :

- si on est dans le cas d'électrons non équivalents la dégénérescence est alors le produit des dégénérescences relatives à chaque électron i dans la sous couche l_i :

$$g = \prod_i 2(2l_i + 1)$$

- si on est dans le cas de x électrons équivalents nl^x et la sous couche peut contenir au plus y électrons alors la dégénérescence est :

$$g = \frac{y!}{x!(y-x)!}$$

b- A partir des termes spectraux :

Dans ce cas la dégénérescence totale de la configuration est :

$$g = \sum_i (2S_i + 1)(2L_i + 1)$$

Cette somme se fait sur tous les termes spectraux de la configuration électronique

c- A partir des niveaux d'énergie :

Dans ce cas la dégénérescence totale de la configuration est :

$$g = \sum_i (2J_i + 1)$$

Cette somme se fait sur tous les niveaux d'énergie de la configuration électronique

Classement des niveaux d'énergie et règle de Hund

Une fois les niveaux d'énergie (en couplage RS) d'une configuration électronique sont trouvés, on peut se demander quel est celui qui correspond au fondamental (niveau de plus basse énergie) et ceux qui correspondent aux différents états excités.

Ce classement est donné par une règle appelé **la règle de Hund** :

Le niveau de plus basse énergie correspond à celui ayant le Spin maximal (S_{\max}). Dans le cas où on a plusieurs niveaux ayant le même S_{\max} , on choisit alors parmi eux celui ayant le moment cinétique orbital maximal (L_{\max}). Dans le cas où les sous couches non entièrement remplies de la configuration sont moins qu'à moitié remplies, à ce moment on prend le niveau correspondant au moment cinétique total minimum (J_{\min}) dans le cas contraire c'est (J_{\max})

nl^x avec $x < y/2$ donc J_{\min}

nl^x avec $x > y/2$ donc J_{\max}

Cette règle permet alors de classer les niveaux d'énergie du plus bas énergétiquement vers les plus hauts énergétiquement. Le niveau de plus basse énergie correspond à l'état fondamental de la configuration considérée, nous avons l'habitude de l'appeler **niveau de Hund**.

Le choix de ce niveau se fait en premier en choisissant le spin maximum que donne l'ensemble des électrons. C'est à dire en répartissant les électrons dans la sous couche qu'ils occupent dans les différentes cases relatives aux différentes valeurs de m_l et il faut faire en sorte d'éviter le plus possible que dans une même case on place deux électrons (bien sûr l'un avec $m_s = +1/2$ et l'autre avec $m_s = -1/2$). Ces 2 électrons vont se repousser plus que ceux placés dans deux cases ayant des m_l différents et cette répulsion ne favorise pas un état de basse énergie.

Règles de sélection en couplage RS

Nous avons vu au chapitre I qu'une transition électronique n'est possible entre deux configurations électroniques que si $\Delta l = \pm 1$. Cette règle est la première à vérifier et reste toujours valable.

Nous pouvons également voir la parité en calculant l'opérateur parité $(-1)^{\sum l_i}$ alors une transition entre deux configurations électroniques n'est possible que si l'opérateur parité change de signe (l_i est le moment cinétique orbital de chaque électron i).

Une fois le couplage RS établi, les transitions entre différents niveaux énergétiques issus des configurations C1 et C2 pour lesquelles $\Delta l = \pm 1$ (ou opérateur parité change de signe), peuvent avoir lieu si les règles suivantes appelées 'règles de sélection en couplage RS' sont respectées :

$$\begin{aligned} \Delta S &= 0 \text{ (états de même multiplicité)} \\ \Delta L &= 0, \pm 1 \text{ avec interdiction pour la transition } L = 0 \text{ vers } L' = 0 \\ \Delta J &= 0, \pm 1 \text{ avec interdiction pour la transition } J = 0 \text{ vers } J' = 0 \end{aligned}$$

Dans la pratique pour rechercher le nombre de transitions possibles entre niveaux $2S+1 L_J$ provenant de deux configurations électroniques C1 et C2, il faut appliquer les règles de sélection dans l'ordre cité afin d'éviter les confusions.

Application

On donne les configurations électroniques C1 : 3p3d et C2 : 3p²

a/ Calculer la dégénérescence totale de C1 et celle de C2

b/ Déterminer les états spectraux de ces deux configurations et leurs dégénérescence

c/ Déterminer les niveaux d'énergies relatifs à C1 et C2 et leurs dégénérescence

d/ déterminer le terme de Hund pour C1 et celui relatif à C2

e/ Peut il y avoir transition électronique entre C1 et C2 ? Justifiez votre réponse

f/ Donner le nombre de transitions électroniques possibles entre C1 et C2