

CHAPITRE IV

ATOMES A PLUSIEURS ELECTRONS

1. Principe d'exclusion de Pauli
2. Notation spectroscopique de la configuration électronique
3. Couplage Spin-Orbite
4. Notation spectroscopique des états atomiques

La mécanique quantique décrit assez bien l'atome d'hydrogène et explique son spectre. Malheureusement, la généralisation et surtout la solution de l'équation de SCHRÖDINGER devient rapidement inexplicable à mesure que le nombre d'électrons augmente autour du noyau.

Principe d'exclusion de Pauli

L'état quantique d'un électron est défini par les nombres quantiques n, l, m_l et m_s . Le principe d'exclusion interdit à tout électron d'avoir exactement les mêmes nombres quantiques qu'un autre électron du système. Cela limite donc le nombre d'électrons par couche :

Dans la première couche caractérisée par $n = 1$, ($l = 0$, donc $m_l = 0$), il n'y a que deux possibilités, correspondant aux états $m_s = \pm \frac{1}{2}$, cette couche ne peut donc accepter que deux électrons.

De même, dans la seconde couche caractérisée par $n = 2$

$$n = 2; \left\{ \begin{array}{l} l = 0, \quad m_l = 0; \quad m_s = \pm \frac{1}{2} ; \text{ donc deux états: } \left(2, 0, 0, +\frac{1}{2} \right) \text{ et } \left(2, 0, 0, -\frac{1}{2} \right) \\ l = 1, \left\{ \begin{array}{l} m_l = -1; \quad m_s = \pm \frac{1}{2} ; \text{ donc deux états: } \left(2, 1, -1, +\frac{1}{2} \right) \text{ et } \left(2, 1, -1, -\frac{1}{2} \right) \\ m_l = 0; \quad m_s = \pm \frac{1}{2} ; \text{ donc deux états: } \left(2, 1, 0, +\frac{1}{2} \right) \text{ et } \left(2, 1, 0, -\frac{1}{2} \right) \\ m_l = +1; \quad m_s = \pm \frac{1}{2} ; \text{ donc deux états: } \left(2, 1, +1, +\frac{1}{2} \right) \text{ et } \left(2, 1, +1, -\frac{1}{2} \right) \end{array} \right. \end{array} \right.$$

On a alors 4 possibilités et pour chacune, $m_s = \pm \frac{1}{2}$, donc la seconde couche peut accepter huit électrons (deux pour $l = 0$ et six pour $l = 1$) ; et ainsi de suite. De manière générale la $n^{\text{ième}}$ couche accepte $2n^2$ électrons.

Notation spectroscopique de la configuration électronique

Si on fait l'hypothèse en première approximation que les électrons se déplacent indépendamment dans le champ nucléaire et le champ moyen créé par les autres électrons on peut recueillir un grand nombre d'information sur le caractère des états des atomes a plusieurs électrons.

On désigne habituellement un niveau de n donné par une lettre majuscule comme l'indique le tableau suivant :

n	1	2	3	4	5	6
Niveau	K	L	M	N	O	P

De même une lettre de l'alphabet correspondant à la valeur de l selon le tableau suivant :

l	0	1	2	3	4	5
Notation	s	p	d	f	g	h

Sur une même couche, différentes valeurs de l sont possibles, chacune d'entre elles définit une sous couche. Par exemple pour la configuration du bore (**B**) dans l'état fondamentale est : $1s^2 2s^2 2p^1$.

Le remplissage pour la plupart des atomes est représenté sur la figure ci-dessous :

<i>Couche</i>	<i>Niveau</i>		Nombre maximum d'électrons	Nombre total d'électrons
<i>P</i>	<i>6p</i>	_____	6	86
	<i>5d</i>	_____	10	
	<i>4f</i>	_____	14	
	<i>6s</i>	_____	2	
<i>O</i>	<i>5p</i>	_____	6	54
	<i>4d</i>	_____	10	
	<i>5s</i>	_____	2	
<i>N</i>	<i>4p</i>	_____	6	36
	<i>3d</i>	_____	10	
	<i>4s</i>	_____	2	
<i>M</i>	<i>3p</i>	_____	6	18
	<i>3s</i>	_____	2	
<i>L</i>	<i>2p</i>	_____	6	10
	<i>2s</i>	_____	2	
<i>K</i>	<i>1s</i>	_____	2	2

Notation spectroscopique des états atomiques

Chaque état d'un atome est parfaitement caractérisé par la connaissance de l'ensemble de nombres quantiques L, S et J , respectivement associés au moment cinétique orbital total, au moment cinétique total de spin et au moment cinétique total de l'atome.

La valeur particulière de L pour l'état atomique donné est représenté par une lettre majuscule selon le code ci-dessous :

L	0	1	2	3	4	5
Symbole	S	P	D	F	G	H

Les états atomiques sont spécifiés en représentant le symbole littéral de L avec la valeur de $2S + 1$ en exposant en tête et la valeur de J en indice. Par exemple, toujours pour le bore (**B**) dans l'état fondamental, $L = 1, S = \frac{1}{2}$ et $J = \frac{1}{2}$, la notation spectroscopique est ${}^2P_{\frac{1}{2}}$

Couplage \vec{L}, \vec{S}

Le traitement mathématique des états atomiques à plusieurs électrons est rendu compliqué car en dehors des interactions coulombiennes des électrons et du noyau il existe aussi des interactions coulombiennes résiduelles des électrons, des interactions des moments cinétiques orbitaux des électrons et des spins et des interactions des spins des différents électrons. Russel et Saunders (1925), ont proposé un modèle dit de *Couplage \vec{L}, \vec{S}* pour l'interprétation des états atomiques des atomes légers et moyennement lourds.

Dans le cas d'un *Couplage \vec{L}, \vec{S}* , moment cinétique \vec{L} de l'atome est la somme vectorielle des moments cinétiques orbitaux des différents électrons.

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

De même le spin de l'atome

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

Le moment angulaire total de l'atome est :

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

Leurs modules sont :

$$|\vec{L}|^2 = L(L + 1)\hbar^2 \quad |\vec{S}|^2 = S(S + 1)\hbar^2 \quad |\vec{J}|^2 = J(J + 1)\hbar^2$$

Leurs composantes sur Z

$$L_z = M_L \hbar \quad S_z = M_S \hbar \quad J_z = M_J \hbar$$

Les nombres quantiques de ces composantes sont reliés à ceux des électrons individuels par les règles d'additions suivantes

$$M_L = \sum_i (m_l)_i \quad M_S = \sum_i (m_s)_i \quad M_J = M_L + M_S$$

Connaissant M_S , M_L et M_J on peut trouver \vec{L} , \vec{S} et \vec{J} , d'après les conditions

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, -L$$

$$M_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -S$$

$$M_J = J, J - 1, J - 2, \dots, -J$$