

TD 4: Solution
Physique atomique
Filière SMP _ PF6

Solution

Exercice 1.

1. On considère la configuration excitée de l'atome du magnésium : $[N_e] 3s^1 3p^1$

a- La sous couche $3s^1$ contient deux positions et un électron. Donc, le nombre de possibilité (la dégénérescence) de placer l'électron dans cette sous couche est :

$$g_1 = C_2^1 = \frac{2!}{1!(2-1)!} = 2$$

La sous couche $3p^1$ contient six positions et un électron. Donc, le nombre de possibilité (la dégénérescence) de placer l'électron dans cette sous couche est :

$$g_2 = C_6^1 = \frac{6!}{1!(6-1)!} = 6$$

La dégénérescence totale de cette configuration est donc : $G = g_1 \cdot g_2 = 12$

b- Les deux électrons sont non équivalents car, ils appartiennent à deux sous couches différentes s et p .

c- Pour déterminer les termes spectraux avec la structure fine $^{2s+1}X_j$ de la configuration $[N_e] 3s^1 3p^1$, il faut déterminer tous les triplets $(\mathbb{L}, s, j)$ correspondant.

La détermination de $(\mathbb{L}, s, j)$ de l'atome du magnésium excité consiste à déterminer $(\mathbb{L}_i, s_i)$ de chaque électron (*on s'intéresse seulement aux électrons appartenant aux sous couches non saturées*)

- Le premier électron appartient à la sous couche $3s^1$. Donc, son nombre quantique orbital est $\mathbb{L}_1 = 0$, et son nombre quantique de spin est $s_1 = \frac{1}{2}$.

- Le deuxième électron appartient à la sous couche $3p^1$. Donc, son nombre quantique orbital est $\mathbb{L}_2 = 1$, et son nombre quantique de spin est $s_2 = \frac{1}{2}$.

Le nombre quantique orbital total $\mathbb{L}$ de l'atome est donnée par :

$$\mathbb{L}_1 - \mathbb{L}_2 \leq \mathbb{L} \leq \mathbb{L}_1 + \mathbb{L}_2$$

$$|1 - 0| \leq \mathbb{L} \leq 1 + 0$$

$$1 \leq \mathbb{L} \leq 1$$

Par la suite, $\mathbb{X}$ prend une seule valeur : $\mathbb{X} = 1$

Le nombre quantique de spin total s de l'atome est donnée par :

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

$$\left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| \leq s \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$$

$$0 \leq s \leq 1$$

Par la suite, s prend deux valeurs : $s \in \{0,1\}$

Ce qui donne deux couples $(\mathbb{X}, s) = (1,0)$ et $(1,1)$, par la suite deux termes spectraux sans structure fine $(\mathbb{X}, s) = (1,0)$ est représenté par le symbole 1P et $(\mathbb{X}, s) = (1,1)$ est représenté par le symbole 3P .

Si on tient compte de la structure fine (couplage spin-orbite), il faut déterminer les nombres quantiques totales j possibles pour chaque couple $(\mathbb{X}, s)$ donné.

- Pour le couple $(\mathbb{X}, s) = (1,0)$, (symbole 1P):

$$|\mathbb{X} - s| \leq j \leq \mathbb{X} + s$$

$$|1 - 0| \leq j \leq 1 + 0$$

$$1 \leq j \leq 1$$

- On a donc une seule valeur de $j=1$, donc un seul terme spectral 1P_1 , dont la dégénérescence est $g_1 = 2j + 1 = 3$.

- Pour le couple $(\mathbb{X}, s) = (1,1)$, (symbole 3P):

$$|\mathbb{X} - s| \leq j \leq \mathbb{X} + s$$

$$|1 - 1| \leq j \leq 1 + 1$$

$$0 \leq j \leq 2$$

- On a donc trois valeurs de $j \in \{0,1,2\}$, donc trois termes spectraux :

- 3P_0 dont la dégénérescence est $g_2 = 2j + 1 = 1$.

- 3P_1 dont la dégénérescence est $g_3 = 2j + 1 = 3$.

- 3P_2 dont la dégénérescence est $g_4 = 2j + 1 = 5$.

La dégénérescence totale est donc :

$$G = \sum_{i=1}^4 g_i = 10$$

2. On considère la configuration excitée d'un atome donné : $np^1 n' p^1$

a- La sous couche np^1 contient six positions et un électron. Donc, le nombre de possibilité (la dégénérescence) de placer l'électron dans cette sous couche est :

$$g_1 = C_6^1 = \frac{6!}{1!(6-1)!} = 6$$

La sous couche $n'p^1$ contient six positions et un électron. Donc, le nombre de possibilité (la dégénérescence) de placer l'électron dans cette sous couche est :

$$g_2 = C_6^1 = \frac{6!}{1!(6-1)!} = 6$$

La dégénérescence totale de cette configuration est donc : $G = g_1 \cdot g_2 = 36$

b- Les deux électrons sont non équivalents car, ils appartiennent à deux couches n et n' différentes.

c- Pour déterminer les termes spectraux avec la structure fine $^{2s+1}X_j$ de la configuration $np^1 n' p^1$, il faut déterminer tous les triplets (ℓ, s, j) correspondant.

La détermination de (ℓ, s, j) pour cet atome excité consiste à déterminer (ℓ_i, s_i) de chaque électron.

- Le premier électron appartient à la sous couche np^1 . Donc, son nombre quantique orbital est $\ell_1 = 1$, et son nombre quantique de spin est $s_1 = \frac{1}{2}$.
- Le deuxième électron appartient à la sous couche $n' p^1$. Donc, son nombre quantique orbital est $\ell_2 = 1$, et son nombre quantique de spin est $s_2 = \frac{1}{2}$.

Le nombre quantique orbital total ℓ de l'atome est donnée par :

$$\ell_1 - \ell_2 \leq \ell \leq \ell_1 + \ell_2$$

$$|1 - 1| \leq \ell \leq 1 + 1$$

$$0 \leq \ell \leq 2$$

Par la suite, ℓ prend trois valeurs : $\ell \in \{0, 1, 2\}$

Le nombre quantique de spin total s de l'atome est donnée par :

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

$$\left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| \leq s \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$$

$$0 \leq s \leq 1$$

Par la suite, s prend deux valeurs : $s \in \{0,1\}$

Ce qui donne six couples $(\mathbb{L}, s) = (0,0), (0,1), (1,0), (1,1), (2,0)$ et $(2,1)$, par la suite six termes spectraux sans structure fine :

$(\mathbb{L}, s) = (0,0)$ est représenté par le symbole 1S dégénéré $g_1 = (2\mathbb{L} + 1)(2s + 1) = 1$ fois.

$(\mathbb{L}, s) = (0,1)$ est représenté par le symbole 3S dégénéré $g_2 = (2\mathbb{L} + 1)(2s + 1) = 3$ fois.

$(\mathbb{L}, s) = (1,0)$ est représenté par le symbole 1P dégénéré $g_3 = (2\mathbb{L} + 1)(2s + 1) = 3$ fois.

$(\mathbb{L}, s) = (1,1)$ est représenté par le symbole 3P dégénéré $g_4 = (2\mathbb{L} + 1)(2s + 1) = 9$ fois.

$(\mathbb{L}, s) = (2,0)$ est représenté par le symbole 1D dégénéré $g_5 = (2\mathbb{L} + 1)(2s + 1) = 5$ fois.

$(\mathbb{L}, s) = (2,1)$ est représenté par le symbole 3D dégénéré $g_6 = (2\mathbb{L} + 1)(2s + 1) = 15$ fois.

Ce qui donne au total:

$$G = \sum_{i=1}^6 g_i = 36$$

Le classement de ces termes spectraux suivant leurs énergies se fait selon les règles de Hud.

- D'abord ceux qui ont le nombre quantique de spin s le plus grand, autrement dit la multiplicité $2s+1$ la plus grande sont ceux d'énergie minimale :

$$(^3S, ^3P, ^3D) < (^1S, ^1P, ^1D)$$

- Pour ceux qui ont la même multiplicité, se sont ceux qui ont le nombre quantique orbital $\mathbb{L}$ le plus grand sont ceux d'énergie minimale.

$$^3D < ^3P < ^3S < ^1D < ^1P < ^1S$$

Si on tient compte de la structure fine (couplage spin-orbite), il faut déterminer les nombres quantiques totales j possibles pour chaque couple $(\mathbb{L}, s)$ donné.

- Pour le couple $(\mathbb{L}, s) = (0,0)$ (symbole 1S):

$$|\mathbb{L} - s| \leq j \leq \mathbb{L} + s$$

$$|0-0| \leq j \leq 0+0$$

$$0 \leq j \leq 0$$

- On a donc une seule valeur de $j=0$, donc un seul terme spectral 1S_0 dont la dégénérescence est $g_1 = 2j+1 = 1$.

- Pour le couple $(\mathbb{X}, s) = (0, 1)$ (symbole 3S):

$$|\mathbb{X} - s| \leq j \leq \mathbb{X} + s$$

$$|0-1| \leq j \leq 0+1$$

$$1 \leq j \leq 1$$

On a donc une seule valeur de $j=1$, donc un seul terme spectral 3S_1 dont la dégénérescence est $g_2 = 2j+1 = 3$.

- Pour le couple $(\mathbb{X}, s) = (1, 0)$ (symbole 1P):

$$|\mathbb{X} - s| \leq j \leq \mathbb{X} + s$$

$$|1-0| \leq j \leq 1+0$$

$$1 \leq j \leq 1$$

- On a donc une seule valeur de $j=1$, donc un seul terme spectral 1P_1 dont la dégénérescence est $g_3 = 2j+1 = 3$.

- Pour le couple $(\mathbb{X}, s) = (1, 1)$ (symbole 3P):

$$|\mathbb{X} - s| \leq j \leq \mathbb{X} + s$$

$$|1-1| \leq j \leq 1+1$$

$$0 \leq j \leq 2$$

- On a donc trois valeurs de $j \in \{0, 1, 2\}$, donc trois termes spectraux :

- 3P_0 dont la dégénérescence est $g_4 = 2j+1 = 1$.

- 3P_1 dont la dégénérescence est $g_5 = 2j+1 = 3$.

- 3P_2 dont la dégénérescence est $g_6 = 2j+1 = 5$.

- Pour le couple $(\mathbb{L}, s) = (2, 0)$ (symbole 1D):

$$|\mathbb{L} - s| \leq j \leq \mathbb{L} + s$$

$$|2 - 0| \leq j \leq 2 + 0$$

$$2 \leq j \leq 2$$
- On a donc une seule valeur de $j = 2$, donc un seul terme spectral 1D_2 dont la dégénérescence est $g_7 = 2j + 1 = 5$.
- Pour le couple $(\mathbb{L}, s) = (2, 1)$ (symbole 3D):

$$|\mathbb{L} - s| \leq j \leq \mathbb{L} + s$$

$$|2 - 1| \leq j \leq 2 + 1$$

$$1 \leq j \leq 3$$
- On a donc trois valeurs de $j \in \{1, 2, 3\}$, donc trois termes spectraux :
-
- 3D_1 dont la dégénérescence est $g_8 = 2j + 1 = 3$.
- 3D_2 dont la dégénérescence est $g_9 = 2j + 1 = 5$.
- 3D_3 dont la dégénérescence est $g_{10} = 2j + 1 = 7$.

La dégénérescence totale est donc :

$$G = \sum_{i=1}^{10} g_i = 36$$

Le classement de ces termes spectraux suivant leurs énergies se fait selon les règles de Hud.

- D'abord ceux qui ont le nombre quantique de spin s le plus grand, autrement dit la multiplicité $2s+1$ la plus grande sont ceux d'énergie minimale :

$$(^3S_1, ^3P_j, ^3D_j) < (^1S_0, ^1P_1, ^1D_2)$$

- Pour ceux qui ont la même multiplicité $2s=1$, se sont ceux qui ont le nombre quantique orbital $\mathbb{L}$ le plus grand sont ceux d'énergie minimale.

$$^3D_j < ^3P_j < ^3S_j < ^1D_2 < ^1P_1 < ^1S_0$$

- Pour ceux qui ont le même nombre quantique $\mathbb{L}$ et le même nombre quantique s , se sont ceux qui ont le j le plus petit qui ont l'énergie minimale car le nombre d'électron sur chaque sous couche est inférieure à la moitié des positions possibles (1 électron $< 6/2=3$ positions). D'où :

$$({}^3D_1 < {}^3D_2 < {}^3D_3 < {}^3P_0 < {}^3P_1 < {}^3P_2 < {}^3S_1) < {}^1D_2 < {}^1P_1 < {}^1S_0$$

3. On considère la configuration excitée d'un atome donné : np^2

- a- La sous couche np^2 contient six positions et deux électrons. Donc, le nombre de possibilité (la dégénérescence) de placer les deux électrons dans cette sous couche est :

$$G = C_6^2 = \frac{6!}{2!(6-2)!} = 15$$

- b- Les deux électrons sont **équivalents** car, ils appartiennent à la même couche **n** et la même sous couche **p**.

- b- Pour déterminer les termes spectraux avec la structure fine ${}^{2s+1}X_J$ de la configuration np^2 , il faut déterminer tous les triplets (ℓ, s, j) correspondant.

La détermination de (ℓ, s, j) pour cet atome consiste à déterminer (ℓ_i, s_i) de chaque électron.

- Le premier électron appartient à la sous couche np . Donc, son nombre quantique orbital est $\ell_1 = 1$, et son nombre quantique de spin est $s_1 = \frac{1}{2}$.
- Le deuxième électron appartient à la sous couche np . Donc, son nombre quantique orbital est $\ell_2 = 1$, et son nombre quantique de spin est $s_2 = \frac{1}{2}$.

Le nombre quantique orbital total ℓ de l'atome est donnée par :

$$\ell_1 - \ell_2 \leq \ell \leq \ell_1 + \ell_2$$

$$|1 - 1| \leq \ell \leq 1 + 1$$

$$0 \leq \ell \leq 2$$

Par la suite, ℓ prend trois valeurs : $\ell \in \{0, 1, 2\}$

Le nombre quantique de spin total s de l'atome est donnée par :

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

$$\left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right| \leq s \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$$

$$0 \leq s \leq 1$$

Par la suite, s prend deux valeurs : $s \in \{0,1\}$

Ce qui donne six couples $(\mathbb{X}, s) = (0,0), (0,1), (1,0), (1,1), (2,0)$ et $(2,1)$, Mais attention à la règle suivante :

Règle : Lorsque les deux électrons sont équivalents, il faut prendre seulement les couples $(\mathbb{X}, s)$ qui satisfont la condition suivante :

$$\mathbb{X} + s = \text{pair}$$

Ce qui limite le nombre de couples à trois $(\mathbb{X}, s) = (0,0), (1,1)$ et $(2,0)$. Par la suite trois termes spectraux sans structure fine :

$(\mathbb{X}, s) = (0,0)$ est représenté par le symbole 1S dégénéré $g_1 = (2\mathbb{X} + 1)(2s + 1) = 1$ fois.

$(\mathbb{X}, s) = (1,1)$ est représenté par le symbole 3P dégénéré $g_2 = (2\mathbb{X} + 1)(2s + 1) = 9$ fois.

$(\mathbb{X}, s) = (2,0)$ est représenté par le symbole 1D dégénéré $g_3 = (2\mathbb{X} + 1)(2s + 1) = 5$ fois.

Ce qui donne au total comme dégénérescence:

$$G = \sum_{i=1}^3 g_i = 15$$

Le classement de ces termes spectraux suivant leurs énergies se fait selon :

$$^3P < ^1D < ^1S$$

Si on tient compte de la structure fine (couplage spin-orbite), il faut déterminer les nombres quantiques totales j possibles pour chaque couple $(\mathbb{X}, s)$ donné.

- Pour le couple $(\mathbb{X}, s) = (0,0)$ (symbole 1S):

$$|\mathbb{X} - s| \leq j \leq \mathbb{X} + s$$

$$|0 - 0| \leq j \leq 0 + 0$$

$$0 \leq j \leq 0$$

- On a donc une seule valeur de $j = 0$, donc un seul terme spectral 1S_0 dont la dégénérescence est : $g_1 = 2j + 1 = 1$.

- Pour le couple $(\mathbb{X}, s) = (1,1)$ (symbole 3P):

$$|\mathbb{X} - s| \leq j \leq \mathbb{X} + s$$

$$|1-1| \leq j \leq 1+1$$

$$0 \leq j \leq 2$$

- On a donc trois valeurs de $j \in \{0,1,2\}$, donc trois termes spectraux :

- 3P_0 dont la dégénérescence est : $g_2 = 2j+1 = 1$.

- 3P_1 dont la dégénérescence est : $g_3 = 2j+1 = 3$.

- 3P_2 dont la dégénérescence est : $g_4 = 2j+1 = 5$.

- Pour le couple $(\mathbb{X}, s) = (2, 0)$ (symbole 1D):

$$|\mathbb{X} - s| \leq j \leq \mathbb{X} + s$$

$$|2 - 0| \leq j \leq 2 + 0$$

$$2 \leq j \leq 2$$

- On a donc une seule valeur de $j = 2$, donc un seul terme spectral 1D_2 dont la dégénérescence est : $g_5 = 2j+1 = 5$.

La dégénérescence totale est donc :

$$G = \sum_{J=1}^5 g_i = 15$$

Le classement de ces termes spectraux suivant leurs énergies se fait selon : les règles de Hud.

- D'abord ceux qui ont le nombre quantique de spin s le plus grand, autrement dit la multiplicité $2s+1$ la plus grande sont ceux d'énergie minimale :

$$^3P_j < (^1S_0, ^1D_2)$$

- Pour ceux qui ont la même multiplicité $2s=1$, se sont ceux qui ont le nombre quantique orbital $\mathbb{X}$ le plus grand sont ceux d'énergie minimale.

$$^3P_j < ^1D_2 < ^1S_0$$

- Pour ceux qui ont le même nombre quantique $\mathbb{X}$ et le même nombre quantique s , se sont ceux qui ont le j le plus petit qui ont l'énergie minimale car le nombre d'électron sur la sous couche p est inférieure à la moitié des positions possibles (2 électrons $< 6/2=3$ positions). D'où :

$$^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2 < ^1D_2 < ^1S_0$$