

CHAPITRE III : STRUCTURE DE L'ATOME EN MECANIQUE QUANTIQUE

La **physique classique** qui permet de connaître l'évolution au cours du temps d'un système à l'échelle macroscopique se révèle insuffisante pour rendre compte des phénomènes à l'échelle atomique. Il a fallu avoir recours à la mécanique ondulatoire pour remédier à ces problèmes.

III-1 Comportement ondulatoire de la matière et postulat de De Broglie

Planck et **Einstein** ont été conduits à attribuer à la lumière une nature à la fois ondulatoire et corpusculaire. Un rayonnement de longueur d'onde pourrait être décrit sous son aspect corpusculaire par des photon d'énergie $E = h\nu$ et de quantité de mouvement $p = h/\lambda$ où h est la constante de Planck.

En 1924, **Louis De Broglie** pensa étendre cette dualité onde-corpuscule à la matière : l'e- et plus généralement **toute particule matérielle possédait à la fois des propriétés ondulatoires et corpusculaires**. Il associa donc à une particule en mouvement caractérisée par une masse m et une vitesse v , une onde monochromatique de longueur d'onde λ . q :

$$\lambda = h/mv ; h : \text{Cte de Planck } (h = 6,625.10^{-34} \text{ J.s})$$

Ex :

Soit un ballon, de masse 400g, projeté à une vitesse de 30 m.s^{-1} (108 km.h^{-1}). Calculons la longueur d'onde associée au ballon :

$$\lambda_{\text{ballon}} = h/mv = \frac{6,625.10^{-34}}{400.10^{-3} \times 30} = 5,5.10^{-35} \text{ m} = 5,5.10^{-25} \text{ \AA}$$

λ_{ballon} est **impossible à mesurer** $\Rightarrow$ n'a donc pas de signification physique.

Par contre un e- de masse $9,1.10^{-31} \text{ kg}$ animé de la même vitesse (30 m.s^{-1}) aura une longueur d'onde :

$$\lambda_{e^-} = h/mv = \frac{6,625.10^{-34}}{9,1.10^{-31} \times 30} = 2,4.10^{-5} \text{ m} = 2,4.10^5 \text{ \AA}$$

λ_{e^-} est parfaitement observable (Infra-rouge lointain).

En comparant ces deux valeurs λ_{ballon} et λ_{e^-} on peut conclure qu'à l'échelle macroscopique, c'est l'aspect corpusculaire qui domine et qu'à l'échelle microscopique c'est à l'échelle atomique c'est l'aspect ondulatoire qui domine.

CHAPITRE III : STRUCTURE DE L'ATOME EN MECANIQUE QUANTIQUE

III-2 Principe d'incertitude d'Heisenberg

L'une des conséquences de la dualité onde-corpuscule de la matière est le principe d'incertitude formulé en 1927 par **Heisenberg**. Selon ce principe, fondamental, **il est impossible, à l'échelle microscopique, de connaître avec une bonne précision à la fois la position et la vitesse d'une particule**. Les incertitudes ΔX sur la position et ΔV sur la vitesse sont liées par la relation :

$$\Delta X \cdot \Delta p \gg \frac{h}{2\pi} \quad \text{ou} \quad \Delta X \cdot \Delta v \gg \frac{h}{2\pi m}$$

Ex : Supposons que le rayon de la 1^{ère} orbite de Bohr soit déterminé avec une précision relative de 1%. Quelle sera l'incertitude ΔV_1 sur la vitesse de l'e-.

$$\begin{aligned} \frac{\Delta r_1}{r_1} = 0,01 &\implies \Delta r_1 = 0,01 \times 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m} \\ \Delta p_1 = m \Delta v_1 &\implies \Delta v_1 = \frac{h}{2\pi m \Delta r_1} \\ \implies \Delta v_1 &= \frac{6,625 \cdot 10^{-34}}{2\pi \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} \times 0,529 \cdot 10^{-12}} = 2,19 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} \end{aligned}$$

On constate que $\Delta v_1 \approx C$ (vitesse de la lumière), or $v_1 = 2,19 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1} \Rightarrow \Delta v_1 = 100 v_1 !!$

$\Rightarrow$ la vitesse de l'e- est totalement inconnue

Conclusion : si on ne peut pas connaître avec précision à la fois position et vitesse de l'e-, on ne peut pas prévoir sa trajectoire, c à d impossible à localiser dans l'espace. Ce fait conduit à **abandonner la notion classique de trajectoire en faveur d'une notion de probabilité de présence de l'e- dans une région de l'espace entourant le noyau.**

III-3 Fonction d'onde et équation de Schrodinger

A cause de son comportement ondulatoire, l'e- va obéir à des lois semblables à celles appliquées en optique. Le mouvement de l'e- ne peut donc être décrit qu'en résolvant l'équation de propagation de l'onde qui lui est associée. Cette équation a été **formulée la 1^{ère} fois par Schrodinger** sous forme d'une équation différentielle qui porte son nom et qui s'écrit :

CHAPITRE III : STRUCTURE DE L'ATOME EN MECANIQUE QUANTIQUE

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Ψ : la fonction d'onde associée à l'e-

E : l'énergie totale de l'e-

$\hat{H}$: l'opérateur Hamiltonien

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V = -\frac{h^2}{8m\pi^2}\Delta + V$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} : \text{Cte de planck réduite}$$

V : l'énergie potentielle du système

Δ : l'opérateur Laplacien

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

- La résolution de cette équation donne une fonction mathématique du temps et des coordonnées du point M (x, y, z) où se trouve l'e-.
- Cette fonction est appelée fonction d'onde et se note : $\psi(x, y, z, t)$. Elle traduit tout ce que l'on sait du comportement de l'e-.
- La fonction ψ n'a pas de signification physique.
- Par contre, le produit $\psi \cdot \psi^* = |\psi|^2$; ψ^* : conjugué de ψ représente la **probabilité de présence** de l'e-, à l'instant t, dans un volume dV unitaire entourant le point M (x, y, z) : $dP = |\psi|^2 dV$
- $dP/dV = |\psi|^2$ représente la **densité de probabilité ou densité électronique**
- L'intégrale $P_v = \int_v |\psi|^2 dv$ représente la **probabilité de trouver l'e- dans le volume V à l'instant t**.
- Quand $V \rightarrow \infty \Rightarrow \int_v |\psi|^2 dv = \int_{\text{espace}} |\psi|^2 dv = 1$
Car l'e- est certainement quelque part dans l'espace infini (**condition de normalisation**).

A souligner : l'équation de Schrodinger n'admet de solution simple que dans le cas de l'atome H et des ions hydrogénoïdes.

Remarque :

- **Etat stationnaire** : l'état stationnaire c'est l'état où $\psi(x, y, z, t)$ ne dépend plus du temps, elle dépend uniquement des coordonnées spatiales (x, y, z) $\Rightarrow$ On a dans ces conditions une fonction d'onde d'espace $\psi(x, y, z)$.

CHAPITRE III : STRUCTURE DE L'ATOME EN MECANIQUE QUANTIQUE

- Cet état stationnaire sera toujours supposé pour simplifier le problème d'étude en mécanique quantique.

III-4 Nombres quantiques

La résolution mathématique de l'équation de Schrodinger introduit 3 nombres entiers, définissant l'état de l'électron, qu'on appelle les nombres quantiques.

1. Nombre quantique principal n

Ce nb coïncide avec celui introduit par Bohr, il définit l'énergie E_n de l'atome et **détermine la taille des orbites**. On retrouve pour E_n le même résultat qu'avec la théorie de Bohr :

$$E_n = - \frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = - \frac{13,64}{n^2} \text{ eV}$$

n est un entier positif ($n = 1, 2, 3, \dots$) qui caractérise les niveaux ou couches :

$n = 1$ correspond au niveau K ou couche K
 $n = 2$ correspond au niveau L ou couche L
 $n = 3$ correspond au niveau M ou couche M
 $n = 4$ correspond au niveau N ou couche N
 $n = 5$ correspond au niveau O ou couche O
 $n = 6$ correspond au niveau P ou couche P
 $n = 7$ correspond au niveau Q ou couche Q

2. Nombre quantique secondaire l

Ce nombre coïncide avec celui introduit par Sommerfeld, il définit le **moment cinétique orbital** de l'e- et **détermine la forme des « orbites »**. l est un entier t. q : $0 \leq l \leq n-1$

Selon la valeur de l on peut dire que :

- l'électron est dans un état s si $l = 0$
- l'électron est dans un état p si $l = 1$
- l'électron est dans un état d si $l = 2$
- l'électron est dans un état f si $l = 3$

s, p, d et f seront appelées par la suite « **orbitales** »

CHAPITRE III : STRUCTURE DE L'ATOME EN MECANIQUE QUANTIQUE

Ex :

n	$0 \leq l \leq n-1$	Type d'orbite (ou orbitale)
3	0	s
	1	p
	2	d

Dans la couche M caractérisée par $n = 3$ on a trois formes d'orbites (ou orbitales) possibles qui constituent des sous-couches où seront disposés les électrons.

3. Nombre quantique magnétique m_l

Ce nb coïncide également avec celui introduit par Sommerfeld, il définit le **nombre d'orientations** prises par le moment cinétique de l'e- en présence d'un champ magnétique extérieur : m_l est un entier t. q : $-l \leq m_l \leq +l$

Ex :

$$n=3 \left\{ \begin{array}{l} l=0 \longrightarrow m_l=0 \longrightarrow \text{l'orbitale } 3s \\ l=1 \longrightarrow m_l = \begin{cases} -1 \\ 0 \\ 1 \end{cases} \longrightarrow \text{l'orbitale } 3p \\ l=2 \longrightarrow m_l = \begin{cases} -2 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 2 \end{cases} \longrightarrow \text{l'orbitale } 3d \end{array} \right.$$

4. Nombre quantique de spin m_s (ou s)

Ce nombre définit le moment cinétique propre de l'e- dû à la rotation de l'e- sur lui-même. Puisqu'il n'y a que de façons de tourner autour de soi-même, soit dans le sens trigonométrique, soit dans le sens inverse, m_s ne peut prendre que deux valeurs : $m_s = +1/2$ et $m_s = -1/2$ et ceci quelle que soient les valeurs de n , l et m_l .

III-5 Orbitales atomiques

1. Définition et notation

On appelle **orbitale atomique (OA)**, pour un e- donné, une **surface limite** qui entoure une **région de l'espace** à l'intérieur de laquelle on a **95% de chance** et plus de trouver l'e- (probabilité = 0,95).

- Le nom donné à chaque (OA) est lié à ses éléments de symétrie.

CHAPITRE III : STRUCTURE DE L'ATOME EN MECANIQUE QUANTIQUE

- Les (OA) sont représentées par un chiffre suivi d'une lettre : le chiffre indique la valeur de n , la lettre correspond à la valeur de l .

Ex : 2s correspond à $n=2$ et $l=0$

2p correspond à $n=2$ et $l=1$

4d correspond à $n=4$ et $l=2$

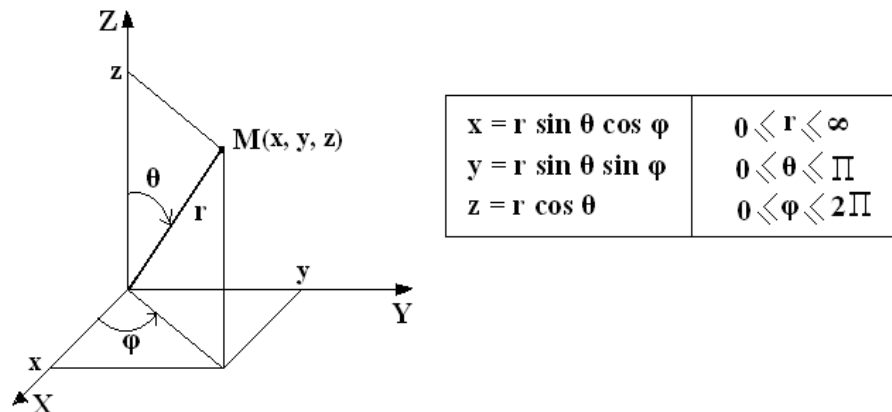
5f correspond à $n=5$ et $l=3$

2. Quelques orbitales de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes

Les orbitales atomiques sont obtenues mathématiquement sous forme de fonction d'onde $\psi_{n,l,m}$ (x, y, z). Puisque l'énergie potentielle présente une symétrie sphérique autour du noyau :

$E_p(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$	ϵ_0 : permittivité du vide $= 8,85 \cdot 10^{-12}$ (SI) r : distance séparant noyau-électron Z : numéro atomique $Z(H)=1$; $Z(\text{Hydrogénoïde}) > 1$
---	--

il est très commode d'utiliser les coordonnées sphériques (r, θ, φ). Les fonctions $\psi(x, y, z)$ changent alors de variables et deviennent $\psi(r, \theta, \varphi)$:



Avec ce changement de variable, l'élément dv aura pour expression :

$$dv = dx dy dz = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr$$

Les fonctions d'onde $\psi(r, \theta, \varphi)$ solutions dans le cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoïdes ont alors les expressions suivantes :

$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot A(\theta, \varphi)$
--

$R(r)$: fonction Radiale ; $A(\theta, \varphi)$: fonction Angulaire ; $R(r)$ et $A(\theta, \varphi)$ sont indépendantes l'une de l'autre.

CHAPITRE III : STRUCTURE DE L'ATOME EN MECANIQUE QUANTIQUE

Le tableau suivant donne les fonctions d'onde $\Psi_{n,l,m}$ pour l'atome d'hydrogène ($Z=1$) et des ions hydrogénoïdes ($Z > 1$) :

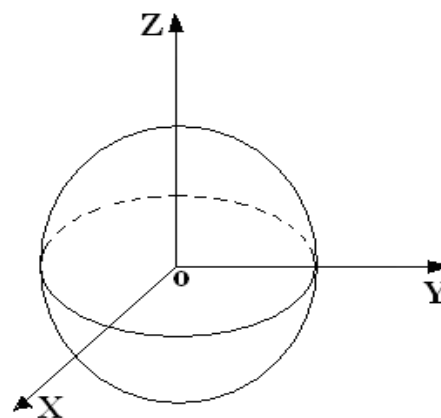
Couche	Nombres quantiques			OA	Fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$
	n	l	m_l		
K	1	0	0	1s	$\Psi_{1,0,0} = (1/\sqrt{\pi})(Z/r_1)^{3/2} e^{-Zr/r_1}$
L	2	0	0	2s	$\Psi_{2,0,0} = (1/4\sqrt{2\pi})(Z/r_1)^{3/2} (2 - Zr/r_1) e^{-Zr/2r_1}$
	2	1	0	$2p_z$	$\Psi_{2,1,0} = (1/4\sqrt{2\pi})(Z/r_1)^{5/2} e^{-Zr/2r_1} r \cos\theta$
	2	1	1	$2p_x$	$\Psi_{2,1,1} = (1/4\sqrt{2\pi})(Z/r_1)^{5/2} e^{-Zr/2r_1} r \sin\theta \cos\varphi$
	2	1	-1	$2p_y$	$\Psi_{2,1,-1} = (1/4\sqrt{2\pi})(Z/r_1)^{5/2} e^{-Zr/2r_1} r \sin\theta \sin\varphi$

$r_1 = 0,529 \text{ \AA} = \text{rayon de la 1}^{\text{ère}} \text{ orbite de Bohr}$

3. Forme des orbitales atomiques

a. Orbitales type ns (1s, 2s, 3s ...)

Les orbitales atomique (OA) des électrons s ($\Psi_{1,0,0}$) ne dépendent ni θ de ni de φ . Elles présentent



OA type ns

donc une **symétrie sphérique par rapport au noyau**.

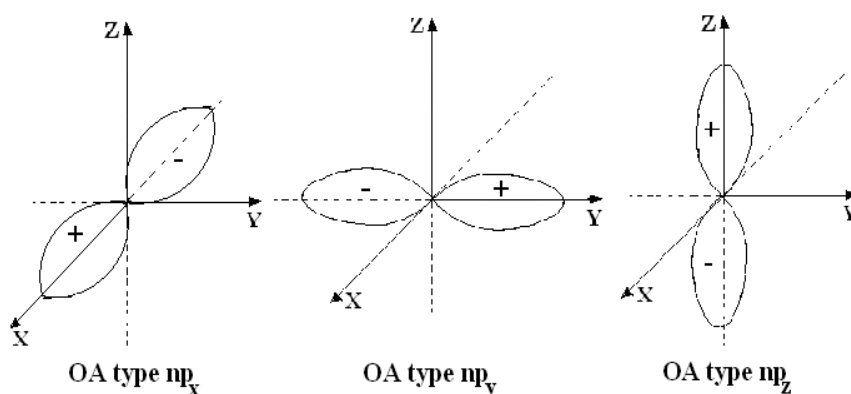
Les OA **ns** seront schématisées par une case appelée case quantique :



CHAPITRE III : STRUCTURE DE L'ATOME EN MECANIQUE QUANTIQUE

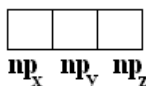
b. Orbitales type np (2p, 3p ...)

Chacun des états **np** a **3 orbitales de même énergie** correspondant à $m_l = -1, 0, 1$. Ces orbitales sont dirigées suivant les 3 axes **ox**, **oy** et **oz** du repère (o, x, y, z). Chaque orbitales a la forme de **deux sphéroïdes** géométriquement **symétriques** par rapport au noyau et d'axes de symétrie : ox pour np_x , oy pour np_y et oz pour np_z .



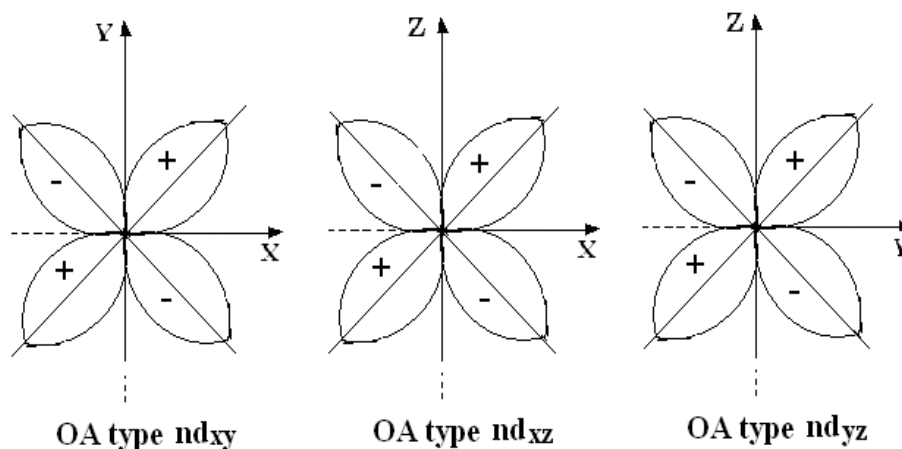
Le signe des lobes résulte de la fonction angulaire $A(\theta, \varphi)$: si $A(\theta, \varphi) > 0 \Rightarrow$ lobe (+) ; si $A(\theta, \varphi) < 0 \Rightarrow$ lobe (-)

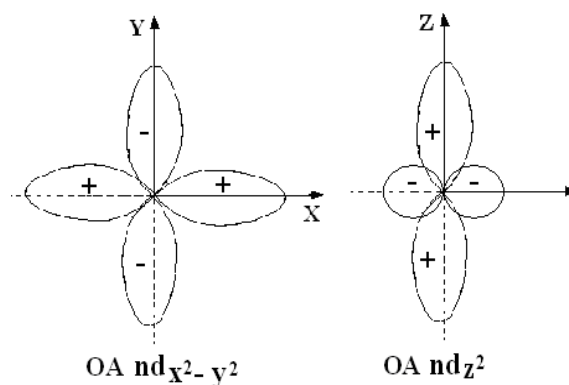
Les OA **np** seront schématisées par 3 cases quantiques accolées :



c. Orbitales type nd (3d, 4d, 5d ...)

Chacun des états **nd** a **5 orbitales de même énergie** correspondant à $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$. Ces orbitales ont la forme de **sphéroïdes**. Leur centre de symétrie géométrique étant le noyau.





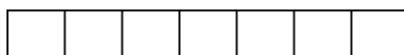
Les OA **nd** seront schématisées par **5 cases quantiques accolées** :



d. Orbitales type nf (4f, 5f ...)

Il existe d'autres types d'orbitales : **nf, ng, nh...** dont les représentations correspondantes dépendent des propriétés de leurs fonctions Ψ .

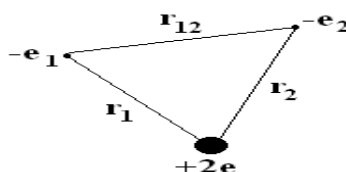
On cite en particulier les orbitales **nf** qui sont schématisées par **7 cases quantiques accolées** :



III-6 Atomes polyélectroniques

Dans un atome à plusieurs électrons, on doit **tenir compte** des **attractions électrons-noyau** et des **répulsions électron-électron**. L'équation de Schrodinger ne peut être résolue de façon rigoureuse et l'on doit faire appel à des **méthodes d'approximation**.

Ex : L'atome d'Hélium ($Z=2$) :

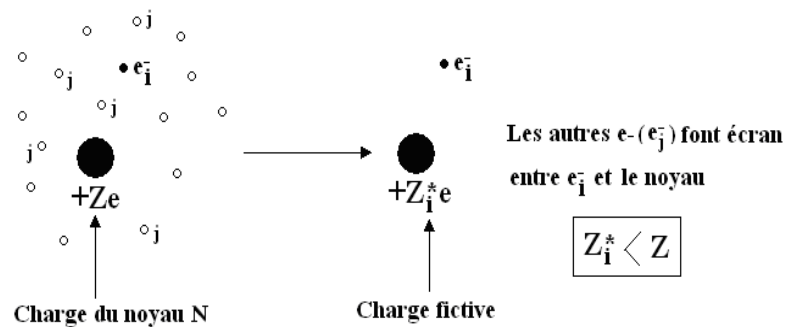


L'équation de Schrodinger est complexe et on ne peut la résoudre qu'en procédant à une approximation dite « **approximation de Slater** ».

1. Approximation hydrogénoïde – Règle de Slater

CHAPITRE III : STRUCTURE DE L'ATOME EN MECANIQUE QUANTIQUE

Dans un atome à plusieurs électrons, un e^- (i) ne se déplace plus dans le champ du noyau N de charge $(+Ze)$, mais dans le champ d'une force centrale créée par une charge fictive $(+Z^*_i e)$ situé au noyau t. q : $Z^*_i < Z$



Z^*_i a pour expression :

$$Z^*_i = Z - \sum_j \sigma_j$$

Z^*_i : numéro atomique effectif

Z : numéro atomique

σ_j : Cte d'écran que fait l'électron j à l'électron i (σ_{ji} ou $\sigma_{j,i}$)

Des règles empiriques (règles de Slater) permettent de calculer les Ctes d'écran σ_j (voir tableau) et avec cette approximation, on peut résoudre, pour chaque e^- , une équation de Schrodinger analogue à celle d'un ion hydrogénoïde :

$$\hat{H}_i \Psi_i = E_i \Psi_i$$

Ψ_i : la fonction d'onde associée à l' e^-

E_i : l'énergie de l' $e^- e_i$

$\hat{H}_i$: l'Hamiltonien correspondant à e_i

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i + V_i \Psi_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^*_i e^2}{r_i} \Psi_i = E_i \Psi_i$$

- L'équation de Schrodinger du système (de l'atome) est : $\mathbf{H} \Psi = E_T \Psi$
- La fonction d'onde approchée du système (de l'atome) est obtenue par le produit :

$$\Psi = \Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdot \Psi_3 \dots = \prod \Psi_i$$
- L'énergie totale de l'atome est alors égale à la somme des énergies E_i de chacun des électrons i : $E_T = E_1 + E_2 + E_3 + \dots = \sum E_i$
- L'énergie E_i d'un électron e_i ne dépend pas seulement du nombre quantique n mais dépend également du nombre l et son l'expression est donnée par la relation :

$$E_{i(n, l)} = -13,64 \frac{(Z_i^*)^2}{n^2} \text{ (eV)} = f(n, l)$$

		Groupes de Slater												
	e_j	1s	2s	3s	3d	4s	4d	4f	5s	5d	6s	6d	6f	7s
	e_i	1s	2p	3p	3d	4p	4d	4f	5p	5d	6p	6d	6f	7s
Groupes de Slater	1s	0,30												
	2s 2p	0,85	0,35											
	3s 3p	1	0,85	0,35										
	3d	1	1	1	0,35									
	4s 4p	1	1	0,85	0,85	0,35								
	4d	1	1	1	1	1	0,35							
	4f	1	1	1	1	1	1	0,35						
	5s 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35					
	5d	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35				
	6s 6p	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35			
	6d	1	1	1	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35		
	6f	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,35	
	7s	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

2. Structure électronique des atomes

La répartition des Z électrons de tout atome de numéro atomique Z, pris à l'état fondamental, obéit à **3 règles fondamentales**.

A noter que dans l'état fondamental, les e- doivent occuper les niveaux de plus basse énergie de manière à assurer à l'atome le maximum de stabilité (Principe de stabilité).

Ces 3 règles sont :

- Règle ou principe de Pauli - Règle de Klechkowsky - Règle de Hund

a. Principe de Pauli

Pour pouvoir discerner chaque e- du cortège électronique, Pauli énonça le principe :

« Deux électrons d'un même atome ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques égaux ».

Si n, l et m_l sont identiques pour deux e-, on a obligatoirement :

m_s = +1/2 pour l'un et on le note ↑ et m_s = -1/2 pour l'autre et on le note ↓

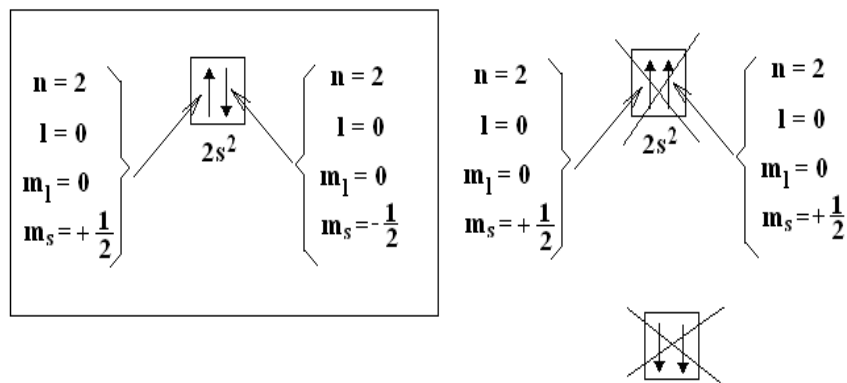
On dit que ces 2 e- sont « antiparallèles » ou « appariés ».

CHAPITRE III : STRUCTURE DE L'ATOME EN MECANIQUE QUANTIQUE

Donc une case quantique définie par une combinaison des valeurs (n , l et m_l) contient au maximum 2 électrons. On représente cette case ainsi saturée par :



Ex :



- Il y a autant de cases quantiques accolées que de valeurs différentes de m_l pour une valeur de l donnée. Une sous-couche définie par l est donc saturée par : **$2(2l + 1)$ électrons**
- Alors qu'une couche définie par n est saturée à **$2n^2$ électrons**

Ex :

$$n=2 \left\{ \begin{array}{l} l=0 \rightarrow m_l=0 \rightarrow 2s : \boxed{\uparrow \downarrow} \quad 2(2 \times 0 + 1) = 2e^- \\ l=1 \rightarrow m_l = \begin{cases} -1 \\ 0 \\ 1 \end{cases} \rightarrow 2p : \boxed{\uparrow \downarrow} \boxed{\uparrow \downarrow} \boxed{\uparrow \downarrow} \quad 2(2 \times 1 + 1) = 6e^- \end{array} \right.$$

La couche $n=2$ est donc saturée à : $2 \times 2^2 = 8 e^-$

On a bien : $2 + 6 = 8 e^-$

b. Règle de Klechkowsky

L'état de plus basse énergie étant celui de stabilité maximale, les e^- occupent d'abord les orbitales de plus basse énergie au cours de l'édification de l'atome.

Règle : « Le remplissage des couches électroniques se fait par ordre de $(n+l)$ croissant et lorsque $(n+l)$ est le même, dans l'ordre de n croissant »

$E_{n,l}$ augmente avec $(n+l)$, si deux sous-couches ont la même valeur de $(n+l)$.

Ex :

CHAPITRE III : STRUCTURE DE L'ATOME EN MECANIQUE QUANTIQUE

Pour la sous-couche **3s** on a : $n+l=3+0=3$ et pour la sous-couche **2p** on a : $n+l=2+1=3$

$$\text{Donc } E_{2p} < E_{3s}$$

Cette règle peut alors être schématisée comme suit :

couche	n	sous-couches (valeurs de l)			
		0	1	2	3
Q	7	s	p	d	f
P	6	s	p	d	f
O	5	s	p	d	f
N	4	s	p	d	f
M	3	s	p	d	
L	2	s	p		
K	1	s			

Il en résulte l'ordre suivant de remplissage des couches et des sous-couches :

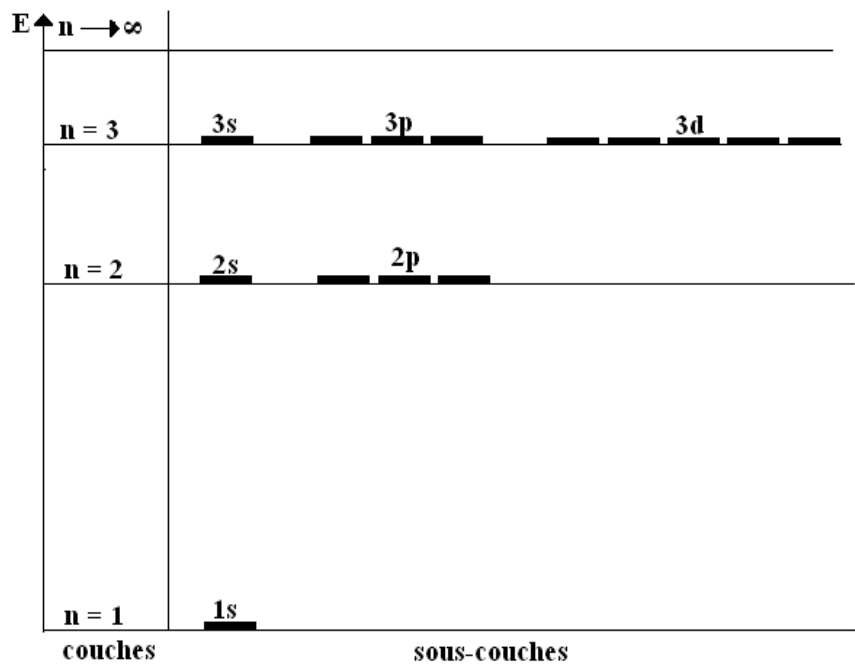
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p$$

Ex : Ecrire la structure électronique du Titane : Ti ($Z=22$) : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$

Remarque : Degré de dégénérescence

- Dans le cas de l'atome d'hydrogène et des ions hydrogénoïdes, les niveaux d'énergie des orbitales décrivant l'e- sont fonction de **n** seul : $E_n = -13,64 \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)} = f(n)$

La représentation de ces niveaux énergétiques donne le diagramme suivant :

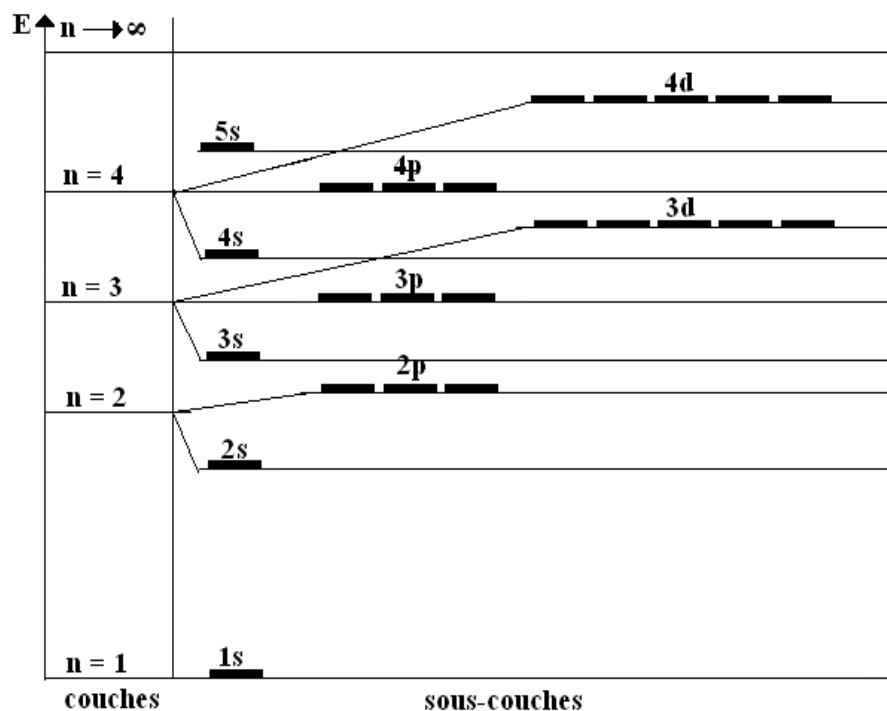


A la valeur E_n de l'énergie du niveau n correspond n^2 orbitales équivalentes $\Rightarrow$ **le degré de dégénérescence est égal à n^2**

- Dans le cas des atomes polyélectroniques, les niveaux d'énergie dépendent de n et de l :

$$E_{n,l} = -13,64 (Z^*)^2/n^2 \text{ (eV)} = f(n,l)$$

- Au niveau d'énergie caractérisé par une valeur de n correspond plusieurs sous-niveaux d'énergie suivant les valeurs de $l \Rightarrow$ **levée de dégénérescence et séparation des niveaux d'énergie**
 $\Rightarrow$ un autre diagramme énergétique :

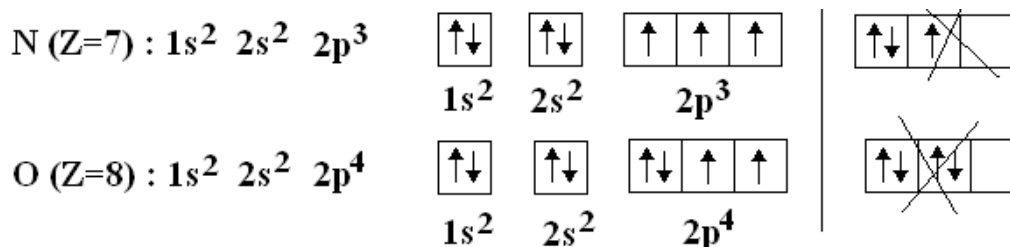


c. Règle de Hund

Lorsque les e^- remplissent les orbitales d'une sous-couche donnée d'un atome à l'état fondamental, ils occupent successivement avec des **spins parallèles** $\uparrow\uparrow$ les différentes orbitales de la **sous-couche** jusqu'à ce que cette dernière soit à **moitié remplie**.

Autrement dit, le **remplissage des cases quantiques** d'une sous-couche en formation s'effectue de telle sorte qu'on ait le **maximum de spins parallèles** dans cette sous-couche.

Ex : Configuration électronique (ou structure électronique) de l'azote **N** et de l'oxygène **O** :



• Remarque : Multiplicité d'un atome

L'état fondamental d'un atome correspond à l'état de plus **grande multiplicité M** telle que : $M = 2S + 1$ où S est le spin total de l'atome (somme des spins m_s des e^-).

Ex : Pour l'atome d'azote, on a **6 possibilités** de placer les e^- dans les cases quantiques :

N (Z = 7) : $1s^2 2s^2 2p^3$

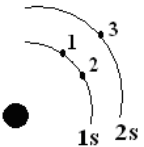
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\uparrow$	$S = +3/2$	$M = 2 \cdot 3/2 + 1 = 4$
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow$	$S = +1/2$	$M = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\downarrow$	$S = -1/2$	$M = 2 \cdot (-1/2) + 1 = 0$
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\uparrow\downarrow$	$S = +1/2$	$M = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\downarrow$	$S = -1/2$	$M = 2 \cdot (-1/2) + 1 = 0$
$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow\downarrow\downarrow$	$S = -3/2$	$M = 2 \cdot (-3/2) + 1 = -2$

La 1^{ère} possibilité où ($M = 4$) correspond donc à l'état fondamental de l'atome d'azote ; on retrouve ainsi la règle de Hund.

2. Exemple de calcul de l'énergie totale d'un atome polyélectronique

Ex. Li (Z=3) : sa structure électronique d'après la règle de Klechkowsky s'écrit $1s^2 2s^1$

Soit E_T l'énergie totale de l'atome de lithium et E_1 , E_2 et E_3 les énergies correspondant à chaque électron du lithium ; ψ étant la fonction d'onde totale du système (Li) et ψ_1 , ψ_2 et ψ_3 les fonctions d'onde propres à chaque électron. La règle de Slater permet de calculer E_T et ψ comme suit :



$$\hat{H} \psi = E_T \psi$$

$$\psi = \psi_1 \cdot \psi_2 \cdot \psi_3$$

$$E_T = E_1 + E_2 + E_3$$

$$E_1 = -13,64 \frac{(Z_1^*)^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

$$E_2 = -13,64 \frac{(Z_2^*)^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

$$E_3 = -13,64 \frac{(Z_3^*)^2}{n^2} \text{ (eV)}$$

$$\left. \begin{aligned} Z_1^* &= Z - (\sigma_{2/1} + \sigma_{3/1}) = 3 - (0,30 + 0) = 2,7 \\ Z_2^* &= Z_1^* = 2,7 \\ \text{d'où } E_1 &= E_2 = -13,64 \frac{2,7^2}{1^2} = -99,44 \text{ eV} \\ Z_3^* &= Z - (\sigma_{1/3} + \sigma_{2/3}) = 3 - (0,85 + 0,85) = 1,3 \\ \text{d'où } E_3 &= -13,64 \frac{1,3^2}{2^2} = -5,76 \text{ eV} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \boxed{E_T = -204,64 \text{ eV}}$$