

TD 4: Solution
Physique atomique
Filière SMP _ PF6

Exercice 2.

1. Soit l'atome du silicium **Si**, avec le nombre atomique (**Z=14**).

- Sa configuration fondamentale est :

Notation spdf : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ou $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p_x^1 3p_y^1$

Notation abrégée : $[N_e] 3s^2 3p^2$

1s	2s	2p	3s	3p	4s
$m_l = 0$	0	+1 -1	0	+1 -1	0

- Sa parité est donnée par :

$$P = (-1)^{\sum l_i}$$

Avec l_i , le nombre quantique orbital de l'électron **i** appartenant à la sous couche non saturée.

On remarque que les deux électrons appartiennent à la sous couche **p**. Donc, $l_1 = l_2 = 1$. Et, on obtient :

$$P = (-1)^{1+1} = (-1)^2 = 1$$

La configuration est paire.

- On a deux électrons à placer sur six positions. Donc, le nombre de possibilité (la dégénérescence) de placer les deux électrons dans cette sous couche est :

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

Les deux électrons sont **équivalents** car, ils appartiennent à la même couche **n=3** et la même sous couche **p**.

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

La détermination de (ℓ, s, j) de l'atome du silicium consiste à déterminer (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 $3p$. Donc, son nombre quantique orbital est $\ell_1 = 1$, et son nombre quantique de spin est $s_1 = 1/2$.
- Le deuxième électron appartient à la sous couche $3p$. Donc, son nombre quantique orbital est $\ell_2 = 1$, et son nombre quantique de spin est $s_2 = 1/2$.

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 $(\ell, s) = (0, 0), (0, 1), (1, 0), (1, 1), (2, 0)$ et $(2, 1)$, Mais encore attention à la règle suivante :

Règle : Lorsque les deux électrons sont équivalents, il faut prendre seulement les couples (ℓ, s) qui satisfont la condition suivante (pour satisfaire à l'exclusion de Pauli) :

$$\ell + s = \text{pair}$$

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

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

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

$(\ell, s) = (2, 0)$ est représenté par le symbole 1D dégénéré $g_3 = (2\ell + 1)(2s + 1) = 5$ 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 $(\mathbb{L}, s)$ 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 $(\mathbb{L}, s) = (1, 1)$ (symbole 3P):

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

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

$$0 \leq j \leq 2$$
- 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 $(\mathbb{L}, s) = (2, 0)$ (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 : $g_5 = 2j + 1 = 5$.

La dégénérescence totale est donc :

$$G = \sum_{j=1}^5 g_j = 15$$

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

- 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 $2s=1$: $(^1S_0, ^1D_2)$, se sont ceux qui ont le nombre quantique orbital l le plus grand sont ceux d'énergie minimale.

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

- Pour ceux qui ont le même nombre quantique l et le même nombre quantique s (3P_j), 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 :

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

3. 3P_0 a l'énergie la plus faible. C'est le terme spectroscopique de **l'état fondamental**.
On note son énergie :

$$E_1 = E(^3P_0)$$

Puis les niveaux suivants :

$$E_2 = E(^3P_1)$$

$$E_3 = E(^3P_2)$$

Et, ainsi de suite.

- a- D'après le cours (Eq. 6, parag. 6, chap. V), la différence d'énergie entre deux niveaux de structure fine voisins est donnée par :

$$E(^3P_j) - E(^3P_{j-1}) = A_j$$

Pour $j=1$, on a :

$$E(^3P_1) - E(^3P_0) = A$$

Ce qui donne A tel que :

$$\begin{aligned} A &= E(^3P_1) - E(^3P_0) \\ &= E_2 - E_1 \\ &= 16 - 0 = 16 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

b- Détermination de E_3 .

Pour $j=2$, on a la relation suivante:

$$E(^3P_2) - E(^3P_1) = 2A$$

L'énergie du troisième niveau $E_3 = E(^3P_2)$ est :

$$\begin{aligned} E_3 &= E(^3P_2) = E(^3P_1) + 2A \\ &= 16 + 32 = 48 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

4. La première configuration excitée du silicium se produit lorsqu'un électron de $3p^2$ transite

au niveau supérieur suivant. C.a.d : $[N_e] 3s^2 3p^1 4s^1$

Remarque : $4s^1$ est moins énergétique que $3d^3$ d'après la règle de Klechkowski