

Chapitre 8

I. Commutation entre \hat{H}_{He} et $\hat{\ell}_1 + \hat{\ell}_2$

L'Hamiltonien de l'atome d'hélium s'écrit

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + \frac{e^2}{r_{12}}$$

où $\hat{h}(i)$ représente l'Hamiltonien hydrogénoïde ($Z = 2$) écrit en fonction des coordonnées de l'électron i (§ 5.1.2)

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r_i} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} r_i + \frac{\hat{\ell}_i^2}{2m_e r_i^2} - \frac{Ze^2}{r_i}$$

Montrons tout d'abord que $\hat{h}(i)$ commute avec $\hat{\ell}_i$

$$[\hat{h}(i), \hat{\ell}_i] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r_i} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} r_i - \frac{Ze^2}{r_i}, \hat{\ell}_i \right] + \left[\frac{\hat{\ell}_i^2}{2m_e r_i^2}, \hat{\ell}_i \right]$$

Le premier commutateur est nul puisque l'opérateur de gauche ne dépend que de r_i alors que $\hat{\ell}_i$ dépend de θ_i et ϕ_i (Eq. 5.74). Dans le deuxième commutateur, on peut sortir le terme en $1/2m_e r_i^2$ puisqu'il ne dépend pas des mêmes variables que les autres opérateurs. Il reste alors le commutateur $[\hat{\ell}_i^2, \hat{\ell}_i]$ qu'on a montré être nul pour tout moment cinétique au § 5.3.2.

D'autre part, $\hat{h}(j)$ et $\hat{\ell}_i$ commutent ($i \neq j$) car ces deux opérateurs dépendent de variables d'électrons différents. On en déduit

$$[\hat{h}(1) + \hat{h}(2), \hat{\ell}_1 + \hat{\ell}_2] = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 [\hat{h}(i), \hat{\ell}_j] = \vec{0}$$

Il reste à évaluer le commutateur $[e^2/r_{12}, \hat{\ell}_1 + \hat{\ell}_2]$, dont on ne considèrera que la composante x dans le calcul qui suit.

Des relations

$$\begin{aligned} \left[\frac{d}{dx}, f(x) \right] &= f'(x) \\ \frac{1}{r_{12}} &= \left\{ (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

on en déduit

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r_{12}} &= -\frac{x_1 - x_2}{r_{12}^3} \\ \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{1}{r_{12}} &= -\frac{x_2 - x_1}{r_{12}^3} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{1}{r_{12}} = -\frac{x_i - x_j}{r_{12}^3}$$

ce qui permet d'expliciter le commutateur

$$[\hat{\ell}_{ix}, \frac{1}{r_{12}}] = -i\hbar \left[y_i \frac{\partial}{\partial z_i} - z_i \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{1}{r_{12}} \right] = -i\hbar \left\{ \frac{y_i z_j - z_i y_j}{r_{12}^3} \right\}$$

De même

$$[\hat{\ell}_{jx}, \frac{1}{r_{12}}] = -i\hbar \left\{ \frac{y_j z_i - z_j y_i}{r_{12}^3} \right\}$$

ce qui permet de montrer que

$$[\hat{\ell}_{1x} + \hat{\ell}_{2x}, \frac{1}{r_{12}}] = 0$$

et donc finalement

$$[\hat{H}, \hat{\ell}_{1x} + \hat{\ell}_{2x}] = 0$$

On peut montrer par des calculs similaires que les composantes y et z sont nulles également.

II. Théorème du moment cinétique total

L'Hamiltonien d'un atome à N électrons s'écrit

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

où $\hat{h}(i)$ représente l'Hamiltonien hydrogénoïde écrit en fonction des coordonnées de l'électron i .

Le moment cinétique orbitalaire total de cet atome est défini comme la somme des moments cinétiques individuels

$$\hat{L} = \sum_k \hat{\ell}_k$$

Le commutateur $[\hat{H}, \hat{L}]$ peut se développer sous la forme

$$[\hat{H}, \hat{L}] = \left[\sum_i \hat{h}(i), \sum_k \hat{\ell}_k \right] + \left[\sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \sum_k \hat{\ell}_k \right]$$

En distribuant le premier commutateur

$$\left[\sum_i \hat{h}(i), \sum_k \hat{\ell}_k \right] = \sum_i \sum_k [\hat{h}(i), \hat{\ell}_k]$$

on fait apparaître une double somme de commutateurs tous nuls d'après l'Ex.I.

Le deuxième commutateur peut se développer de la façon suivante

$$\sum_{i < j} \left\{ \left[\frac{e^2}{r_{ij}}, \hat{\ell}_i + \hat{\ell}_j \right] + \left[\frac{e^2}{r_{ij}}, \sum_{k \neq i \text{ et } j} \hat{\ell}_k \right] \right\}$$

Dans cette expression, le premier commutateur est nul comme il a été montré dans l'Ex.I, et le second est également nul car r_{ij} dépend de variables différentes de celles apparaissant dans la somme de droite. La nullité de tous les commutateurs implique la relation

$$[\hat{H}, \vec{\hat{L}}] = \vec{0}$$

III. Hamiltonien de couplage spin-orbite

Le commutateur $[\hat{H} + \hat{H}_{SO}, \vec{\hat{j}}]$ peut se développer selon

$$[\hat{H}, \vec{\hat{\ell}}] + [\hat{H}, \vec{\hat{s}}] + [\hat{H}_{SO}, \vec{\hat{\ell}}] + [\hat{H}_{SO}, \vec{\hat{s}}]$$

Le premier commutateur est nul, comme il a été démontré dans l'Ex.I, le second car les deux opérateurs \hat{H} et $\vec{\hat{s}}$ dépendent de variables différentes. Nous allons expliciter les troisième et quatrième commutateurs (en ne considérant que la composante z), et montrer que leur somme est nulle.

$$\begin{aligned} [\hat{H}_{SO}, \hat{\ell}_z] &= \xi(r) [\hat{\ell}_x \cdot \hat{s}_x + \hat{\ell}_y \cdot \hat{s}_y + \hat{\ell}_z \cdot \hat{s}_z, \hat{\ell}_z] \\ &= \xi(r) \left\{ \hat{s}_x [\hat{\ell}_x, \hat{\ell}_z] + \hat{s}_y [\hat{\ell}_y, \hat{\ell}_z] + \hat{s}_z [\hat{\ell}_z, \hat{\ell}_z] \right\} \\ &= \xi(r) \left\{ \hat{s}_x (-i\hbar \hat{\ell}_y) + \hat{s}_y (+i\hbar \hat{\ell}_x) + \hat{s}_z \cdot 0 \right\} \end{aligned}$$

où on a successivement

- sorti la fonction $\xi(r)$ car aucun des opérateurs ne dépend de r
 - sorti les opérateurs \hat{s}_x , \hat{s}_y et \hat{s}_z car dépendant de variables différentes de celles d'espace
 - utilisé les relations de commutation du moment cinétique
- De la même façon

$$\begin{aligned} [\hat{H}_{SO}, \hat{s}_z] &= \xi(r) [\hat{s}_x \cdot \hat{\ell}_x + \hat{s}_y \cdot \hat{\ell}_y + \hat{s}_z \cdot \hat{\ell}_z, \hat{s}_z] \\ &= \xi(r) \left\{ \hat{\ell}_x [\hat{s}_x, \hat{s}_z] + \hat{\ell}_y [\hat{s}_y, \hat{s}_z] + \hat{\ell}_z [\hat{s}_z, \hat{s}_z] \right\} \\ &= \xi(r) \left\{ \hat{\ell}_x (-i\hbar \hat{s}_y) + \hat{\ell}_y (+i\hbar \hat{s}_x) \right\} \end{aligned}$$

On vérifie ainsi que $\hat{H} + \hat{H}_{SO}$ et $\vec{\hat{j}}$ commutent

$$[\hat{H} + \hat{H}_{SO}, \vec{\hat{j}}] = \vec{0}$$

IV. Termes spectroscopiques de Ti

1. Si les deux électrons sont considérés indépendants, on additionne alors
 - les deux moments cinétiques orbitaux

$$(\ell_1 = 2) \otimes (\ell_2 = 2) \Rightarrow L = |\ell_1 - \ell_2|, \dots, \ell_1 + \ell_2$$

c'est-à-dire $L = 0, 1, 2, 3, 4$

- les deux moments cinétiques de spin

$$(s_1 = \frac{1}{2}) \otimes (s_2 = \frac{1}{2}) \Rightarrow S = 0, 1$$

Il existe alors les 10 termes

$${}^1S, {}^3S, {}^1P, {}^3P, {}^1D, {}^3D, {}^1F, {}^3F, {}^1G, {}^3G$$

2. a) L'opérateur \hat{L}_- a pour définition $\hat{L}_- = \hat{\ell}_{1-} + \hat{\ell}_{2-}$. L'effet de $\hat{\mathcal{P}}_{12}$ consiste à échanger les rôles des électrons 1 et 2 (de la sous-couche $3d$) et laisse donc \hat{L}_- invariant.

b) L'opérateur $\hat{\mathcal{P}}_{12}$ constitue son propre inverse, et est donc hermitique (§ 7.A.3)

$$\hat{\mathcal{P}}_{12} = \hat{\mathcal{P}}_{12}^{-1} \Rightarrow \hat{\mathcal{P}}_{12} = \hat{\mathcal{P}}_{12}^\dagger$$

$\hat{\mathcal{P}}_{12}$ et \hat{L}_- commutant, on peut alors utiliser le théorème 3.4

$$\begin{aligned} & |\ell_1 \ell_2; LL\rangle \text{ ket propre de } \hat{\mathcal{P}}_{12} \text{ avec la valeur propre } p_L \\ \Rightarrow \hat{L}_- |\ell_1 \ell_2; LL\rangle & \propto |\ell_1 \ell_2; L, L-1\rangle \text{ présente la même valeur} \\ & \text{propre vis-à-vis de } \hat{\mathcal{P}}_{12}. \end{aligned}$$

On peut ensuite appliquer ce raisonnement aux kets $|\ell_1 \ell_2; L, L-1\rangle$ et $\hat{L}_- |\ell_1 \ell_2; L, L-1\rangle \propto |\ell_1 \ell_2; L, L-2\rangle$, et ainsi de suite jusqu'au dernier couple $|\ell_1 \ell_2; L, -L+1\rangle$ et $\hat{L}_- |\ell_1 \ell_2; L, -L+1\rangle \propto |\ell_1 \ell_2; L, -L\rangle$.

3. D'après la forme séparable *espace* \times *spin* des kets associés aux différents termes, l'effet de l'opérateur permutation $\hat{\mathcal{P}}_{12}$ s'écrit

$$\hat{\mathcal{P}}_{12} (|\ell_1 \ell_2; LM_L\rangle \otimes |s_1 s_2; SM_S\rangle) = \left(\hat{\mathcal{P}}_{12} |\ell_1 \ell_2; LM_L\rangle \right) \otimes \left(\hat{\mathcal{P}}_{12} |s_1 s_2; SM_S\rangle \right)$$

La parité des kets d'espace étant donnée par L , celle des kets de spin doit être inverse afin que le ket total soit antisymétrique sous permutation $\hat{\mathcal{P}}_{12}$.

On a montré au § 7.2.2 que les fonctions de spin singulet et triplet d'un système à 2 électrons étaient respectivement antisymétriques et symétriques dans l'échange. On en déduit la relation entre les nombres quantiques L et S

$$\begin{aligned} L \text{ pair (symétrique)} & \Leftrightarrow S = 0 \text{ (antisymétrique)} \\ L \text{ impair (antisymétrique)} & \Leftrightarrow S = 1 \text{ (symétrique)} \end{aligned}$$

c'est-à-dire seuls les termes suivants respecteront le principe de Pauli

$${}^1S, {}^3P, {}^1D, {}^3F, {}^1G$$

On peut vérifier que la somme de leurs dégénérescences totales (espace \times spin)

$$\sum_t^{\text{termes}} (2S_t + 1) \times (2L_t + 1) = 1 \times 1 + 3 \times 3 + 1 \times 5 + 3 \times 7 + 1 \times 9 = 45$$

est bien égale au nombre de répartitions distinctes $C_{10}^2 = 45$ de 2 électrons dans 10 spin-orbitales.

Les deux premières règles de Hund (§ 8.2.3) permettent de classer en énergie ces termes selon

$${}^3F < {}^3P < {}^1G < {}^1D < {}^1S$$

4. Chaque terme ${}^{2S+1}\mathbb{L}$ engendre $2J + 1$ états ${}^{2S+1}\mathbb{L}_J$ tels que $J = |L - S|, \dots, L + S$

$$\begin{aligned} {}^1S &\rightarrow {}^1S_0 \\ {}^3P &\rightarrow {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2 \\ {}^1D &\rightarrow {}^1D_2 \\ {}^3F &\rightarrow {}^3F_2, {}^3F_3, {}^3F_4 \\ {}^1G &\rightarrow {}^1G_4 \end{aligned}$$

V. Termes spectroscopiques issus d'une configuration $\dots nf^2$

En utilisant la méthode présentée dans l'exercice précédant, on détermine tout d'abord qu'en négligeant le principe de Pauli, une configuration $\dots nf^2$ ($\ell_1 = \ell_2 = 3$) engendre les termes suivants

$${}^1S, {}^3S, {}^1P, {}^3P, {}^1D, {}^3D, {}^1F, {}^3F, {}^1G, {}^3G, {}^1H, {}^3H, {}^1I, {}^3I$$

Parmi ceux-ci, seuls les termes

$${}^1S, {}^3P, {}^1D, {}^3F, {}^1G, {}^3H, {}^1I$$

sont antisymétriques dans l'échange, leur ordre énergétique étant donné par

$${}^3H < {}^3F < {}^3P < {}^1I < {}^1G < {}^1D < {}^1S$$

Les termes déjà rencontrés dans l'exercice précédant engendrent les mêmes états, les deux nouveaux (3H et 1I) donnant

$$\begin{aligned} {}^3H &\rightarrow {}^3H_4, {}^3H_5, {}^3H_6 \\ {}^1I &\rightarrow {}^1I_6 \end{aligned}$$

VI. Nombre de Termes Spectroscopiques

La composition de x moments cinétiques de spin $s = \frac{1}{2}$ résulte en un nombre quantique S entier si x est pair, demi-entier sinon. Les propriétés d'un moment cinétique \hat{S} , de nombre quantique associé S , impliquent que la plus petite valeur absolue de la projection $|M_S|$ sera 0 si S est entier, $\frac{1}{2}$ sinon.

\hat{L} résultant de l'addition de moments cinétiques entiers, le nombre quantique associé L sera également entier, et la plus petite valeur absolue $|M_L|$ de sa projection sera toujours nulle.

Chaque terme $^{2S+1}\mathbf{L}$ étant caractérisé par un couple (L, S) , il suffit donc de déterminer le nombre de couples

- $(M_L = 0, M_S = 0)$ si x est pair,
- $(M_L = 0, M_S = \frac{1}{2})$ si x est impair,

issus de la configuration électronique $\dots (n\ell)^x$ pour en déduire le nombre de termes.

VII. Termes Spectroscopiques de l'azote

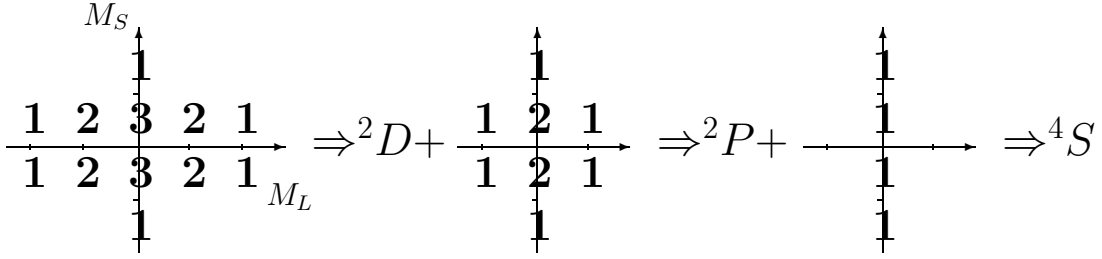
On utilise la méthode des diagrammes de Slater (§ 8.2.2) pour déterminer les termes issus de la configuration électronique fondamentale $1s^2 2s^2 2p^3$ de l'azote

- Liste des $C_6^3 = 20$ déterminants de Slater engendrés, et couples (M_L, M_S) associés

déterminant	m_1	m_{1s}	m_2	m_{2s}	m_3	m_{3s}	M_L	M_S
$\dots \begin{vmatrix} 2p_{-1} & \overline{2p_{-1}} & \overline{2p_0} \\ \dots & 2p_{-1} & \overline{2p_0} \end{vmatrix}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-2	$\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} 2p_{-1} & \overline{2p_{-1}} & \overline{2p_0} \\ \dots & 2p_{-1} & \overline{2p_0} \end{vmatrix}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-2	$-\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} 2p_{-1} & \overline{2p_{-1}} & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & 2p_{-1} & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	+1	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} 2p_{-1} & \overline{2p_{-1}} & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & 2p_{-1} & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	+1	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} 2p_{-1} & 2p_0 & \overline{2p_0} \\ \dots & 2p_{-1} & \overline{2p_0} \end{vmatrix}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} 2p_{-1} & 2p_0 & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & 2p_{-1} & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{3}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} 2p_{-1} & 2p_0 & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & 2p_{-1} & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} 2p_{-1} & \overline{2p_0} & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & 2p_{-1} & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} 2p_{-1} & \overline{2p_0} & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & 2p_{-1} & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} 2p_{-1} & 2p_{+1} & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & 2p_{-1} & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	-1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} \overline{2p_{-1}} & 2p_0 & \overline{2p_0} \\ \dots & \overline{2p_{-1}} & \overline{2p_0} \end{vmatrix}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} \overline{2p_{-1}} & 2p_0 & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & \overline{2p_{-1}} & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} \overline{2p_{-1}} & 2p_0 & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & \overline{2p_{-1}} & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} \overline{2p_{-1}} & 2p_0 & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & \overline{2p_{-1}} & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{3}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} \overline{2p_{-1}} & 2p_{+1} & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & \overline{2p_{-1}} & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	-1	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} 2p_0 & \overline{2p_0} & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & 2p_0 & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} 2p_0 & \overline{2p_0} & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & 2p_0 & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} 2p_0 & 2p_{+1} & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & 2p_0 & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{2}$
$\dots \begin{vmatrix} 2p_0 & 2p_{+1} & \overline{2p_{+1}} \\ \dots & 2p_0 & \overline{2p_{+1}} \end{vmatrix}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	2	$-\frac{1}{2}$

• Diagrammes de Slater

A l'aide du tableau ci-dessus, on dresse le premier diagramme de Slater en reportant le nombre de fois que le couple (M_L, M_S) y apparaît, et on recherche alors, par exemple, la plus grande valeur $M_L^{max} = +2$ qui est associée à $M_S^{max} = +\frac{1}{2}$, ce qui donne $L = 2, S = \frac{1}{2}$ c'est-à-dire 2D comme premier terme.



On retranche ensuite les $(2M_L^{max}+1) \times (2M_S^{max}+1)$ contributions au diagramme initial pour produire le second diagramme. On identifie alors $M_L^{max} = +1$ associé à $M_S^{max} = +\frac{1}{2}$, ce qui implique un second terme 2P .

Après avoir enlevé les contributions dues à 2P , le dernier diagramme ($M_L^{max} = +0, M_S^{max} = +\frac{3}{2}$) conduit au terme 4S .

Les deux premières règles de Hund permettent de classer ces termes selon ${}^4S < {}^2D < {}^2P$

VIII. Termes spectroscopiques fondamentaux

Les deux premières de Hund stipulent que le terme de plus basse énergie correspond à la multiplicité de spin $2S + 1$ maximum, puis éventuellement à celle d'espace $2L + 1$ maximum. Il suffit donc de trouver le diagramme correspondant qui respecte ces deux règles **dans l'ordre**. (Pour chaque atome, on ne considèrera que la sous-couche en cours de remplissage)

• Li ($1s^2 2s^1$) : $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline 2s \\ \hline \end{array}$ ($M_L = 0, M_S = \frac{1}{2}$) \rightarrow 2S

• Be ($1s^2 2s^2$) : $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline 2s \\ \hline \end{array}$ ($M_L = 0, M_S = 0$) \rightarrow 1S

• B ($1s^2 2s^2 2p^1$) : $\begin{array}{|c|c|c|} \hline -1 & 0 & +1 \\ \hline & & \uparrow \\ \hline 2p \\ \hline \end{array}$ ($M_L = 1, M_S = \frac{1}{2}$) \rightarrow 2P

• C ($1s^2 2s^2 2p^2$) : $\begin{array}{|c|c|c|} \hline -1 & 0 & +1 \\ \hline & \uparrow & \uparrow \\ \hline 2p \\ \hline \end{array}$ ($M_L = 1, M_S = 1$) \rightarrow 3P

• N ($1s^2 2s^2 2p^3$) : $\begin{array}{|c|c|c|} \hline -1 & 0 & +1 \\ \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline 2p \\ \hline \end{array}$ ($M_L = 0, M_S = \frac{3}{2}$) \rightarrow 4S

Pour les atomes O et F, on peut utiliser l'équivalence électron-lacune (§ 8.2.2.e)

- O ($1s^2 2s^2 2p^4$) \equiv C ($1s^2 2s^2 2p^2$) \rightarrow 3P

- F ($1s^2 2s^2 2p^5$) \equiv B ($1s^2 2s^2 2p^1$) \rightarrow 2P

L'atome de Ne ayant toutes ses sous-couches saturées, sa configuration électronique ne peut engendrer qu'un seul déterminant de Slater ($M_L = 0, M_S = 0$) et correspond donc à l'unique terme 1S .

- Sc ($[Ar] 4s^2 3d^1$) :
$$\begin{array}{ccccc} -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\ \boxed{} & \boxed{} & \boxed{} & \boxed{} & \boxed{\uparrow} \\ & & & & 3d \end{array} \quad (M_L = 2, M_S = \frac{1}{2}) \rightarrow ^2D$$

- Ti ($[Ar] 4s^2 3d^2$) :
$$\begin{array}{ccccc} -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\ \boxed{} & \boxed{} & \boxed{} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} \\ & & & & 3d \end{array} \quad (M_L = 3, M_S = 1) \rightarrow ^3F$$

- V ($[Ar] 4s^2 3d^3$) :
$$\begin{array}{ccccc} -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\ \boxed{} & \boxed{} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} \\ & & & & 3d \end{array} \quad (M_L = 3, M_S = \frac{3}{2}) \rightarrow ^4F$$

- Mn ($[Ar] 4s^2 3d^5$) :
$$\begin{array}{ccccc} -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\ \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} \\ & & & & 3d \end{array} \quad (M_L = 0, M_S = \frac{5}{2}) \rightarrow ^6S$$

- Fe ($[Ar] 4s^2 3d^6$) :
$$\begin{array}{ccccc} -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\ \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow\downarrow} \\ & & & & 3d \end{array} \quad (M_L = 2, M_S = 2) \rightarrow ^5D$$

- Co ($[Ar] 4s^2 3d^7$) \equiv V ($[Ar] 4s^2 3d^3$) \rightarrow 4F

IX. Energie des termes de l'hélium

1. Etat fondamental $1s^2$: un seul terme 1S et état 1S_0 engendrés car la sous-couche est complète.

Première configuration excitée $1s^1 2s^1$: les deux électrons étant indépendants, on peut appliquer la règle d'addition des moments cinétiques

- orbitales ($\ell_1 = 0$) \otimes ($\ell_2 = 0$) $\rightarrow L = 0$

- de spin ($s_1 = \frac{1}{2}$) \otimes ($s_2 = \frac{1}{2}$) $\rightarrow S = 0, 1$

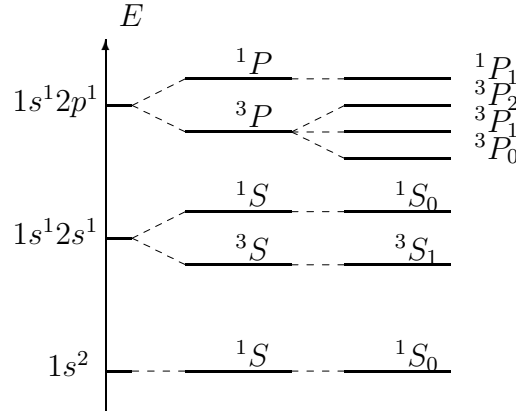
pour déterminer les deux termes 1S ($g = 1$) et 3S ($g = 3$) engendrés. Chacun de ces termes n'engendre qu'un seul état, 1S_0 ($g = 1$) et 3S_1 ($g = 3$) respectivement.

Seconde configuration excitée $1s^1 2p^1$: on peut à nouveau utiliser la règle d'addition ($\ell_1 = 0$) \otimes ($\ell_2 = 1$) $\rightarrow L = 1$, pour obtenir les deux termes 1P ($g = 3$) et 3P ($g = 9$) engendrés. Il leur correspond les états

$$^1P \rightarrow ^1P_1(g = 3)$$

$$^3P \rightarrow ^3P_0(g = 1), ^3P_1(g = 3), ^3P_2(g = 5)$$

On classe d'abord en énergie selon la configuration électronique. Les termes issus d'une même configuration sont alors classés selon les deux premières règles de Hund. La troisième règle permet finalement de classer les états issus d'un même terme fondamental, comme le montre schématiquement la figure ci-dessous (qui ne respecte pas les écarts en énergie).



2. Identification d'une fonction d'onde associée à chacun de ces termes

- Terme 1S issu de la configuration $1s^2$. Il existe un seul déterminant de Slater $|1s\bar{1}s|$, c'est-à-dire $^1\Psi_0^0 = |1s\bar{1}s|$.
- Configuration $1s^1 2s^1$: cette configuration a déjà été étudiée au § 7.2.2, ce qui nous permet d'écrire directement

$$^1S : ^1\Psi_0^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1s\bar{2}s| - |\bar{1}s2s| \}$$

$$^3S : ^3\Psi_0^0 = |1s2s|$$

- Configuration $1s^1 2p^1$

$$M_L = 1, M_S = 0 \left\{ \begin{array}{ccc} \boxed{\uparrow} & \boxed{} & \begin{array}{ccc} -1 & 0 & +1 \\ \boxed{} & \boxed{} & \boxed{\downarrow} \end{array} \\ \boxed{\downarrow} & \boxed{} & \begin{array}{ccc} \boxed{} & \boxed{} & \boxed{\uparrow} \end{array} \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow ^1P : ^1\Psi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |1s\bar{2}p_{+1}| - |\bar{1}s2p_{+1}| \}$$

$$M_L = 1, M_S = 1 \quad \boxed{\uparrow} \quad \boxed{} \quad \begin{array}{ccc} -1 & 0 & +1 \\ \boxed{} & \boxed{} & \boxed{\uparrow} \end{array}$$

$$\Rightarrow ^3P : ^3\Psi_1^0 = |1s2p_{+1}|$$

a) Une intégrale telle que J_{ba} s'écrit sous la forme explicite

$$J_{ba} = \int \dots \int dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_b(\vec{r}_1) \varphi_a(\vec{r}_2)$$

Dans cette intégrale, on peut échanger le rôle des variables d'intégration qui sont muettes

$$\begin{pmatrix} x_1 & \leftrightarrow & x_2 \\ y_1 & \leftrightarrow & y_2 \\ z_1 & \leftrightarrow & z_2 \end{pmatrix} \Leftrightarrow \vec{r}_1 \leftrightarrow \vec{r}_2$$

Sous une telle transformation, la quantité r_{12}

$$r_{12} = \{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2\}^{\frac{1}{2}}$$

étant également invariante, on peut récrire J_{ba} sous la forme

$$J_{ba} = \int \dots \int dx_2 dy_2 dz_2 dx_1 dy_1 dz_1 \varphi_b(\vec{r}_2) \varphi_a(\vec{r}_1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_b(\vec{r}_2) \varphi_a(\vec{r}_1)$$

qui correspond bien à J_{ab} .

Le même raisonnement peut être appliqué à l'intégrale d'échange pour montrer que $K_{ab} = K_{ba}$.

- b) En l'absence du terme de répulsion, l'Hamiltonien \hat{H}^o est séparable, et l'énergie d'une configuration est donnée par

$$E_{n_1 n_2}^0 = Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) E_1(\text{H})$$

où n_1 et n_2 représentent les nombres quantiques principaux des deux électrons. On trouve ainsi

$$\begin{aligned} E_{1s^2}^0 &= -108,8 \text{ eV} \\ E_{1s2s}^0 = E_{1s2p}^0 &= -68,03 \text{ eV} \end{aligned}$$

- c) Pour le niveau $E_{1s^2}^0$ non dégénéré, la correction s'écrit

$$\epsilon_{1s^2}^{(1)} = \left\langle {}^1\Psi_0^0 \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1\Psi_0^0 \right\rangle_{\xi_1, \xi_2} = \left\langle |1s\bar{1}s| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |1s\bar{1}s| \right\rangle_{\xi_1, \xi_2}$$

Le principe de l'évaluation d'une telle intégrale biélectronique a été détaillé dans l'Ex.7.III, et conduit à l'expression

$$\begin{aligned} \epsilon_{1s^2}^{(1)} &= \left\langle 1s1s \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1s1s \right\rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} = J_{1s1s} \text{ (Hartree)} \\ \Rightarrow E_{1s^2}^{(1)} &= \{2Z^2 - 2J_{1s1s}\} E_1(\text{H}) = -74,8 \text{ eV} \end{aligned}$$

d) Configuration $1s^1 2s^1$: à l'ordre zéro, c'est-à-dire sans la répulsion électronique, le singulet 1S et le triplet 3S issus de cette configuration ont même énergie E_{1s2s}^0 . On peut cependant les considérer séparément en utilisant le Th.3.5 qui montre que le singulet et le triplet, fonctions propres de \hat{S}^2 avec des valeurs propres différentes, auront un élément de matrice nul vis-à-vis du terme perturbateur e^2/r_{12} qui commute avec \hat{S}^2 .

• Pour le terme singulet 1S , la correction au premier ordre (diagonale) s'écrit

$$\begin{aligned}\epsilon_{1s2s}^{(1)}(S) &= \left\langle {}^1\Psi_0^0 \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1\Psi_0^0 \right\rangle_{\xi_1, \xi_2} \\ &= \frac{1}{2} \left\langle |1s\bar{2}s| - |\bar{1}s2s| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |1s\bar{2}s| - |\bar{1}s2s| \right\rangle_{\xi_1, \xi_2}\end{aligned}$$

dont le calcul a été explicité dans l'Ex.7.III, et conduit à la valeur

$$\begin{aligned}\epsilon_{1s2s}^{(1)}(S) &= J_{1s2s} + K_{1s2s} \text{ (Hartree)} \\ \Rightarrow E_{1s2s}^{(1)}(S) &= \left\{ \frac{5}{4}Z^2 - \left(\frac{34}{81} + \frac{32}{729} \right) Z \right\} E_1(\text{H}) = -55,4 \text{ eV}\end{aligned}$$

• Pour le terme triplet 3S , triplement dégénéré, il faut en principe diagonaliser la matrice au terme perturbateur dans le sous-espace dégénéré qui correspond aux 3 composantes $M_S = 0, \pm 1$ de \hat{S}_z . On peut cependant les considérer séparément en utilisant le Th.3.5 qui montre que ces composantes, fonctions propres de \hat{S}_z avec des valeurs propres différentes, auront des éléments de matrice nuls entre elles vis-à-vis du terme perturbateur e^2/r_{12} qui commute avec \hat{S}_z . En utilisant la fonction d'onde $^3\Psi_0^0 = |1s2s|$ déterminée précédemment pour ce terme, on obtient

$$\epsilon_{1s2s}^{(1)}(T) = \left\langle {}^3\Psi_0^0 \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3\Psi_0^0 \right\rangle_{\xi_1, \xi_2} = \left\langle |1s2s| \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| |1s2s| \right\rangle_{\xi_1, \xi_2}$$

dont le calcul, explicité dans l'Ex.7.III, conduit à la valeur

$$\begin{aligned}\epsilon_{1s2s}^{(1)}(T) &= J_{1s2s} - K_{1s2s} \text{ (Hartree)} \\ \Rightarrow E_{1s2s}^{(1)}(T) &= \left\{ \frac{5}{4}Z^2 - \left(\frac{34}{81} - \frac{32}{729} \right) Z \right\} E_1(\text{H}) = -57,8 \text{ eV}\end{aligned}$$

e) Cette démonstration simplifiée évite d'avoir à utiliser le développement habituel de $\frac{1}{r_{12}}$ en une série de produits d'harmoniques sphériques. On a montré au Chapitre 5 que les 3 orbitales réelles $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ correspondaient à des distributions identiques dans l'espace, mais

orientées selon les axes x , y et z respectivement. Il en résulte que les intégrales Coulombiennes

$$J_{1s2p_\alpha} = \left\langle 1s2p_\alpha \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1s2p_\alpha \right\rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2} \quad (\alpha = x, y, z)$$

sont toutes égales puisque leurs intégrands se correspondent par permutation circulaire de ces axes dans l'espace. Si on exprime les deux orbitales imaginaires $2p_{\pm 1}$ en fonction de celles réelles,

$$2p_{\pm 1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x \pm i2p_y)$$

on obtient comme expression des intégrales Coulombiennes utilisant ces OA imaginaires

$$J_{1s2p_{\pm 1}} = \frac{1}{2} \left\{ J_{1s2p_x} + J_{1s2p_y} \pm i \left\langle 1s2p_x \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1s2p_y \right\rangle \mp i \left\langle 1s2p_y \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1s2p_x \right\rangle \right\}$$

Ces deux dernières intégrales sont égales puisque réelles et e^2/r_{12} est hermitique

$$\left\langle 1s2p_x \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1s2p_y \right\rangle = \left\langle 1s2p_y \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| 1s2p_x \right\rangle$$

Il en résulte

$$J_{1s2p_{+1}} = J_{1s2p_{-1}} = J_{1s2p_0}$$

cette dernière égalité résultant de $2p_0 \equiv 2p_z$.

La même démonstration peut être faite pour les intégrales d'échange

$$K_{1s2p_{+1}} = K_{1s2p_{-1}} = K_{1s2p_0}$$

- f) Configuration $1s^1 2p^1$: en principe, on aurait dû appliquer la théorie des perturbations aux termes issus des deux configurations $1s^1 2s^1$ et $1s^1 2p^1$ car ils sont tous dégénérés en l'absence de la répulsion comme il a été montré au b). En fait on peut utiliser à nouveau le Th.3.5 en notant que les termes issus de ces deux configurations sont fonctions propres, avec des valeurs propres différentes, de \hat{L}^2 qui commute avec e^2/r_{12} .

Pour le terme singulet 1P , le niveau est triplement dégénéré, correspondant aux valeurs $M_L = 0, \pm 1$ du nombre quantique associé à \hat{L}_z . On a montré au § 8.2.2.a que l'opérateur \hat{H}_{cor} , qui correspond ici au terme de répulsion e^2/r_{12} , commutait avec \hat{L} et donc avec \hat{L}_z . Il en résulte (Th.3.5) que la matrice associée à e^2/r_{12} sera diagonale

dans la base des fonctions propres de \hat{L}_z . On peut donc calculer la correction au premier ordre

$$\epsilon_{1s2p}^{(1)}(S) = \left\langle {}^1\Psi_1^0 \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^1\Psi_1^0 \right\rangle_{\xi_1, \xi_2} = J_{1s2p} + K_{1s2p} \text{ (Hartree)}$$

et l'énergie au premier ordre

$$E_{1s2p}^{(1)}(S) = \left\{ \frac{5}{4}Z^2 - \left(\frac{108}{243} + \frac{224}{6561} \right) Z \right\} E_1(\text{H}) = -53,88 \text{ eV}$$

Le terme triplet 3P est neuf fois dégénéré puisqu'il correspond aux différentes valeurs des nombres quantiques $(M_L = 0, \pm 1) \times (M_S = 0, \pm 1)$ associés aux opérateurs \hat{L}_z et \hat{S}_z respectivement. On peut à nouveau utiliser le fait que

o \hat{L}_z et \hat{S}_z , ainsi que e^2/r_{12} et \hat{S}_z , commutent entre eux puisque dépendant de variables différentes,

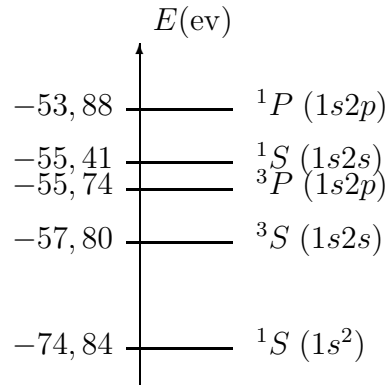
o \hat{L}_z et e^2/r_{12} commutent également comme discuté précédemment, pour démontrer que la matrice de perturbation est diagonale dans la base du sous-espace dégénéré constituée des fonctions propres de \hat{L}_z et \hat{S}_z . En effet, chaque fonction de cette base peut être caractérisée par un couple (M_L, M_S) donné, et deux fonctions distinctes diffèrent au moins par un de leurs indices. L'élément de matrice entre deux fonctions différentes sera donc nul en vertu du Th.3.5.

On peut alors calculer la correction $\epsilon_{1s2p}^{(1)}(T)$ comme l'élément diagonal associé à la fonction ${}^3\Psi_1^0$ déterminée précédemment

$$\epsilon_{1s2p}^{(1)}(T) = \left\langle {}^3\Psi_1^0 \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^3\Psi_1^0 \right\rangle_{\xi_1, \xi_2} = J_{1s2p} - K_{1s2p} \text{ (Hartree)}$$

et l'énergie au premier ordre

$$E_{1s2p}^{(1)}(T) = \left\{ \frac{5}{4}Z^2 - \left(\frac{108}{243} - \frac{224}{6561} \right) Z \right\} E_1(\text{H}) = -55,74 \text{ eV}$$



X. Spectroscopie des métaux de la quatrième ligne

1. La sous-couche $5s$ correspond à $(n + \ell) = (5 + 0)$. La sous-couche immédiatement supérieure sera telle que $(n + \ell) = 6$ avec n le plus petit possible, c'est-à-dire $(n = 4, \ell = 2) \equiv 4d$.
2. Les configurations des atomes sont écrites ci-dessous en respectant strictement la règle de Klechkovski. On recherchera le terme fondamental à l'aide du diagramme présentant la projection maximum M_S du spin total, **puis** celle maximum M_L du moment cinétique orbitalaire total. Le nombre de termes correspond au nombre de diagrammes tels que $M_L = 0, M_S = 0$ (nombre pair d'électrons) ou $M_S = \frac{1}{2}$ (nombre impair). Pour dénombrer ces termes, on note les répartitions de spins sous la forme $(-2^+0^+2^-) \times 3$, où $\times 3$ indique le nombre de telles répartitions obtenues

- en inversant tous les spins (si $M_S = 0$)

-et/ou par échange des spins opposés.

- Y ($Z = 39$) : $[Kr] 5s^2 4d^1$

$$\begin{array}{ccccc}
 -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\
 \boxed{} & \boxed{} & \boxed{} & \boxed{} & \boxed{\uparrow}
 \end{array}
 \quad (M_L = 2, M_S = \frac{1}{2}) \rightarrow {}^2D (g = 10)$$

$${}^2D_{\frac{3}{2}} < {}^2D_{\frac{5}{2}} \quad (g = 4, 6)$$

1 seul terme : (0^+)

- Zr ($Z = 40$) : $[Kr] 5s^2 4d^2$

$$\begin{array}{ccccc}
 -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\
 \boxed{} & \boxed{} & \boxed{} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow}
 \end{array}
 \quad (M_L = 3, M_S = 1) \rightarrow {}^3F (g = 21)$$

$${}^3F_2 < {}^3F_3 < {}^3F_4 \quad (5, 7, 9)$$

5 termes : $(0^+0^-), (-1^+1^-) \times 2, (-2^+2^-) \times 2$

- Nb ($Z = 41$) : $[Kr] 5s^2 4d^3$

$$\begin{array}{ccccc}
 -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\
 \boxed{} & \boxed{} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow}
 \end{array}
 \quad (M_L = 3, M_S = \frac{3}{2}) \rightarrow {}^4F (g = 28)$$

$${}^4F_{\frac{3}{2}} < {}^4F_{\frac{5}{2}} < {}^4F_{\frac{7}{2}} < {}^4F_{\frac{9}{2}} \quad (4, 6, 8, 10)$$

8 termes : $(-2^+0^+2^-) \times 3, (-1^+0^+1^-) \times 3, (-1^+-1^-2^+), (-2^+1^+1^-)$

- Mo ($Z = 42$) : $[Kr] 5s^2 4d^4$

$$\begin{array}{ccccc}
 -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\
 \boxed{} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow}
 \end{array}
 \quad (M_L = 2, M_S = 2) \rightarrow {}^5D (g = 25)$$

$${}^5D_0 < {}^5D_1 < {}^5D_2 < {}^5D_3 < {}^5D_4 \quad (1, 3, 5, 7, 9)$$

16 termes : $(-1^+0^+0^-1^-) \times 2, (-2^+0^+0^-2^-) \times 2, (-2^+-1^-1^+2^-) \times 6,$
 $(-2^+0^-1^+1^-) \times 2, (-1^+-1^-0^-2^+) \times 2, (-2^+-2^-2^+2^-), (-1^+-1^-1^+1^-)$

- Tc ($Z = 43$) : $[Kr] 5s^2 4d^5$

$$\begin{array}{ccccc}
 -2 & -1 & 0 & +1 & +2 \\
 \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow}
 \end{array}
 \quad (M_L = 0, M_S = \frac{5}{2}) \rightarrow {}^6S (g = 6)$$

$${}^6S_{\frac{5}{2}} \quad (g = 6)$$

16 termes : $(-2^+ -2^- 0^+ 2^+ 2^-)$, $(-2^+ -1^+ 0^+ 1^- 2^-) \times 10$, $(-2^+ -2^- 1^+ 1^- 2^+)$, $(-2^+ -1^- -1^- 2^+ 2^-)$, $(-2^+ 0^+ 0^- 1^+ 1^-)$, $(-1^+ -1^- 0^+ 0^- 2^+)$, $(-1^+ -1^- 0^+ 1^+ 1^-)$

• Ru ($Z = 44$) : [Kr] $5s^2 4d^6 \equiv \dots 4d^4$

$${}^5D (g = 25) \rightarrow {}^5D_4 < {}^5D_3 < {}^5D_2 < {}^5D_1 < {}^5D_0 \quad (9, 7, 5, 3, 1)$$

• Rh ($Z = 45$) : [Kr] $5s^2 4d^7 \equiv \dots 4d^3$

$${}^4F (g = 28) \rightarrow {}^4F_{\frac{9}{2}} < {}^4F_{\frac{7}{2}} < {}^4F_{\frac{5}{2}} < {}^4F_{\frac{3}{2}} \quad (g = 10, 8, 6, 4)$$

• Pd ($Z = 46$) : [Kr] $5s^2 4d^8 \equiv \dots 4d^2$

$${}^3F (g = 21) \rightarrow {}^3F_4 < {}^3F_3 < {}^3F_2 \quad (g = 9, 7, 5)$$

• Ag ($Z = 47$) : [Kr] $5s^2 4d^9 \equiv \dots 4d^1$

$${}^2D (g = 10) \rightarrow {}^2D_{\frac{5}{2}} < {}^2D_{\frac{3}{2}} \quad (6, 4)$$

• Cd ($Z = 48$) : [Kr] $5s^2 4d^{10}$

$${}^1S (g = 1) \rightarrow {}^1S_0$$

3. Pour déterminer le terme fondamental issu d'une configuration telle que $5s^x 4d^y$, on cherche tout d'abord le terme de plus grande multiplicité de spin ${}^{2S_s+1}\mathbb{L}_s$ associé à la sous-couche $5s^x$ et celui ${}^{2S_d+1}\mathbb{L}_d$ provenant de celle $4d^y$. Les deux sous-couches étant indépendantes, on peut alors utiliser la règle d'addition des moments cinétiques pour déterminer celui de plus grande multiplicité de spin total.

• Nb : si $5s^1 4d^4$, ${}^2S \otimes {}^5D = \boxed{{}^6D} \oplus {}^4D$

• Mo : si $5s^1 4d^5$, ${}^2S \otimes {}^6S = \boxed{{}^7S} \oplus {}^5S$

• Ru : si $5s^1 4d^7$, ${}^2S \otimes {}^4F = \boxed{{}^6F} \oplus {}^3F$

• Rh : si $5s^1 4d^8$, ${}^2S \otimes {}^3F = \boxed{{}^4F} \oplus {}^2F$

• Pd $\begin{cases} \text{si } 5s^1 4d^9, & {}^2S \otimes {}^2D = \boxed{{}^3D} \oplus {}^1D \\ \text{si } 5s^0 4d^{10}, & {}^1S \end{cases}$

• Ag : si $5s^1 4d^{10}$, ${}^2S \otimes {}^1S = {}^2S$

XI. Fonction fondamentale de l'atome de carbone

1. Le diagramme $\begin{array}{ccc} -1 & 0 & +1 \\ \boxed{} & \boxed{\uparrow} & \boxed{\uparrow} \end{array}$ qui satisfait les deux premières règles de Hund, montre qu'il existe le couple $(M_L^{max} = 1, M_S^{max} = 1)$ et donc le terme 3P fondamental, de multiplicité totale $g_{LS} = 3 \times 3 = 9$.

2. Ce terme étant un triplet, il lui correspond les 3 composantes symétriques dans l'échange

$$\begin{aligned} \alpha\alpha &\equiv |S_o = 1, M_s = 1\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \{\alpha\beta + \beta\alpha\} &\equiv |S_o = 1, M_s = 0\rangle \\ \beta\beta &\equiv |S_o = 1, M_s = -1\rangle \end{aligned}$$

3. Les 3 composantes du spin étant symétriques, celles d'espace doivent être antisymétriques. Comme le terme correspond à la valeur $L_o = 1$, on doit sélectionner uniquement les fonctions de projection $M_L = 0, \pm 1$, c'est-à-dire

$$\{2p_1 2p_0, 2p_1 2p_{-1}, 2p_0 2p_1, 2p_0 2p_0, 2p_0 2p_{-1}, 2p_{-1} 2p_1, 2p_{-1} 2p_0\}$$

et construire des combinaisons linéaires antisymétriques dans l'échange, ce qui conduit à

$$\begin{aligned} |L_o = 1, M_L = 1\rangle &\leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \{2p_1 2p_0 - 2p_0 2p_1\} \\ |L_o = 1, M_L = 0\rangle &\leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \{2p_1 2p_{-1} - 2p_{-1} 2p_1\} \\ |L_o = 1, M_L = -1\rangle &\leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \{2p_0 2p_{-1} - 2p_{-1} 2p_0\} \end{aligned}$$

La fonction $2p_0 2p_0$, qui est symétrique dans l'échange, ne peut pas contribuer à une fonction antisymétrique.

4. D'après la troisième règle de Hund, la couche étant moins qu'à moitié remplie, l'énergie croît avec J . L'état fondamental sera donc 3P_0 , non dégénéré.
5. Tous les kets $|L_o, M_L\rangle |S_o, M_S\rangle$ tels que $M_L + M_S = M_J = 0$ pourront donc contribuer *a priori* au ket fondamental $|L_o, S_o; J_o, M_J\rangle$ c'est-à-dire

$$\begin{aligned} |L_o, S_o; J_o, M_J\rangle &= c_1 |L_o = 1, M_L = 1\rangle |S_o = 1, M_S = -1\rangle \\ &+ c_0 |L_o = 1, M_L = 0\rangle |S_o = 1, M_S = 0\rangle \\ &+ c_{-1} |L_o = 1, M_L = -1\rangle |S_o = 1, M_S = 1\rangle \end{aligned}$$

6. D'après la définition $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ du moment cinétique total, son carré \hat{J}^2 s'écrit

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L} \cdot \hat{S}$$

(\hat{L} et \hat{S} commutent car dépendant de variables différentes). Afin de calculer son effet sur les kets $|L_o, M_L\rangle |S_o, M_S\rangle$, on réexprime le produit scalaire $\hat{L} \cdot \hat{S}$ à l'aide des opérateurs échelle

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y, \quad \hat{S}_{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$$

En inversant ces relations, on montre facilement que

$$\hat{L} \cdot \hat{S} = \frac{1}{2} (\hat{L}_+ \cdot \hat{S}_- + \hat{L}_- \cdot \hat{S}_+) + \hat{L}_z \cdot \hat{S}_z$$

Principe du calcul de $\hat{J}^2|L_o, M_L\rangle|S_o, M_S\rangle$

$$\begin{aligned}
&= \left(\hat{L}^2|L_o, M_L\rangle\right)|S_o, M_S\rangle + |L_o, M_L\rangle\left(\hat{S}^2|S_o, M_S\rangle\right) \\
&+ \left(\hat{L}_+|L_o, M_L\rangle\right)\left(\hat{S}_-|S_o, M_S\rangle\right) + \left(\hat{L}_-|L_o, M_L\rangle\right)\left(\hat{S}_+|S_o, M_S\rangle\right) \\
&+ 2\left(\hat{L}_z|L_o, M_L\rangle\right)\left(\hat{S}_z|S_o, M_S\rangle\right)
\end{aligned}$$

On calcule ainsi l'effet de \hat{J}^2 sur les 3 kets correspondant à $M_J = 0$

$$\begin{aligned}
\hat{J}^2|L_o, 1\rangle|S_o, -1\rangle &= 2\hbar^2|L_o, 1\rangle|S_o, -1\rangle + 2\hbar^2|L_o, 0\rangle|S_o, 0\rangle \\
\hat{J}^2|L_o, 0\rangle|S_o, 0\rangle &= 2\hbar^2|L_o, 1\rangle|S_o, -1\rangle + 4\hbar^2|L_o, 0\rangle|S_o, 0\rangle + 2\hbar^2|L_o, -1\rangle|S_o, 1\rangle \\
\hat{J}^2|L_o, -1\rangle|S_o, 1\rangle &= 2\hbar^2|L_o, 0\rangle|S_o, 0\rangle + 2\hbar^2|L_o, -1\rangle|S_o, 1\rangle
\end{aligned}$$

7. La diagonalisation de la matrice associée à \hat{J}^2 dans cette base va fournir les kets et valeurs propres, et permettra ainsi d'identifier le ket fondamental, $|L_o, S_o; J_o, M_J\rangle$, de plus valeur de J .

$$\mathbf{J}^2 = \hbar^2 \begin{pmatrix} & |1, -1\rangle & |0, 0\rangle & |-1, 1\rangle \\ \begin{pmatrix} 2 & 2 & 0 \\ 2 & 4 & 2 \\ 0 & 2 & 2 \end{pmatrix} & & & \end{pmatrix} \Rightarrow |\mathbf{J}^2 - \lambda\mathbf{I}| = \hbar^2\lambda(2\hbar^2 - \lambda)(\lambda - 6\hbar^2)$$

Racines : $\lambda = 0, 2\hbar^2, 6\hbar^2$ (On vérifie qu'on trouve bien des valeurs propres en $J(J+1)\hbar^2$)

Pour la valeur propre $\lambda = 0$, qui correspond à l'énergie la plus basse, on résoud le système linéaire

$$2x + 2y = 0 \quad , \quad 2y + 2z = 0$$

ce qui conduit à la solution

$$\begin{aligned}
|L_o, S_o; J_o, M_J\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \{ |L_o = 1, M_L = 1\rangle|S_o = 1, M_S = -1\rangle \\
&- |L_o = 1, M_L = 0\rangle|S_o = 1, M_S = 0\rangle \\
&+ |L_o = 1, M_L = -1\rangle|S_o = 1, M_S = 1\rangle \}
\end{aligned}$$

8. Cette notation de kets peut être transcrite en celle de déterminants de Slater (où on ne considère que les deux derniers électrons)

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ |\overline{2p_{+1}}\overline{2p_0}| + |2p_0 \overline{2p_{-1}}| - \frac{1}{\sqrt{2}} (|2p_{+1}\overline{2p_{-1}}| + |\overline{2p_{+1}}2p_{-1}|) \right\}$$