

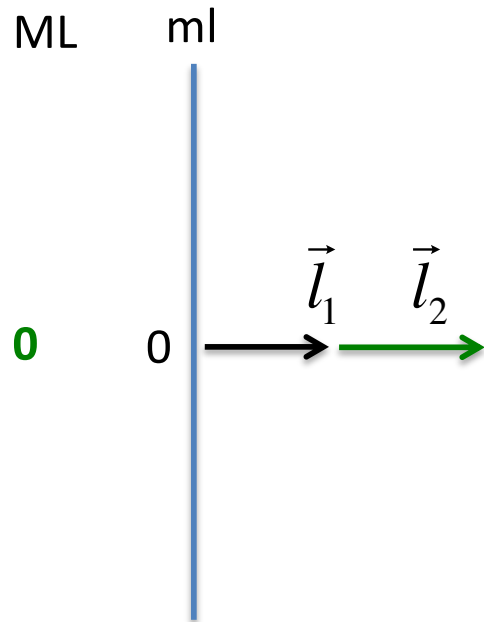
Nomenclature générale: Termes Spectraux (atomes)

Addition des moments (cinétique/spin)

$$He (1s^2): \quad {}^1S$$

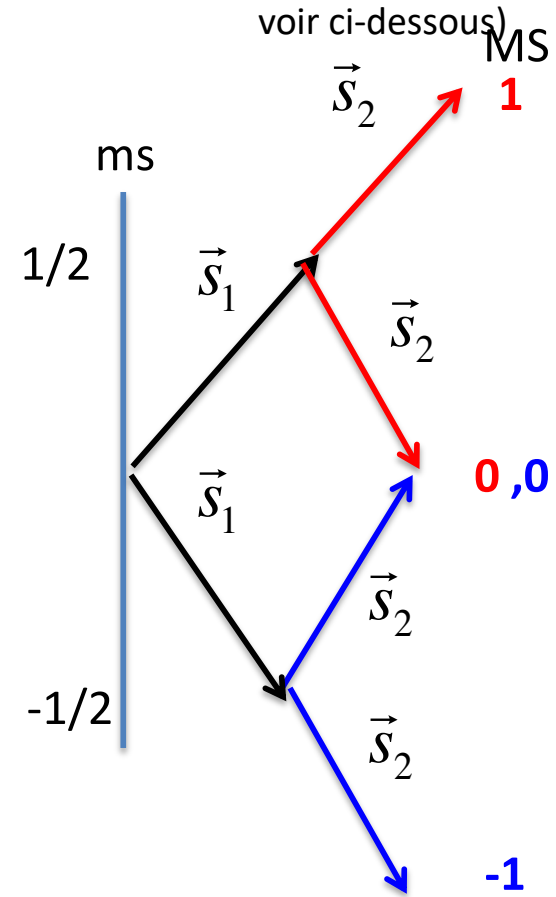
$$He (1s^1 2s^1): \quad {}^1S, {}^3S$$

Rappel: Pour chaque électron on a 1 moment angulaire l et $2l+1$ valeurs de m_l et un moment de spin s et $2s+1$ valeurs de $m_s = \pm 1/2$ (soient 2 orientations du vecteur s , voir ci-dessous)

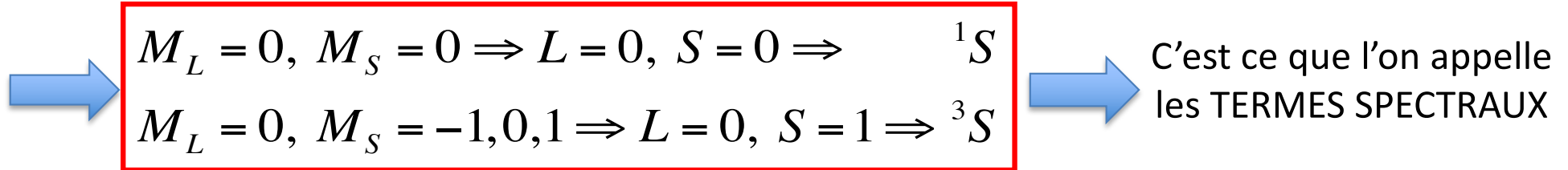


Les valeurs possibles de M_L et M_S sont alors pour He

$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2} \Rightarrow 0$$



$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} \Rightarrow 1, 0, 0, -1$$



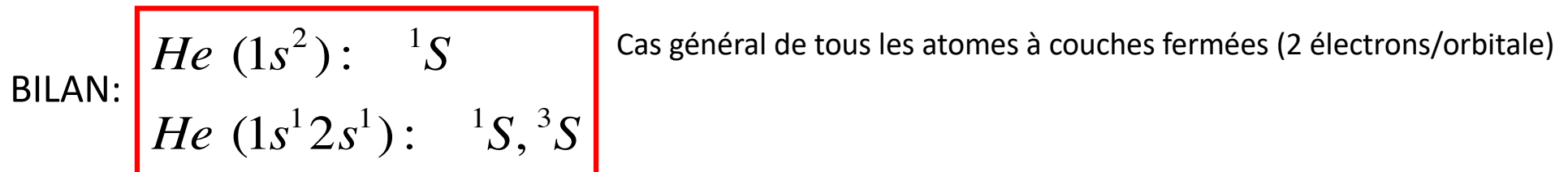
En général on note

$$L = \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \dots$$

$$\quad \quad S \quad P \quad D \quad F \dots$$

$$S = \quad 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \dots$$

Multiplicité de spin: $2S + 1$ 1 3 5 7 ...

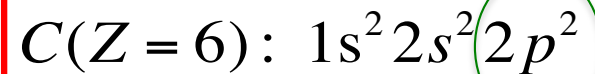


Généralisation des Termes spectraux aux atomes plus complexes (au delà de 2 é)

Pour établir les termes spectraux d'un atome on ne considère que les électrons non appariés

- Addition des moments angulaires (l) des électrons célibataires uniquement
- Addition des spin (s) des électrons célibataires uniquement

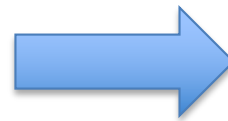
Exemple: Cas du Carbone



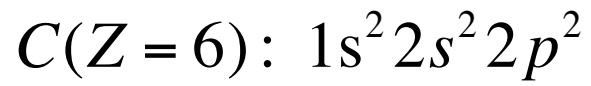
$2p^2$:

$$l_1 = 1, m_{l_1} = -1, 0, 1; s_1 = \frac{1}{2}, m_{s_1} = \pm \frac{1}{2}$$

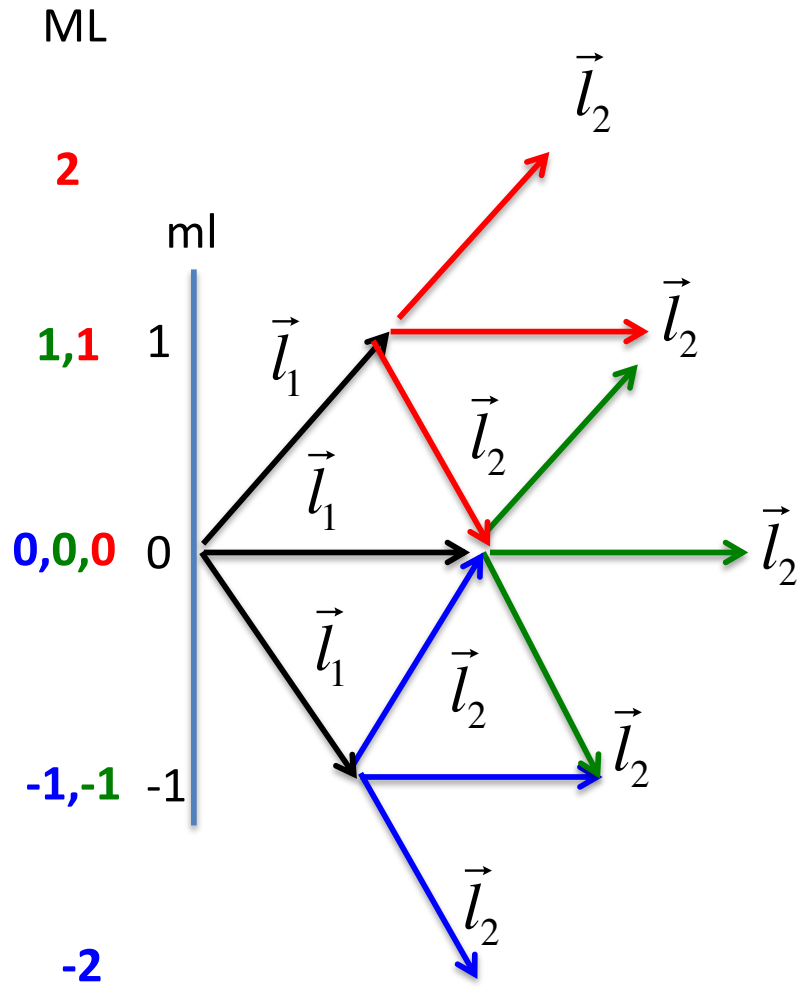
$$l_2 = 1, m_{l_2} = -1, 0, 1; s_2 = \frac{1}{2}, m_{s_2} = \pm \frac{1}{2}$$



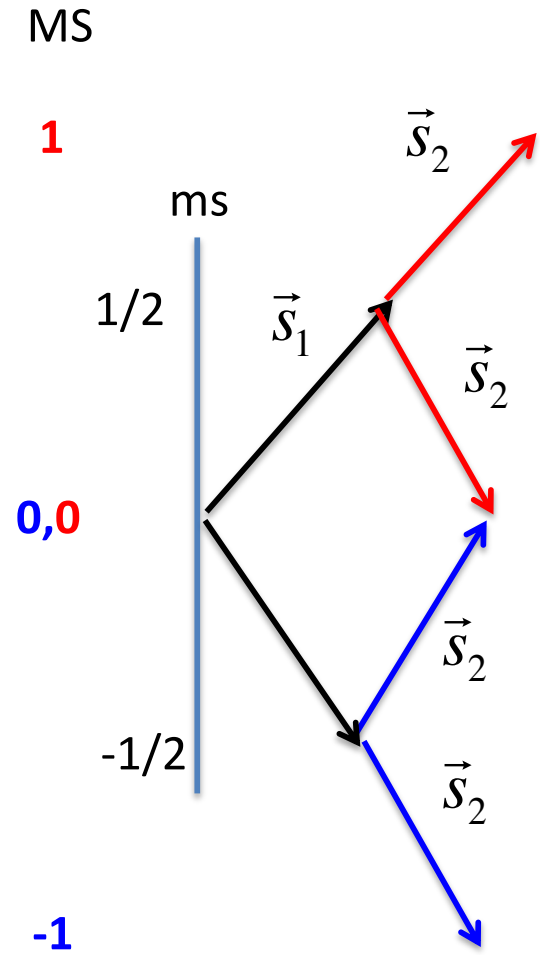
$2l_1 + 1$ valeurs de m_{l_1} ; $2s_1 + 1$ valeurs de m_{s_1}
 $2l_2 + 1$ valeurs de m_{l_2} ; $2s_2 + 1$ valeurs de m_{s_2}



Addition vectorielle des moments



$$M_L = m_{l_1} + m_{l_2}$$



$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2}$$

On voit désormais par addition vectorielle des moments (cinétique et spin) séparément que l'on fait apparaître plusieurs valeurs différentes de M_L et M_S

$$M_L = -2, -1, -1, 0, 0, 0, 1, 1, 2$$
$$M_S = -1, 0, 0, 1$$

Première manière de faire : simple mais moins pédagogique... et surtout nous conduit dans l'impasse

Un façon rapide de classer ces éléments par « famille » est d'utiliser les relations de la MQ appliquées à M_L et M_S

$$-L \leq M_L \leq +L$$
$$-S \leq M_S \leq +S$$

On voit immédiatement que 3 valeurs de L ressortent: $L=0,1,2$

On voit immédiatement que 2 valeurs de S ressortent: $S=0,1$

$$L = 2 \Rightarrow M_L = -2, -1, 0, 1, 2$$

$$L = 1 \Rightarrow M_L = -1, 0, 1$$

$$L = 0 \Rightarrow M_L = 0$$

$$S = 1 \Rightarrow M_S = -1, 0, 1$$

$$S = 0 \Rightarrow M_S = 0$$

NB: Jusque là pas de problème. C'est rigoureux

les TERMES SPECTRAUX possibles du carbone atomique sont en principe alors

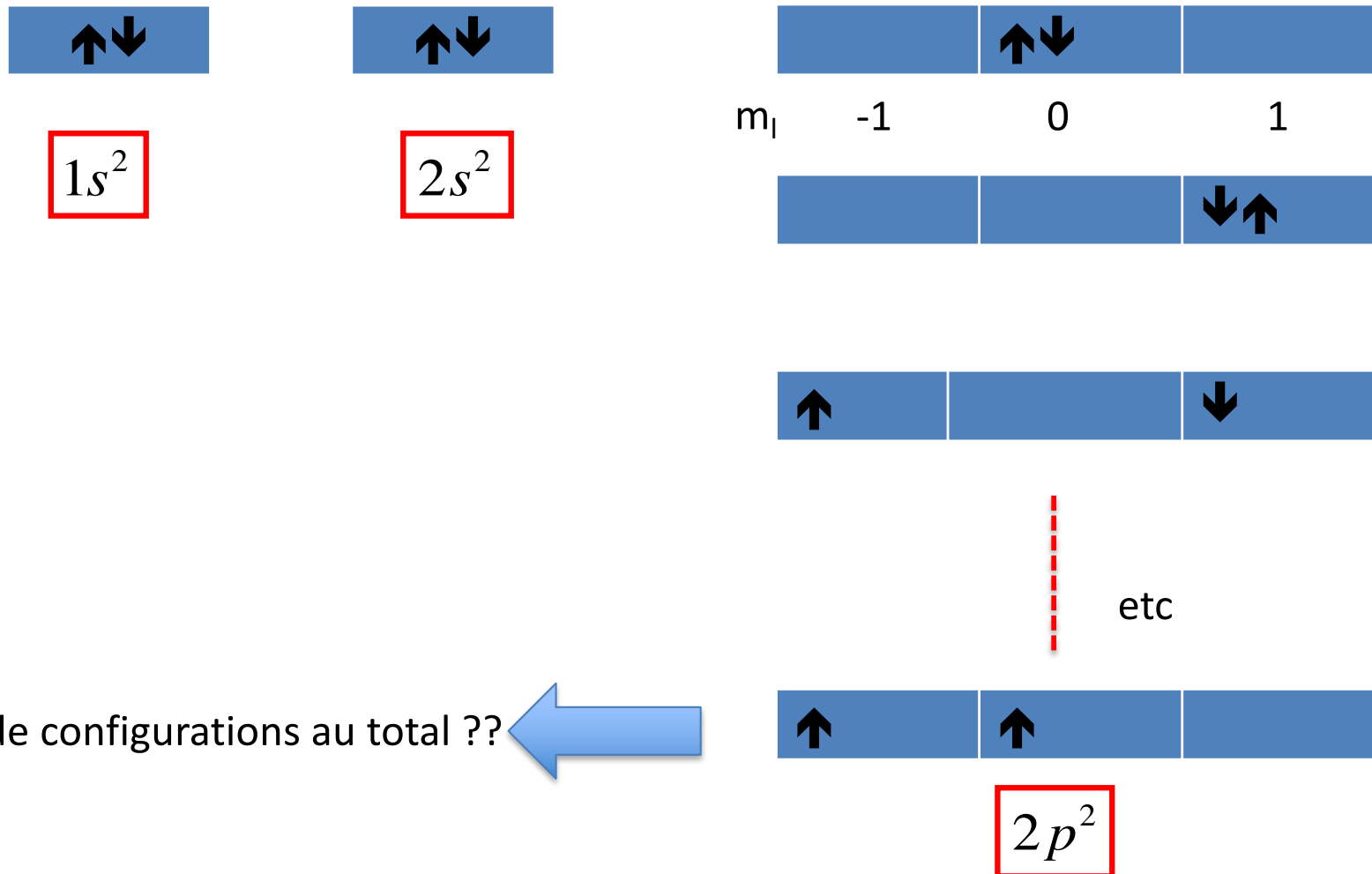
$${}^{1,3}D, {}^{1,3}P, {}^{1,3}S$$

Oui mais,il y a un problème car a t-on bien tenu compte du Principe de Pauli ????
(2 é ne peuvent avoir simultanément les 4 nombres quantiques (l, m_l, s, m_s) identiques)

Deuxième manière de faire : plus longue mais plus pédagogique... et surtout nous conduit à une sélection des bons Termes spectraux

Dénombrement de ce que l'on appelle les micro-états (couples M_L/M_S)

Carbone: Nombre de façons de ranger 2 é (célibataires) dans 6 cases quantiques



1- Supposons (à tort) que les électrons sont discernables et que je n'applique pas le principe Pauli



$$N_T = (2l_1 + 1)(2s_1 + 1)(2l_2 + 1)(2s_2 + 1)$$

Pour 2é: $N_T = (3)(2)(3)(2) = 36$

2- Mais en réalité les (2) électrons sont des particules indiscernables
=> je dois diviser le nb N_T de configurations par $n!$



$$N'_T = \frac{N_T}{n!} = 18 \quad (n=2)$$

Facile à voir: vous mettez une couleur différente sur chaque é
Puis ensuite vous supprimer la couleur... vous voyez alors que plusieurs configurations sont identiques !

3- Si je considère enfin le principe de Pauli pour les fermions (é) : cela revient à considérer que si un é occupe une des cases quantiques le second ne peut pas occuper la même case (spin et espace)



$$N''_T = \frac{6 \times 5}{2} = 15 \text{ configs}$$

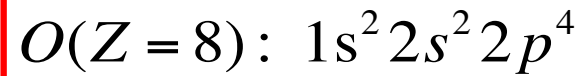
Cela en fait revient à établir le nombre C_p^n
De combinaisons de ranger n é parmi p cases
 n = nombre d'é célibataires
 p = nombre de cases quantiques



$$N''_T = C_6^2 = \frac{6!}{2!4!} = \frac{6 * 5 * 4 * 3 * 2}{2 * 4 * 3 * 2} = 15$$

(pour le carbone atomique)

Remarque importante: cas de l'Oxygène



La couche 2p est plus qu'à moitié pleine: Ici cela revient donc à considérer les « trous » ou lacunes (au nombre de 2) plutôt que les électrons (4). Mais au final le nombre de combinaisons de ranger 2 trous parmi 6 cases quantiques est identique au nombre de combinaisons de ranger 4 électrons parmi 6 cases quantiques

$$2p^4 (\text{électrons}) \Leftrightarrow 2p^2 (\text{trous})$$

$$l_1 = 1, m_{l_1} = -1, 0, 1; s_1 = \frac{1}{2}, m_{s_1} = \pm \frac{1}{2}$$

$$l_2 = 1, m_{l_2} = -1, 0, 1; s_2 = \frac{1}{2}, m_{s_2} = \pm \frac{1}{2}$$

$$2l_1 + 1 \text{ valeurs de } m_{l_1}; 2s_1 + 1 \text{ valeurs de } m_{s_1}$$

$$2l_2 + 1 \text{ valeurs de } m_{l_2}; 2s_2 + 1 \text{ valeurs de } m_{s_2}$$

$$N_T'' = C_6^4 = C_6^2 = \frac{6!}{2!4!} = \frac{6 * 5 * 4 * 3 * 2}{2 * 4 * 3 * 2} = 15$$

(pour l'oxygène atomique) 64

Dressons maintenant le tableau des micro-configurations du Carbone

Exemple de notation: 1 micro-config

$$(1, \bar{0})$$

$$m_{l_1} = 1, m_{s_1} = \frac{1}{2}$$

$$m_{l_2} = 0, m_{s_2} = -\frac{1}{2}$$

MS	1	0	-1
ML			
2	(1,1) <i>(interdit=>Pauli)</i>	(1, $\bar{1}$)	($\bar{1}$, $\bar{1}$) <i>(interdit=>Pauli)</i>
1	(1,0)	(0, $\bar{1}$) (0, $\bar{0}$, 1)	($\bar{1}$, $\bar{0}$)
0	(1, -1)	(1, $-\bar{1}$) ($\bar{1}$, -1) (0, $\bar{0}$)	($\bar{1}$, $-\bar{1}$)
-1	(-1,0)	(0, $-\bar{1}$)(0, -1)	($-\bar{1}$, $\bar{0}$)
-2	(-1, -1) <i>(interdit=>Pauli)</i>	(-1, $-\bar{1}$)	($-\bar{1}$, $-\bar{1}$) <i>(interdit=>Pauli)</i>

15 micro-états que maintenant Il faut ranger.....par famille (même énergie)

ML	MS	1	0	-1
2			$(1, \bar{1})$	
1		$(1, 0)$	$(0, \bar{1})$ $(\bar{0}, 1)$	$(\bar{1}, \bar{0})$
0		$(1, -1)$	$(1, -\bar{1})$ $(\bar{1}, -1)$ $(0, \bar{0})$	$(\bar{1}, -\bar{1})$
-1		$(-1, 0)$	$(0, -\bar{1})$ $(\bar{0}, -1)$	$(-\bar{1}, \bar{0})$
-2			$(-1, -\bar{1})$	

La MQ nous impose que $-L \leq M_L \leq L$ et $-S \leq M_S \leq S$

Commençons par $(1, \bar{1})$ $M_L = 2, M_S = 0$ $(1, \bar{1}) \in L = 2, S = 0$

(Nécessairement, il n'y a pas d'autres choix)

S'il existe un couple $L=2, S=0$ alors

il existe $(2L+1)(2S+1) = 5$ micro-états associés



$$L=2 \Rightarrow M_L = -2, -1, 0, 1, 2$$

$$S=0 \Rightarrow M_S = 0$$

La μ -config. $(1, \bar{1})$ soit $M_L = 2, M_S = 0$ est déjà recensée  Il reste donc à piocher $M_L = -2, -1, 1, 2$ et $M_S = 0$

MS	1	0	-1
ML			
2		$(1, \bar{1})$	
1	$(1, 0)$	$(0, \bar{1})$ ou $(\bar{0}, 1)$	$(\bar{1}, \bar{0})$
0	$(1, -1)$	$(1, -\bar{1})$ ou $(\bar{1}, -1)$ ou $(0, \bar{0})$	$(\bar{1}, -\bar{1})$
-1	$(-1, 0)$	$(0, -\bar{1})$ ou $(\bar{0}, -1)$	$(-\bar{1}, \bar{0})$
-2		$(-1, -\bar{1})$	

(J'ai indiqué « ou » car aucune des configurations individuelles n'est une fonction propre de L^2)

Il faudrait en fait pour chaque case prendre des combinaisons linéaires des μ -configs ce qui revient par exemple si nous avons 2 μ -configs dans la case, à générer 2 nouvelles μ -configs sur la base des 2 μ -config. initiales.

Au final on part de 2 μ -configs pour arriver à 2 nouvelles μ -configs, ce qui ne change pas le nombre de μ -configs.....hups)

Pour le couple $L=2, S=0$

il existe donc $(2L + 1)(2S + 1) = 5$ micro-états associés

Terme spectral ??

$L =$	0	1	2	3	...
	S	P	D	F	...

$S =$	0	1	2	3	...
Multiplicité de spin: $2S + 1$	1	3	5	7	...



Terme spectral: 1D

La dégénérescence = 5

Il ne reste plus désormais que 10 micro-états à ranger: Je n'ai plus de μ -config sur la ligne=>je passe à la ligne suivante

ML	MS	1	0	-1
2				
1		(1,0)	($\bar{0}$,1)	($\bar{1}$, $\bar{0}$)
0		(1,-1)	($\bar{1}$,-1) (0, $\bar{0}$)	($\bar{1}$, $-\bar{1}$)
-1		(-1,0)	($\bar{0}$,-1)	($-\bar{1}$, $\bar{0}$)
-2				

(1,0)

$$M_L = 1, M_S = 1$$

(1,0) \in L=1, S=1


=> pour le couple $L=1, S=1$

il existe $(2L + 1)(2S + 1) = 9$ micro-états associés

=> $M_L = -1, 0, 1$; $M_S = -1, 0, 1$

La μ -config. $M_L = 1$; $M_S = 0$ est déjà recensée  Il reste donc à piocher 8 autres μ -configs

ML	MS	1	0	-1
2				
1		(1,0)	($\bar{0}$,1)	($\bar{1}$, $\bar{0}$)
0		(1,-1)	($\bar{1}$, -1) ou ($\bar{0}$, $\bar{0}$)	($\bar{1}$, - $\bar{1}$)
-1		(-1,0)	($\bar{0}$, -1)	(- $\bar{1}$, $\bar{0}$)
-2				

Terme spectral  $^3 P$ La dégénérescence = $(2L+1)(2S+1) = 3 \times 3 = 9$

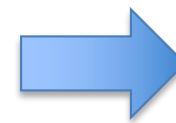
Enfin Il ne reste plus qu'une seule μ -config

MS	1	0	-1
ML			
2			
1			
0		$(0, \bar{0})$	
-1			
-2			

$$M_L = 0, M_S = 0$$

$$(0,0) \in L = 0, S = 0$$

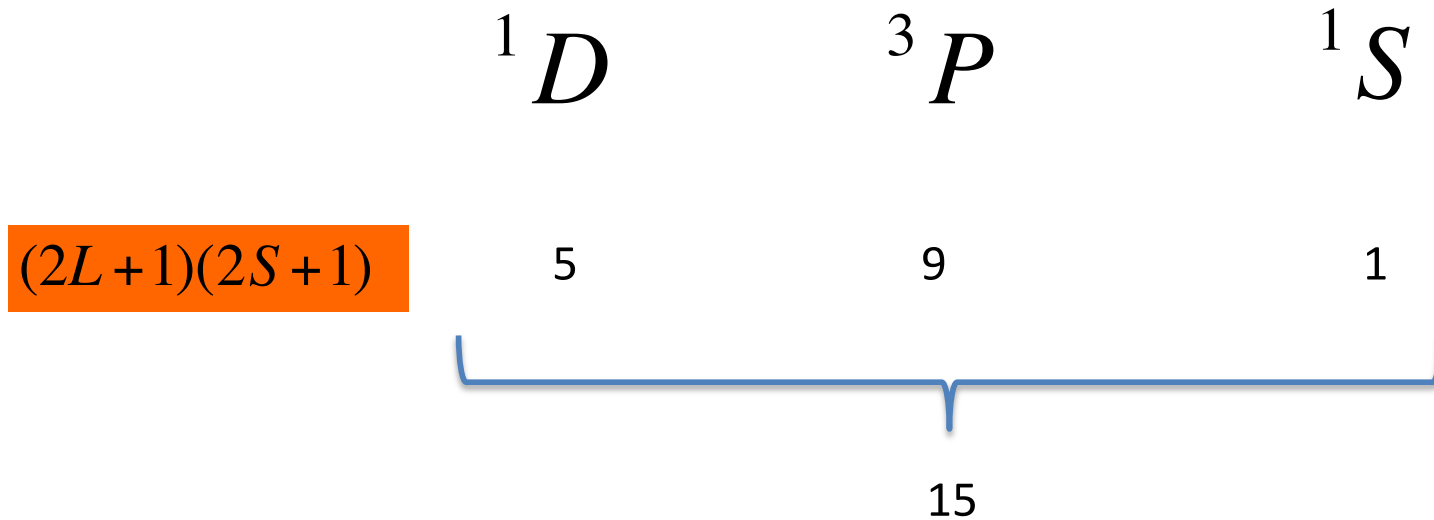
=> pour le couple L=0,S=0



1S

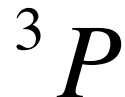
La dégénérescence = $(2L+1)(2S+1) = 1 \times 1 = 1$

BILAN



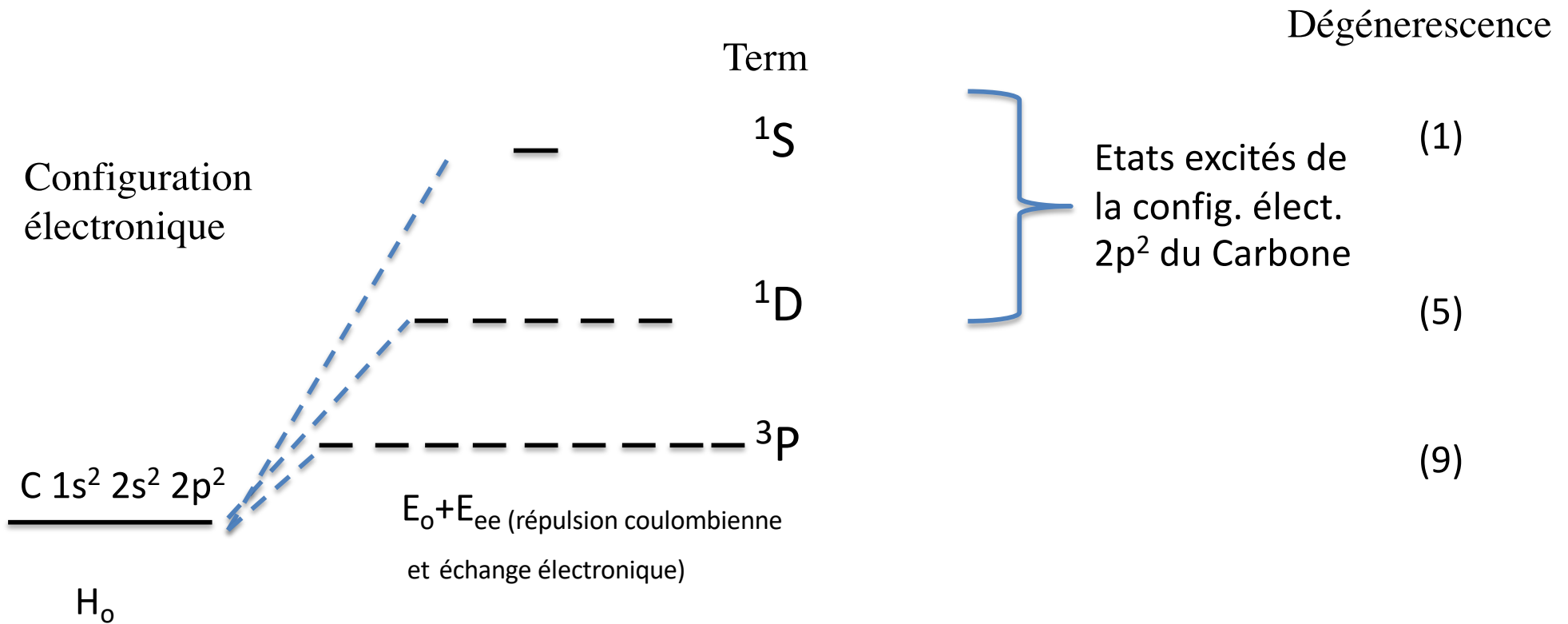
NB: Pour chaque terme spectral, l'ensemble des micro-états ont même énergie:
DEGENERESCENCE

REGLE DE HUND: Le terme spectral de l'état électronique fondamental est le terme de
plus grande multiplicité de spin




(attention on ne peut prédire l'ordre des états excités sans calculs ou expérience.
Seul l'état fondamental est prédictible)

BILAN



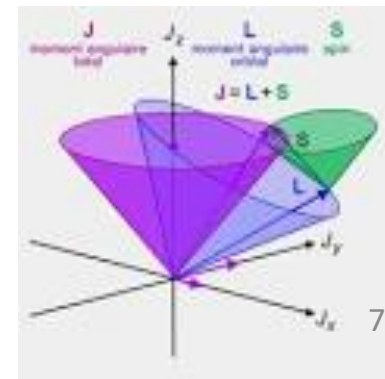
Rmq: On peut aussi avoir un couplage possible entre L et S => Couplage Spin-orbite (LS coupling)
Rmq: L et S ne sont alors plus de bons nombres quantiques: seul J devient un bon nb Q.

Symbol $^{2S+1}L_J$  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

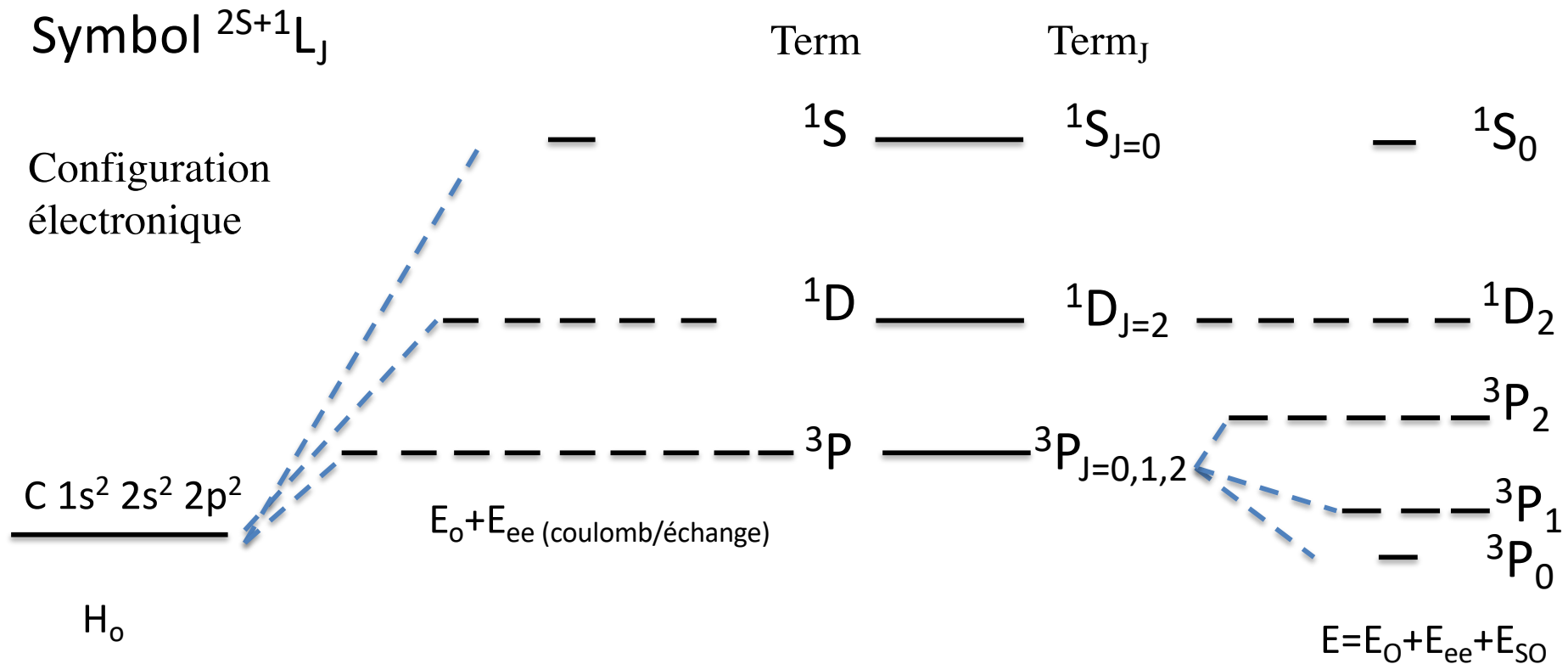
(hors programme)

$$J=L+S, |L-S| \leq J \leq L+S$$

Degenerescence de J : $2J+1$ valeurs de M_J



Energie d'interaction spin-orbite $E_{so} = \frac{\kappa}{2} [J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)]$ (Hors programme)



remarque

Dans le cas du carbone (couche 2p remplie à moins de la moitié) $\Rightarrow \kappa$ est positive
 Dans le cas de l'oxygène (couche 2p remplie à plus de la moitié) $\Rightarrow \kappa$ est négative

\Rightarrow Oxygène: $E(^3P_2) < E(^3P_1) < E(^3P_0)$

$J = 0, S = 1, L = 1 \Rightarrow E_{so} = -2\kappa$

$J = 1, S = 1, L = 1 \Rightarrow E_{so} = -\kappa$

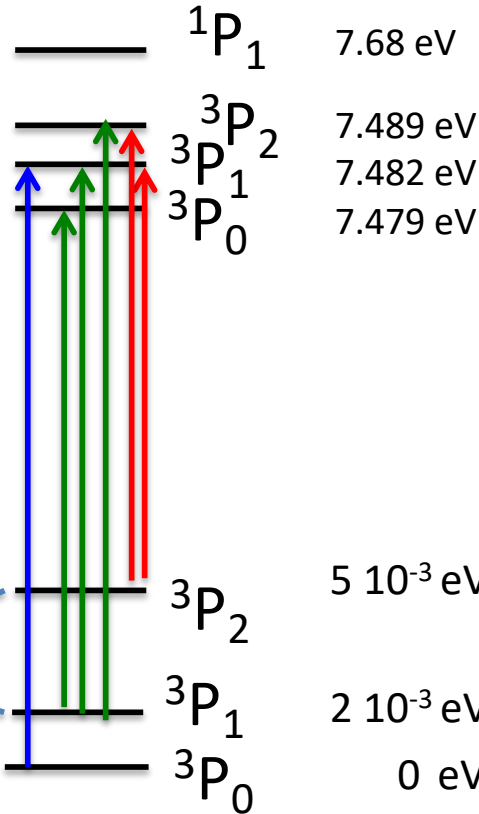
$J = 2, S = 1, L = 1 \Rightarrow E_{so} = \kappa$

Configurations électroniques

Termes

$2p^1 3s^1$

C $1s^2 2s^2 2p^1 3s^1$



$2p^1 3s^1$:

$l_1 = 1, m_{l_1} = -1, 0, 1; s_1 = \frac{1}{2}, m_{s_1} = \pm \frac{1}{2}$

$l_2 = 0, m_{l_2} = 0; s_2 = \frac{1}{2}, m_{s_2} = \pm \frac{1}{2}$



Termes possibles

$3P_{0,1,2}$ $1P_1$

Excitation $2p \rightarrow 3s$

Absorption UV
Transitions
Permisses

REGLES DE SELECTION (couplage LS)

- $\Delta S = 0$
- $\Delta L = 0, \pm 1$ ($\Delta l = \pm 1$)
- $\Delta J = 0, \pm 1$ (sauf $J=0 \rightarrow J=0$)
- avec $J=L+S, |L-S| \leq J \leq L+S$

<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>



Cliquez sur levels



Dans case spectrum: taper C I
Dans Levels Units : sélectionnez eV ⁷⁵