

Hélène GERARD  
 Laboratoire de Chimie Théorique, Paris VI (Ivry)  
 helene.gerard@upmc.fr

<http://www.lct.jussieu.fr>

Menu: Enseignement  
 -cours en ligne  
 -P. Chaquin  
 cours atomistique LC321 (ancien code du 324)

Ou : site de vie de la licence PC

### Les unités atomiques

Longueur : bohr  $a_0 = 0.52918 \text{ \AA}$   
 Charge :  $e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$   
 Masse  $m = 9.1096 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$   
 Energie : hartree  $e^2/a_0 = 4.3598 \cdot 10^{-18} \text{ J/particule}$   
 $= 27.212 \text{ eV}$   
 $= 2622.95 \text{ kJ/mol}$   
 $4\pi\epsilon_0 = 1$   
 Moment cinétique :  $\hbar = 1.0646 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Expression des opérateurs  $L_z$ ,  $L^2$  et  $H$  en coordonnées sphériques  
 (unités atomiques)

$$\hat{L}_z = -i \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\hat{L}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] - \frac{1}{r}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \hat{L}^2 \right] - \frac{1}{r}$$

Fonction et valeurs propres de  $L^2$

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \phi) = \lambda Y(\theta, \phi)$$

$$\left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \Theta(\theta) \Phi(\phi) =$$

$$\left[ \Phi(\phi) \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Theta(\theta) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \Theta(\theta) \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi(\phi) \right]$$

$$\left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Theta(\theta) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \Theta(\theta) (m^2) \right] \Phi(\phi) = \lambda \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

$$\left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} (m^2) \right] \Theta(\theta) = \lambda \Theta(\theta)$$

Solutions :  $\lambda = l(l+1)$  avec  $l$  entier  $> |m|$

Fonctions propres  $Y_{l,m}(\theta, \phi) = \Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\phi)$  ;

ce sont les *harmoniques sphériques*

Fonctions et valeurs propres de H

$$\begin{aligned} \hat{H}R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) &= \left[ -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \hat{L}^2 \right] - \frac{1}{r} \right] R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = ER(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) + \hat{L}^2 R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \right] - \frac{1}{r} R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) + R(r)l(l+1)Y_{lm}(\theta, \phi) \right] - \frac{1}{r} R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= \left[ -\frac{1}{2} \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + l(l+1) \right] - \frac{1}{r} \right] R(r) = ER(r) \end{aligned}$$

Fonction 1s :  $n = 1; l = 0; m = 0$

R	$\Theta$	$\Phi$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2e^{-\frac{r}{a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	1

Fonction 2s et 2p

$R_{1,0}$	$\Theta_{1,0}$	$\Phi_0$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	1

$n = 2; l = 0$

$R_{1,1}$	$\Theta_{1,(-1,0,1)}$	$\Phi_{(-1,0,1)}$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta$	$e^{i\phi}$
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$	1
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta$	$e^{-i\phi}$

Fonctions 3s et 3p

$R_{3,0}$	$\Theta_{3,0}$	$\Phi_0$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4r}{a_0} + \frac{4r^2}{9a_0^2}\right) e^{-\frac{r}{3a_0}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	1

$n = 3; l = 0$

$n = 3; l = 1$

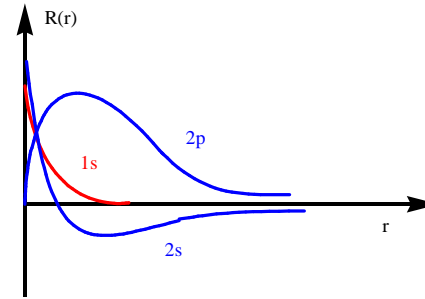
$R_{3,1}$	$\Theta_{3,(-1,0,1)}$	$\Phi_{(-1,0,1)}$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{6}} \frac{2}{3} \frac{r}{a_0} \left(4 - \frac{2r}{3a_0}\right) e^{-\frac{r}{3a_0}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta$	$e^{i\phi}$
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$	1
	$\frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta$	$e^{-i\phi}$

### Fonction 3d

$$n = 3 ; l = 1$$

$R_{3,2}$	$\Theta_{2,(0,1+2)}$	$\Phi_{(0,1+2)}$
	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta$	$e^{-2i\phi}$
	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \theta$	$e^{-i\phi}$
$\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4r^2}{9a_0^2} e^{-\frac{r}{3a_0}}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} (3\cos^2 \theta - 1)$	1
	$\frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \theta$	$e^{i\phi}$
	$\frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta$	$e^{2i\phi}$

### Variations des fonctions radiales R(r)



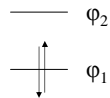
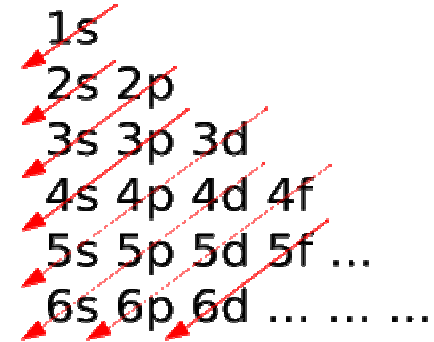
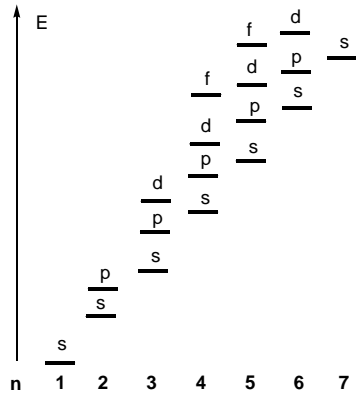
- $n$  : nombre quantique principal  
numéro de la couche
- $l$  : nombre quantique azimutal  
nombre quantique secondaire  
nom de la sous-couche  
décrit l'état
- $m$  : nombre quantique magnétique  
nom de la case quantique

### Exemple de calcul des constantes d'écran : modèle de Slater

Ecran de l'électron  $i$  sur l'électron  $j$

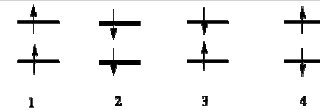
$j \downarrow i \rightarrow$	1s	2s ou 2p	3s ou 3p	3d	4s ou 4p	4d
1s	0,3	0	0	0	0	0
2s ou 2p	0,85	0,35	0	0	0	0
3s ou 3p	1	0,85	0,35	0	0	0
3d	1	1	1	0,35	0	0
4s ou 4p	1	1	0,85	0,85	0,35	0
4d	1	1	1	1	1	0,35

Atome polyélectronique : ordre énergétique des couches et sous-couches (Klechkovsky)



$$\Psi_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_1(1)\beta(1)]$$

$$= \phi_1(1)\phi_1(2) \frac{\sqrt{2}}{2} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$



$$\Psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\alpha(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\alpha(1)]$$

$$\Psi_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)]\alpha(1)\alpha(2)$$

$$\Psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\beta(1)\phi_2(2)\beta(2) - \phi_1(2)\beta(2)\phi_2(1)\beta(1)]$$

$$\Psi_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)]\beta(1)\beta(2)$$

$$\Psi_3 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\beta(1)]$$

$$\Psi_4 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\beta(1)\phi_2(2)\alpha(2) - \phi_1(2)\beta(2)\phi_2(1)\alpha(1)]$$

$$\Psi_3 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\alpha(1)\phi_2(2)\beta(2) - \phi_1(2)\alpha(2)\phi_2(1)\beta(1)]$$

$$\Psi_4 = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) \\ \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\beta(1)\phi_2(2)\alpha(2) - \phi_1(2)\beta(2)\phi_2(1)\alpha(1)]$$

$$\frac{\sqrt{2}}{2} (\Psi_3 + \Psi_4) = \frac{\sqrt{2}}{2} \frac{\sqrt{2}}{2} \{ \phi_1(1)\phi_2(2)[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] - \phi_1(2)\phi_2(1)[\beta(1)\alpha(2) - \beta(2)\alpha(1)] \}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1)] \frac{\sqrt{2}}{2} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$$

$$\frac{\sqrt{2}}{2} (\Psi_3 - \Psi_4) = \frac{\sqrt{2}}{2} [\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1)] \frac{\sqrt{2}}{2} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$$

Microétats d'atomes p<sup>2</sup> et p<sup>4</sup> (ex : C et O)

-1	0	+1	m <sub>L</sub>	m <sub>S</sub>	
↑↓			-2	0	← 1D
	↑↓		0	0	
		↑↓	+2	0	← 1D
↑	↓		-1	0	
↓	↑		-1	0	← 1S
↑		↓	0	0	
↓		↑	0	0	← 3P (m <sub>S</sub> = 0)
	↑	↓	+1	0	
	↓	↑	+1	0	← 3P (m <sub>S</sub> = 0)
↑	↑		-1	+1	
↑		↑	0	+1	← 3P (m <sub>S</sub> = 1)
	↑	↑	+1	+1	
↓	↓		-1	-1	← 3P (m <sub>S</sub> = -1)
↓		↓	0	-1	
	↓	↓	+1	-1	← 3P (m <sub>S</sub> = -1)

Termes spectraux des diverses configurations

Conf	Dégén.	Termes	
s <sup>1</sup>		2S	
s <sup>2</sup>		1S	
p <sup>1</sup> , p <sup>5</sup>	6	2P	
p <sup>2</sup> , p <sup>4</sup>	15	1S	1D 3P
p <sup>3</sup>	20	2P	2D 4S
d <sup>1</sup> , d <sup>9</sup>	10	2D	
d <sup>2</sup> , d <sup>8</sup>	45	1S	1D 1G 3P 3F
d <sup>3</sup> , d <sup>7</sup>	120	2P	2D (2) 2F 2G 2H 4P 4F
d <sup>4</sup> , d <sup>6</sup>	210	1S (2)	1D (2) 1F 1G (2) 1I 3P (2) 3D
		3F (2)	3G 3H 5D
d <sup>5</sup>	252	2S	2P 2D (3) 2F (2) 2G (2) 2H 2I 4P
		4D	4F 4G 6S
f <sup>1</sup> , f <sup>13</sup>	14	2F	
f <sup>2</sup> , f <sup>12</sup>	91	1S	1D 1G 1I 3P 3F 3H
f <sup>3</sup> , f <sup>11</sup>	364	2P	2D (2) 2F (2) 2G (2) 2H (2) 2I 2K 2L
		4D	4F 4G 4S 4I
f <sup>4</sup> , f <sup>10</sup>	1001	5I a)	
f <sup>5</sup> , f <sup>9</sup>	2002	6H a)	
f <sup>6</sup> , f <sup>8</sup>	3003	7F a)	
f <sup>7</sup>	3432	8S a)	

a) Seul le terme fondamental est indiqué. Pour tous les nombreux autres termes, voir :  
C. W. Nielson, G. F. Koster, "Spectroscopic Coefficients for the p<sup>n</sup>, d<sup>n</sup> and f<sup>n</sup> Configurations", M. I. T. Press, Cambridge (U.S.A.), 1963.

Approximation de Hückel (eV) de quelques intégrales H<sub>ii</sub>

	H	Li	Be	B	C	N	O	F
1s	-13,6							
2s		-5,4	-10,0	-15,2	-21,4	-26,0	-32,3	-40,0
2p		-3,5	-6,0	-8,5	-11,4	-13,4	-14,8	-18,1
3s		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
3p		-5,1	-9,0	-12,3	-17,3	-18,6	-20,0	-30,0
		-3,1	-4,5	-6,5	-9,2	-14,0	-13,3	-15,0

