

Section H

CHAPITRE 4

Hypothèse de De Broglie

En physique, l' **hypothèse de De Broglie** est l'affirmation que toute matière est dotée d'une onde : ceci donne lieu à la dualité onde-particule. De plus, la longueur d'onde et la quantité de mouvement d'une particule sont reliées par une équation simple :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

qui posait les bases de la mécanique quantique.

Cette hypothèse a été formulée en 1924 par Louis de Broglie dans sa thèse^[1] où il argumente son bienfondé et examine ses conséquences. En 1929, il reçoit le prix Nobel ^[2] pour ces travaux.

Détails _f

La longueur d'onde et la quantité de mouvement d'une particule sont reliés par l'équation :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

où : λ est la longueur d'onde de la particule

h est la constante de Planck de la particule

p est la quantité de mouvement de la particule

- Si la particule est de masse non-nulle, cela donne :

avec : m est la masse de la particule

v est la vitesse de la particule

On remarquera que le cas $v = 0$ n'est pas envisagé dans cette hypothèse.

- Si la particule est de masse nulle, cela donne :

avec : $p = E / c$ quantité de mouvement de la particule de masse nulle

Plus l'énergie est grande, plus la fréquence est grande et la longueur d'onde est petite.

Si l'on s'intéresse à des particules macroscopiques, la masse des objets mesurés est tellement grande devant la constante de Planck que la longueur d'onde obtenue devient infime (pour une personne, elle serait de l'ordre de 10^{-35} mètres tout au plus). C'est pour cela que selon l'hypothèse de De Broglie, le caractère ondulatoire des objets massifs macroscopiques n'est pas mesurable.

Les longueurs d'ondes d'objets microscopiques comme l'électron sont de l'ordre de grandeur de la taille des atomes pour les électrons lents (quelques volts). Dans les microscopes électroniques (10 kV), on arrive tout de même à les faire diffracter par des cristaux grâce aux faibles angles d'incidence.

La mécanique statistique et les quanta

Louis de Broglie rappelle « une démonstration bien connue de l'expression analytique des grandeurs thermodynamiques, démonstration qui a l'avantage d'être valable aussi bien quand la suite des états possibles est discontinue que dans le cas inverse », soulignant que « le théorème de Liouville (valable également dans la dynamique de la relativité) nous apprend que l'élément d'extension en phase d'une molécule égale à $dx dy dz dp dq dr$ (où x, y et z sont les coordonnées, p, q, r les moments correspondants) est un invariant des équations du mouvement dont la valeur est indépendante du choix des coordonnées », puis admettant « que le nombre des états d'égale probabilité représentés par un élément de cette extension en phase était proportionnel à la grandeur de celui-ci », « ceci conduit immédiatement à la loi de répartition de Maxwell ». Louis de Broglie rappelle ensuite que M. Planck a énoncé « l'hypothèse suivante quelque peu déconcertante : L'extension en phase d'une molécule est divisée en cellules d'égale probabilité dont la valeur est finie et égale à h^3 » pour aboutir aux égalités donnant l'énergie et l'entropie du système thermodynamique en fonction de ses caractéristiques.

Puis Louis de Broglie reprend la démonstration en y introduisant les ondes de phase « formant des systèmes stationnaires (c'est-à-dire résonant sur les dimensions de l'enceinte) », « comme dans la conception du rayonnement noir développée par M. Jeans », ce qui est possible car « pendant la durée du libre parcours [d'un atome dans son environnement], l'onde de phase

peut parcourir plusieurs fois la longueur d'un récipient même de grande dimension » du fait que sa très grande vitesse (supérieure à la *vitesse limite de l'énergie*).

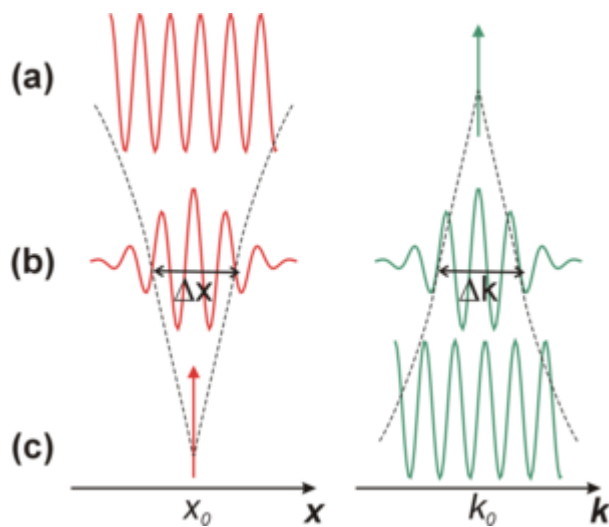
Démontrant l'égalité :

$$\lambda = h / (mv)$$

utilisant les vitesses de phase et de groupe, Louis de Broglie fait aboutir ses calculs à une formulation du « nombre [d'atomes] qui sont contenus dans l'élément de volume $dx dy dz$ et dont l'énergie cinétique est comprise entre w et $w+dw$ » qui lui permet d'écrire « Nous justifions donc l'hypothèse de M. Planck et, par suite, les résultats obtenus par ce savant et exposés plus haut ».

Louis de Broglie cherche ensuite à appliquer ces résultats à un « gaz d'atomes de lumières », mais conclut cet essai par ces mots : « Malheureusement, la loi ainsi obtenue est la loi de Wien qui est seulement le premier terme de la série qui constitue la loi expérimentalement exacte de Planck. Ceci ne doit pas nous surprendre car, en supposant les mouvements des atomes de lumière complètement indépendants, nous devons nécessairement parvenir à une loi dont le facteur exponentiel est identique à celui de la loi de Maxwell. » Louis de Broglie poursuit : « Pour retrouver le résultat de Planck, il faudra donc faire ici une nouvelle hypothèse (...) sans nous éloigner de la conception des quanta de lumière », à savoir « Si deux ou plusieurs atomes ont des ondes de phase qui se superposent exactement dont on peut dire par suite qu'ils sont transportés par la même onde, leurs mouvements ne pourront plus être considérés comme entièrement indépendants et ces atomes ne pourront plus être traités comme des unités distinctes dans les calculs de probabilité ». « Cette hypothèse de cohérence nous oblige à reprendre entièrement la démonstration de la loi de Maxwell. Comme nous ne pouvons plus prendre chaque atome comme « objet » de la théorie générale, ce sont les ondes de phase stationnaires élémentaires qui doivent jouer ce rôle » écrit de Broglie, avant d'aboutir à la forme de Planck après de quelques calculs utilisant cette hypothèse. Puis, de Broglie retrouve la loi de Planck des « fluctuations d'énergie dans un volume V de rayonnement noir », ce qui lui permet de conclure « on peut également évaluer correctement les fluctuations du rayonnement noir en ne faisant aucunement appel à la théorie des interférences, mais en introduisant la cohérence des atomes liés à une même onde de phase ».

Principe d'incertitude de Heisenberg



Vues spatiale (position) et fréquentielle (impulsion) de (a) une onde, (b) un paquet d'onde et (c) un corpuscule. L'onde étant de fréquence pure, son impulsion est définie mais elle n'est pas localisée dans l'espace. Inversement, le corpuscule est localisé mais n'a pas de fréquence déterminée. Le cas général est celui du paquet d'onde qui est distribué en fréquence comme en espace. Du fait de la dualité entre les deux représentations l'étalement spatial est inversement proportionnel à l'étalement fréquentiel.

Le **principe d'incertitude** fut énoncé au printemps 1927 par Heisenberg lors des balbutiements de la mécanique quantique.

Le terme "incertitude" est le terme historique pour ce principe. Le nom de *principe d'indétermination* est parfois préféré car le principe ne porte pas sur l'ignorance par l'expérimentateur de grandeurs, mais bien sur l'impossibilité de les déterminer, et même d'affirmer qu'une détermination plus précise existe.

Les travaux de Planck, Einstein et De Broglie avaient mis à jour que la nature quantique de la matière entraînait l'équivalence entre des propriétés ondulatoires (fréquence et vecteur d'onde) et corpusculaires (énergie et impulsion) selon les lois : $E = \hbar\omega$ et $\vec{p} = \hbar\vec{k}$.

La dualité onde-corpuscule confirmée alors par de nombreuses expérimentations posait un problème de fond aux physiciens. En effet, pour posséder une fréquence et un vecteur d'onde, un objet doit avoir une certaine extension en espace et en temps. Un objet quantique ne peut donc être ni parfaitement localisé, ni avoir une énergie parfaitement définie.

De manière simplifiée, ce principe d'indétermination énonce donc que — de façon assez contre-intuitive du point de vue de la mécanique classique — pour une particule massive donnée, on ne peut pas connaître simultanément sa position et sa vitesse. Soit on peut connaître précisément sa position (par ex: à ± 1 mm) contre une grande incertitude sur la

valeur de sa vitesse (par ex: à ± 100 m/s), soit on peut connaître précisément sa vitesse (par ex: à $\pm 0,0001$ m/s) contre une grande incertitude sur la valeur de sa position (par ex: à ± 1 km).

Cependant, si on renonce à considérer la particule en tant qu'objet corpusculaire, l'énoncé de ce principe devient plus intuitif. L'objet quantique ayant une certaine extension dans l'espace et une certaine durée de vie en temps, on le représente alors, non plus par un ensemble de valeurs scalaires (position, vitesse), mais par une fonction décrivant sa distribution spatiale. Toute l'information relative à la particule est contenue dans cette fonction d'onde. Les mesures scalaires effectuées sur cette particule consistent à extraire seulement une partie de cette information, par l'intermédiaire d'opérateurs mathématiques.

Inégalité de Heisenberg

Des mesures répétées de la position et de l'impulsion donneront des résultats en général différents à chaque mesure : chaque échantillon de valeurs sera caractérisé par un écart type : σ_x pour la position, et σ_p pour l'impulsion. Le théorème de Heisenberg démontre que :

$$\sigma_x \cdot \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2},$$

où \hbar est la constante de Planck réduite. Cette notion est fréquemment vulgarisée par des phrases du type : «Il est impossible de connaître à la fois la position et la quantité de mouvement d'un objet de manière précise». En effet, si par exemple la position d'une particule est exactement connue, la dispersion en position est identiquement nulle : $\sigma_x = 0$. L'inégalité de Heisenberg implique alors que $\sigma_p = \infty$: la dispersion en impulsion doit être maximale.

Relation temps-énergie

Il existe également une relation d'incertitude portant sur l'énergie d'une particule et la variable temps. Ainsi, la durée Δt nécessaire à la détection d'une particule d'énergie E à ΔE près vérifie la relation :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$$

Cependant, la déduction de cette inégalité énergie-temps est assez différente de celle des inégalités position-impulsion

Équation de Schrödinger

L'**équation de Schrödinger**, conçue par le physicien autrichien Erwin Schrödinger en 1925, est une équation fondamentale en physique quantique non-relativiste. Elle décrit l'évolution dans le temps d'une particule massive non-relativiste, et remplit ainsi le même rôle que la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique.

Naissance de l'équation

Le contexte historique

Au début du XX^e siècle, il était devenu clair que la lumière présente une dualité onde-corpuscule, c'est-à-dire qu'elle pouvait se manifester, selon les circonstances, soit comme une particule, le photon, soit comme une onde électromagnétique. Louis de Broglie proposa de généraliser cette dualité à toutes les particules connues bien que cette hypothèse eût pour conséquence paradoxale que les électrons devaient pouvoir produire des interférences comme la lumière, ce qui fut vérifié ultérieurement par l'expérience de Davisson-Germer. Par analogie avec le photon, Louis de Broglie associa ainsi à chaque particule libre d'énergie E et de quantité de mouvement p une fréquence ν et une longueur d'onde λ :

$$\begin{cases} E = h\nu \\ p = h/\lambda \end{cases}$$

L'équation de Schrödinger, trouvée par le physicien Erwin Schrödinger en 1925, est une équation d'onde qui généralise l'approche de de Broglie ci-dessus aux particules massives non-relativistes soumises à une force dérivant d'une énergie potentielle, dont l'énergie mécanique totale est classiquement :

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(r)$$

Le succès de l'équation, déduite de cette extension par utilisation du principe de correspondance, fut immédiat quant à l'évaluation des niveaux quantifiés d'énergie de l'électron dans l'atome d'hydrogène, car elle permit d'expliquer les raies d'émission de l'hydrogène : séries de Lyman, Balmer, Brackett, Paschen, etc.

L'interprétation physique correcte de la fonction d'onde de Schrödinger ne fut donnée qu'en 1926 par Max Born. En raison du caractère probabiliste qu'elle introduisait, la mécanique ondulatoire de Schrödinger suscita initialement de la méfiance chez quelques physiciens de renom comme Albert Einstein, pour qui « *Dieu ne joue pas aux dés* ».

En mécanique quantique, l'état à l'instant t d'un système est décrit par un élément $|\Psi(t)\rangle$ de l'espace complexe de Hilbert — est utilisée la notation bra-ket de Paul Dirac. $|\Psi(t)\rangle$ représente les probabilités de résultats de toutes les mesures possibles d'un système.

L'évolution temporelle de $|\Psi(t)\rangle$ est décrite par l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} |\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} |\Psi(t)\rangle + V(\hat{\mathbf{r}}, t) |\Psi(t)\rangle$$

où

- i est l'unité imaginaire ;
- \hbar est la constante de Planck réduite : $\hbar = \frac{h}{2\pi}$;
- \hat{H} est l'hamiltonien, dépendant du temps en général, l'observable correspondant à l'énergie totale du système ;
- $\hat{\mathbf{r}}$ est l'observable position ;
- $\hat{\mathbf{p}}$ est l'observable impulsion.

Contrairement aux équations de Maxwell géant l'évolution des ondes électromagnétiques, l'équation de Schrödinger est non relativiste. Cette équation est un postulat. Elle a été supposée correcte après que Davisson et Germer eurent confirmé expérimentalement l'hypothèse de Louis de Broglie.

Résolution de l'équation

L'équation de Schrödinger étant une équation vectorielle on peut la réécrire de façon équivalente dans une base particulière de l'espace des états. Si on choisit par exemple la base $|\vec{r}\rangle$ correspondant à la représentation de position définie par

$$\hat{\mathbf{r}} |\vec{r}\rangle = \vec{r} |\vec{r}\rangle$$

alors la fonction d'onde $\Psi(t, \vec{r}) \equiv \langle \vec{r} | \Psi(t) \rangle$ satisfait à l'équation suivante

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t, \vec{r})}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(t, \vec{r}) + V(\vec{r}, t) \Psi(t, \vec{r})$$

où ∇^2 est le laplacien.

Sous cette forme on voit que l'équation de Schrödinger est une équation aux dérivées partielles faisant intervenir des opérateurs linéaires, ce qui permet d'écrire la solution

générique comme la somme des solutions particulières. L'équation est dans la grande majorité des cas trop compliquée pour admettre une solution analytique de sorte que sa résolution est approchée et/ou numérique.

Nombres quantiques

Un **nombre quantique** est, en mécanique quantique, un élément d'un jeu de nombres permettant de définir l'état quantique complet d'un système. Chaque nombre quantique définit la valeur d'une quantité conservée dans la dynamique d'un système quantique.

Un **nombre quantique** est aussi le nombre de couche dans le cortège électronique des électrons d'un atome ou d'un ion. (Voir Nombre quantique principal).

Nombres quantiques possibles

La dynamique d'un système quantique est décrite par un opérateur hamiltonien H . Il existe un nombre quantique de ce système correspondant à son énergie (les valeurs propres de H). Il en existe un nombre quantique pour tout opérateur O qui commute avec H .

Ces nombres quantiques sont les seuls possibles d'un système donné.

Les nombres quantiques caractérisant les électrons dans un atome sont donnés par la résolution de l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques: $\psi(r,\theta,\varphi)$

Par la méthode de séparation des variables, on obtient: $\psi(r,\theta,\varphi) = R(r) * \Theta(\theta) * \Phi(\varphi)$

Les nombres quantiques principal, orbital et magnétique sont obtenus respectivement par la résolution de $R(r)$, $\Theta(\theta)$ et $\Phi(\varphi)$.

Exemples [modifier]

Dans le modèle de l'atome de Bohr, l'électron peut être entièrement défini par un jeu de quatre nombres quantiques, nommé case quantique.

Nombre quantique principal n

- Entier: $n=1,2,3\dots$
- Définit l'énergie de l'électron
- Définit un niveau d'énergie, une couche électronique

Nombre quantique secondaire (ou azimutal ou orbital) l

Entier entre 0 et n-1

- Définit des sous-couches électroniques :
 - s pour $l=0$
 - p pour $l=1$
 - d pour $l=2$
 - f pour $l=3$

Nombre quantique tertiaire (ou magnétique) m

Entier entre -l et +l

- Définit l'orientation de l'orbitale atomique
- => Pour $l=0$, $m=0$, 1 seule orientation, 1 orbitale s, 1 case quantique.
- => Pour $l=1$, $m=-1;0;1$, 3 orientations, 3 orbitales p de même énergie, 3 cases quantiques.

Nombre quantique de spin s

- Permet de quantifier le moment cinétique intrinsèque de l'électron (mouvement de rotation sur lui-même) Il définit l'orientation de l'électron dans un champ magnétique
- Demi-entier, valeur +/- 1/2.

Orbitale atomique

Le terme d'**orbitale atomique** est une notion de physique quantique, utilisée dans le modèle quantique de l'atome. Ainsi dans ce modèle, contrairement à l'ancien modèle planétaire de l'atome, on ne considère plus que les électrons d'un atome sont en orbite circulaire (ou même elliptique) autour du noyau, mais occupent de manière probabiliste certaines régions de l'espace autour du noyau. On définit alors comme orbitale atomique une zone de l'espace où la probabilité de trouver un électron autour du noyau est de 95%. Une orbitale peut ne pas être connexe.

Définition

Une **orbitale atomique** indique la probabilité de présence d'un électron autour du noyau d'un atome isolé. Elle dépend de la fonction d'onde de l'électron (et plus précisément de son module au carré), déterminée par l'équation de Schrödinger en utilisant l'approximation orbitale.

La fonction d'onde $\Psi(r)$ satisfait l'équation aux valeurs propres de l'hamiltonien (appelée aussi *équation de Schrödinger indépendante du temps*, ou encore *équation des états stationnaires*):

$$H\Psi = E\Psi$$

H est un opérateur appelé hamiltonien, Ψ est la fonction d'onde et E est l'énergie associée à cette fonction d'onde. La fonction d'onde Ψ peut être écrite soit en coordonnées cartésiennes x, y et z, soit en coordonnées sphériques r, Θ et Φ :

$$\Psi_{n,l,m_l}(x, y, z) = \Psi_{n,l,m_l}(r, \Theta, \Phi)$$

$[\Psi_{n,l,m_l}(x, y, z)]^2 dx dy dz$ indique la probabilité de trouver l'électron dans l'élément de volume $dx \cdot dy \cdot dz$ centré en $M_{n,l,m_l}(x, y, z)$

Ψ^2 est la densité volumique de probabilité de présence, ou densité électronique.

Nombres quantiques

L'état d'un électron dans un atome est fonction de son énergie, ses mouvements autour du noyau, la forme de l'orbitale, défini selon 4 paramètres. Ces 4 paramètres sont les nombres quantiques.

Les indices n , l et m_l sont les trois nombres quantiques décrivant une orbitale atomique de l'électron :

- n est le nombre quantique principal. $n \in [1..∞]$
- l est le nombre quantique secondaire (ou azimutal). $l \in [0..n - 1]$
- m_l est le nombre quantique tertiaire (ou magnétique). $m_l \in [-l..l]$

















Le nombre l définit la forme et la symétrie de l'orbitale, et peut être noté en utilisant les lettres s, p, d, f :

- $l = 0$ correspond à l'orbitale s (sharp)
- $l = 1$ correspond à l'orbitale p (principal)
- $l = 2$ correspond à l'orbitale d (diffuse)
- $l = 3$ correspond à l'orbitale f (fundamental)

Le nombre quantique m_s est le seul paramètre à décrire la direction de l'électron : m_s positif $+1/2$ (sens anti-horaire) m_s négatif $-1/2$ (sens horlogé)

Table d'orbitales

Cette table montre toutes les orbitales atomiques jusqu'à 7s. Elles sont suffisantes pour caractériser tous les électrons à l'état fondamental de tous les éléments de la classification périodique jusqu'à l'ununbium.

	s ($l=0$)	p ($l=1$)	d ($l=2$)	f ($l=3$)
n=1	 1s 0			
n=2	 2s 0	 2p 1 2p 0 2p 1		
n=3	 3s 0	 3p 1 3p 0 3p 1	 3d 2 3d 1 3d 0 3d 1 3d 2	
n=4	 4s 0	 4p 1 4p 0 4p 1	 4d 2 4d 1 4d 0 4d 1 4d 2	 4f 3 4f 2 4f 1 4f 0 4f 1 4f 2 4f 3
n=5	 5s 0	 5p 1 5p 0 5p 1	 5d 2 5d 1 5d 0 5d 1 5d 2	...
n=6	 6s 0	 6p 1 6p 0 6p 1
n=7	 7s 0	

Notion d'orbitale atomique

Une orbitale atomique correspond à un triplet (n, l, m_l) donné, ce triplet définissant la nature géométrique de l'orbitale. L'état d'un électron dans une orbitale est alors défini par son nombre quantique de spin m_s . Le principe d'exclusion de Pauli indique que deux électrons ne peuvent pas avoir leur quatre nombres quantiques identiques. Une orbitale étant définie par (n, l, m_l) et m_s ne pouvant prendre que deux valeurs, il ne peut coexister dans une même orbitale atomique qu'au maximum deux électrons. La donnée des valeurs des quatre nombres quantiques définissant complètement l'orbitale et le spin de l'électron, on part de spinorbitale associée à ce quadruplet.

À chaque doublet (n, l) est associée une notation permettant de décrire le type d'orbitale associée :

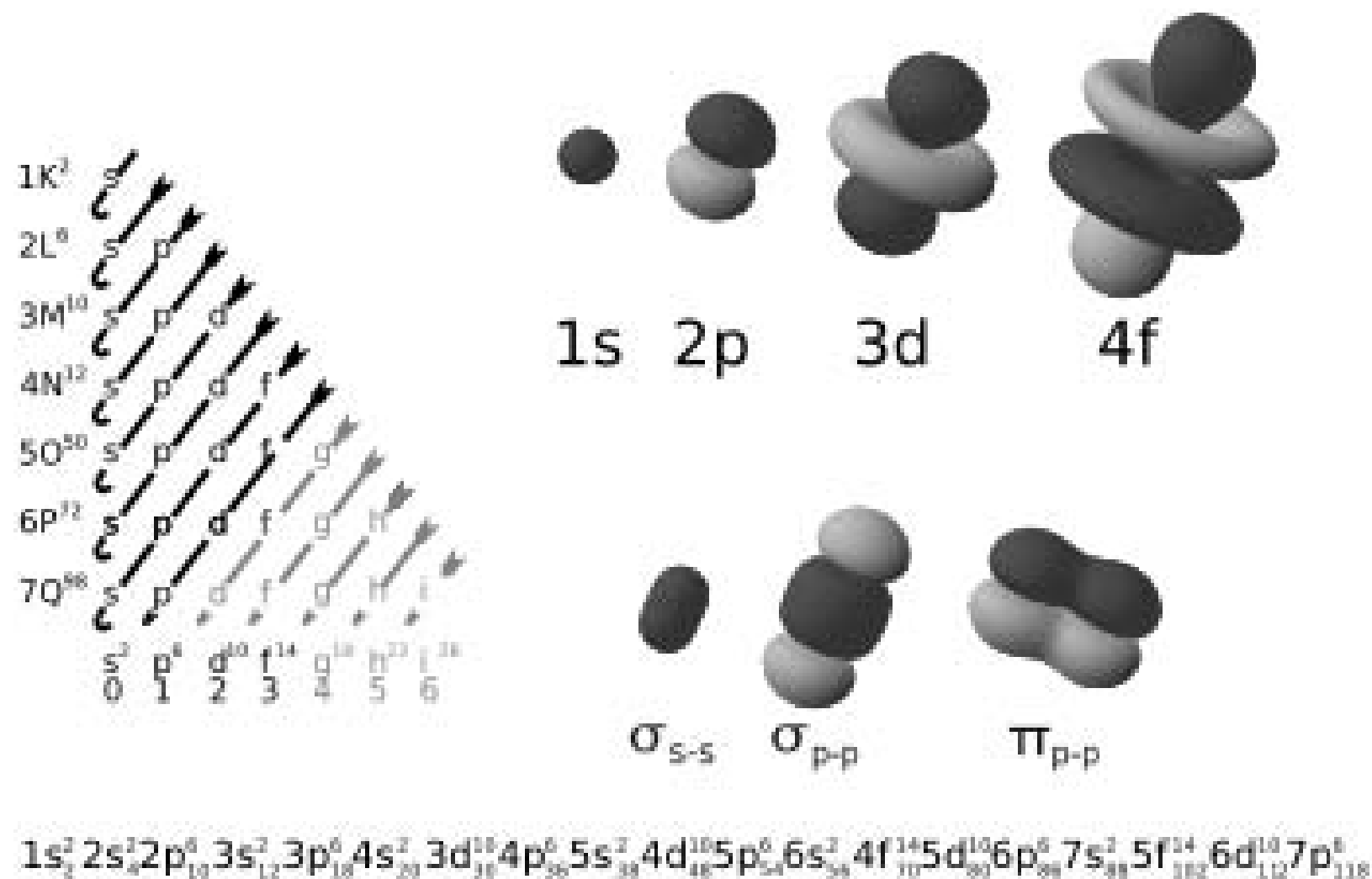
- $l = 0$: l'orbitale est de type s . Elle est notée ns . Elle contient au maximum 2 électrons.
- $l = 1$: l'orbitale est de type p . Elle est notée np . Elle contient au maximum 6 électrons.
- $l = 2$: l'orbitale est de type d . Elle est notée nd . Elle contient au maximum 10 électrons.
- $l = 3$: l'orbitale est de type f . Elle est notée nf . Elle contient au maximum 14 électrons.
- $l = 4$: l'orbitale est de type g . Elle est notée ng . Nous supposons qu'elle pourrait contenir un maximum de 18 électrons.

m_l ne pouvant prendre que des valeurs dans l'intervalle $[-l; l]$, on a par exemple 1 seule orbitale atomique de type s pour un n donné, mais 7 orbitales atomiques de type f (pour des n égaux à 4 au minimum).

Noms des orbitales atomiques (sous-couches)

Les noms s , p , d et f proviennent d'un système de catégorisation à partir des raies spectrales dites (en anglais) *sharp*, *principal*, *diffuse* ou *fundamental*, basées sur l'observation de leur structure fine. Quand les quatre premiers types d'orbitales furent décrits, ils furent associés à ces quatre types de raies spectrales. La désignation g provient de la suite selon l'ordre alphabétique. Les couches avec plus de 6 sous-couches sont théoriquement possibles, mais pour l'instant aucun élément chimique n'a des électrons dans une sous-couche g . Le premier élément qui aurait un électron dans une sous-couche g serait l'Unbiunium (numéro atomique 121)

Répartition électronique dans l'état fondamental



Orbitales atomiques (atome hydrogénoïde) et moléculaires (molécules diatomiques)

Afin de répartir tous les électrons d'un atome dans les différentes orbitales atomiques, celles-ci sont classées par énergie croissante et les électrons sont répartis prioritairement dans les orbitales d'énergie les plus faibles. On obtient alors la répartition électronique pour l'atome dans son état fondamental.

Si le calcul rigoureux des énergies des différentes orbitales atomiques doit être effectué dans le cadre de la mécanique quantique grâce à la méthode des déterminants de Slater, une approche simple par les nombres quantiques permet de retrouver l'essentiel des résultats dans le cas de l'atome.

En première approche l'énergie d'une orbitale est déterminée par le doublet (n, l) et est croissante avec la somme $(n+l)$. En cas d'égalité de cette somme pour deux orbitales différentes, l'orbitale de plus faible énergie est celle de n le plus petit.

Le remplissage des orbitales par énergie croissante est souvent appelé « principe d'*Aufbau* » (allemand : construction) et la règles de classement des orbitales « règle de Klechkowski ».

Compte tenu de ses différentes règles, les électrons se répartissent dans les orbitales dans l'ordre suivant :

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

Exemple

Voici la configuration électronique d'une couche n=5 remplie :

Couche	Sous-couches	Orbitales	Type d'orbitale	Nombre maximum d'électrons
<i>n</i> = 5	<i>l</i> = 0	<i>m</i> = 0	<i>s</i>	2
	<i>l</i> = 1	<i>m</i> = -1, 0, +1	<i>p</i>	6
	<i>l</i> = 2	<i>m</i> = -2, -1, 0, +1, +2	<i>d</i>	10
	<i>l</i> = 3	<i>m</i> = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	<i>f</i>	14
	<i>l</i> = 4	<i>m</i> = -4, -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4	<i>g</i>	18
Total :				50 électrons maximum

Cette information peut être notée ainsi : $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{14} 5g^{18}$ (voir ci-dessous pour plus de détails sur la notation).

Correspondance avec la structure de la table périodique

La configuration électronique est intimement liée à la structure de la table périodique. Les propriétés chimiques d'un atome sont largement déterminées par l'arrangement des électrons dans la **couche externe** (ou **couche de valence**).

Notation abrégée pour les atomes

Pour les atomes ayant plusieurs couches électronique totalement remplies, la notation peut devenir très longue. On peut alors abréger la notation en indiquant que la configuration des électrons de cœur (électrons d'une couche électronique totalement remplie, à l'exception des couches d ou f) ont une configuration identique à celle du gaz rare qui précède l'élément. Le phosphore, par exemple, ne diffère du néon ($1s^2 2s^2 2p^6$) que par la présence d'une troisième couche. Donc la configuration électronique du néon est retirée, et le phosphore est noté ainsi : $[\text{Ne}]3s^2 3p^3$.

Exceptions

Cette approche simple par les nombres quantiques souffrent néanmoins d'un certain nombre d'exception, en particulier parmi les métaux de transition et les lanthanides. Il ne faut pas oublier que les règles de remplissage ne sont qu'une approximation de la mécanique quantique qui décrit les atomes.

Une sous-couche à moitié remplie conduit à une configuration de spin maximal, ce qui lui confère une certaine stabilité en vertu de la règle de Hund. Par exemple, le chrome (numéro atomique 24) a une configuration de $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$, et non $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$.

Un autre point remarquable concerne les sous-couches pleines. Par exemple, le cuivre (numéro atomique 29) a une configuration de $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$, et non $[\text{Ar}]3d^9 4s^2$.

Élément	Z	Configuration électronique
Titane	22	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
Vanadium	23	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
Chrome	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
Manganèse	25	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
Fer	26	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
Cobalt	27	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
Nickel	28	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
Cuivre	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$
Zinc	30	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
Gallium	31	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$

Principe d'exclusion de Pauli

En 1923, Wolfgang Pauli proposa un principe selon lequel les fermions (particules de spin semi-entier telles que les électrons, protons ou neutrons), ne peuvent pas se trouver au même endroit dans le même état quantique.

Ce principe devint un théorème en mécanique quantique relativiste, inventée par Dirac en 1930 : les particules de spin demi-entiers sont des fermions et obéissent à la statistique de Fermi-Dirac, donc au **principe d'exclusion de Pauli**.

Énoncé en mécanique quantique

L'état quantique d'une particule est défini par des « nombres quantiques ». Le principe d'exclusion interdit à tout fermion appartenant à un système de fermions d'avoir les mêmes nombres quantiques qu'un autre fermion du système.

Par exemple, dans l'atome, les électrons sont caractérisés par les nombres correspondant aux lettres n , l , m_l et m_s : si un électron présente la combinaison $(1, 0, 0, \frac{1}{2})$, il est nécessairement le seul.

Cela limite donc le nombre d'électrons par couche : dans la première couche caractérisée par $n = 1$, ($l = 0$, donc $m_l = 0$), il n'y a que deux possibilités, correspondant aux états $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Cette couche ne peut donc accepter que deux électrons.

De même, dans la seconde couche caractérisée par $n = 2$, l vaut 0 ou 1 :

- pour $l = 0$, $m_l = 0$;
- pour $l = 1$, $m_l = -1, 0$ ou 1 ;

on a alors 4 possibilités et pour chacune, $m_s = \pm \frac{1}{2}$, donc la seconde couche peut accepter huit électrons ; et ainsi de suite. La n -ième couche accepte $2n^2$ configurations.

Utilisation en astrophysique

En astrophysique, l'effondrement d'étoiles à neutrons, qui demande aux neutrons un même mouvement, donc une même énergie, est limité par le principe d'exclusion qui explique en partie la cohésion de ces étoiles mortes extrêmement massives, qui autrement devraient s'effondrer sous l'effet de la gravitation.

Cependant, lorsque l'étoile est trop massive, le principe d'exclusion ne tient plus et alors l'étoile devient un trou noir.

Énoncé relativiste

La version relativiste de la physique quantique prévoit l'existence de niveaux d'énergie négatifs : le principe d'exclusion permet d'expliquer pourquoi toutes les particules ne disparaissent pas dans ces niveaux-là — en effet, toute particule tend à aller vers l'état d'énergie le plus bas possible, donc devrait s'y précipiter. Si l'on considère comme le fit Dirac que tous les états d'énergie sont occupés, ils ne peuvent pas être habités par d'autres fermions identiques.

Particules échappant au principe d'exclusion

Seuls les fermions sont soumis à ce principe. Les particules indiscernables, de spin entier, satisfont à la statistique de Bose-Einstein et ne satisfont pas le principe d'exclusion de Pauli. Au contraire, on observera même un comportement « grégaire. »

Enfin, il existe des situations (particulièrement à deux dimensions), où l'on peut introduire des anyons, qui ne sont ni des fermions, ni des bosons.

D'autre part la supersymétrie quantique associe à tout boson son supersymétrique fermion : ainsi au graviton, boson de spin 2, devrait être associé un gravitino de spin 3/2. En 2006, il n'existe aucune trace expérimentale de cette supersymétrie.

Règle de Hund

En physique atomique, les **règles de Hund** se réfèrent à un ensemble de règles simples utilisées pour déterminer quel est le terme spectroscopique fondamental de l'atome considéré. Elles furent proposées par Friedrich Hund. En chimie, la première de ces règles est particulièrement importante, et l'on se réfère souvent à elle seule sous le terme de "règle de Hund".

Les trois règles de Hund sont :

1. Pour une configuration électronique donnée, le terme de plus faible énergie est celui maximisant le spin total (S maximal).
2. Pour un spin total donné, le terme de plus faible énergie est celui de plus grande valeur de L (moment cinétique orbital total).
3. Pour un terme spectroscopique donné, dans un atome ayant sa couche externe à moitié pleine ou moins, le niveau de plus faible énergie est celui minimisant J (nombre quantique lié au couplage spin-orbite). Dans un atome ayant sa couche externe plus que à moitié pleine, le niveau de plus faible énergie est celui de J le plus élevé.

Ces règles montrent comment trouver de manière simple le terme spectroscopique fondamental. Elles supposent que le couplage spin-orbite est négligeable devant la répulsion des électrons de la couche externe, mais qu'il est aussi dominant par rapport à toutes les autres interactions non prises en compte. On parle alors de régime de couplage spin-orbite.

Les orbitales pleines ou les orbitales vides ne contribuent ni au spin total S , ni au moment cinétique orbitaire total L . On peut montrer que dans ces cas là, le terme électrostatique résiduel (dû à la répulsion électronique) et le couplage spin-orbite, ne peuvent que déplacer en bloc tous les niveaux d'énergie. De ce fait, on ne considère en général que les électrons de valence pour ordonner les niveaux d'énergie.

Règle 1

En raison du principe d'exclusion de Pauli, 2 électrons ne peuvent partager les mêmes nombres quantiques dans le même système. Ainsi, chaque orbitale spatiale ne peut abriter que 2 électrons, de spin opposé (respectivement un spin selon une direction arbitraire Z de $S_Z = 1/2$ et $S_Z = -1/2$). La première règle de Hund stipule que le plus bas niveau en énergie est celui maximisant la valeur de S , somme des spin respectifs de chaque électron se trouvant dans les orbitales de valence de l'atome. Ainsi, chaque orbitale est d'abord occupée par un seul électron, ayant tous le même spin, jusqu'à ce qu'apparaissent nécessairement des paires.

Deux explications physiques ont été offertes (voir Levine p.303-4) pour la stabilité accrue des états de plus haute multiplicité. Aux premiers jours de la mécanique quantique, on a proposé que les électrons aux orbitales différentes sont plus éloignés les uns des autres, de sorte que l'énergie de répulsion entre électrons est réduite. Cependant cette explication est maintenant périmée. Des calculs précis basés sur la mécanique quantique à partir des années 1970 démontrent plutôt que les électrons aux orbitales simplement occupées sont moins blindés du noyau, de sorte que ces orbitales se rétrécissent et l'énergie d'attraction entre électrons et noyau est augmentée.

Exemple

Considérons l'état fondamental de l'atome de silicium. La configuration électronique de Si est : $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2$. Il nous faut considérer seulement les électrons $3p^2$, pour lesquels on peut montrer que les termes spectroscopiques possibles sont $^1D, ^3P, ^1S$. La première règle de Hund dit alors que le terme d'énergie la plus basse est 3P qui correspond à $S = 1$.

Règle 2

Cette règle vise aussi à minimiser l'énergie de répulsion entre électrons. Elle peut être comprise en utilisant l'analogie classique suivante : si tous les électrons orbitent dans une même direction (celle de moment cinétique orbitaire le plus élevé), ils se rencontrent moins souvent que si certains d'entre eux orbitent dans des directions opposées. Dans ce cas la force de répulsion électrostatique augmente, ce qui sépare les électrons, ajoutant une énergie potentielle répulsive, et donc augmentant l'énergie.

Exemple

Pour le silicium, il n'y a pas de choix de l'état triplet de spin ($S = 1$). La seconde règle n'est donc pas utile. L'atome le plus léger requérant cette règle pour déterminer son terme de plus basse énergie est le titane (Ti, $Z = 22$) de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$. Cela conduit à 5 termes spectroscopiques dont 3 singulets (1S , 1D , et 1G) et 2 triplets (3P et 3F). On déduit de la première règle que le terme fondamental est un des deux triplets, et de la seconde règle que le terme fondamental est 3F (avec $L = 3$) plutôt que 3P (avec $L = 1$).