

PHYSIQUE ATOMIQUE

Simulations avec Python

NANA ENGO

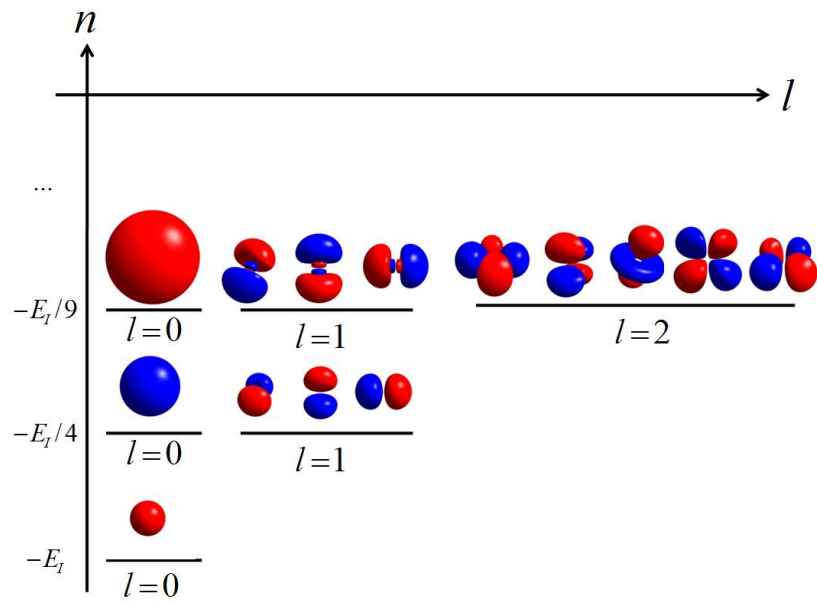


Table des matières

Avant-propos	iv
1 Constitution de l'atome	1
1.1 Constituants de l'atome - Défaut de masse	1
1.1.1 Nombre de charge, nombre de masse et isotopes	1
1.1.2 Défaut de masse et énergie de liaison par nucléon	3
1.2 Nuage électronique	6
1.2.1 Électron de valence	6
1.2.2 Classification périodique des éléments	6
1.2.3 Configuration électronique	6
2 Spectre atomique	13
2.1 Séries spectrales de l'atome d'hydrogène	13
2.1.1 Formule Balmer-Rydberg	14
2.1.2 Principe de combinaison de Ritz	16
2.2 Théorie de Bohr	16
2.2.1 Postulats de Bohr	16
2.2.2 Calculs de Bohr	17
2.2.3 Entraînement du noyau	19
3 Systèmes hydrogénéoïdes	21
3.1 Hamiltonien en coordonnées sphériques	22
3.2 Harmoniques sphériques	23
3.2.1 Représentation graphique	23
3.2.2 Orbitales hybrides dirigées	24
3.2.3 Spectre d'énergie	25
3.2.4 Transitions radiatives dipolaires	27
3.3 Fonction d'état radiale	29
3.4 Problèmes	33
3.4.1 Énergie de rotation des molécules	33
3.4.2 Électron d'un atome d'hydrogène dans l'état s	34
3.4.3 État s d'un atome hydrogénéoïde	35
4 Atomes polyélectroniques I - Approximation des électrons indépendants	36
4.1 Orbitales atomiques	37
4.2 Charge effective de Slater	38
4.3 Énergie d'ionisation	41
4.4 Affinité électronique	43
4.5 Électronégativité	44

5	Atomes polyélectroniques II - Principes généraux	45
5.1	Modèle du champ central	45
5.2	Principes généraux	46
5.2.1	Principe de Pauli	46
5.2.2	Principe d'indiscernabilité	46
5.2.3	Principe de symétrisation	47
5.2.4	Antisymétrisation et fonctions déterminantales	48
5.3	Structure en couches - Configurations électroniques	49
5.3.1	États propres et couches	49
5.3.2	Règles de construction d'une configuration électronique	51
5.3.3	Configurations électroniques excitées	52
5.3.4	Exemples de configurations électroniques excitées	52
5.4	Termes spectraux	53
5.4.1	Terminologie	53
5.4.2	Règle des sous-couches complètes	55
5.4.3	Deux électrons sur des sous-couches différentes	55
5.4.4	Deux électrons sur la même sous-couche	55
5.4.5	Règle des sous-couches presque complètes	56
5.4.6	Termes spectroscopiques issus d'une configuration nl^2	57
5.4.7	Nombre de termes spectroscopiques	57
5.4.8	Règle de Hund et niveau d'énergie	58
5.4.9	Terme spectroscopique fondamental	58
5.5	Héliumoides	59
5.5.1	Analyse des états propres	59
5.5.2	Analyse de l'énergie	61
5.5.3	Cas de l'état fondamental de He	63
5.5.4	Remarques finales	63
6	Structure fine et interactions magnétiques	65
6.1	Interaction spin-orbite - Atomes à 1 électron actif	66
6.1.1	Hamiltonien - cadre électrodynamique	66
6.1.2	Ordre de grandeur et lois d'échelle	67
6.1.3	Niveaux propres	68
6.2	Interaction spin-orbite - Atomes à plusieurs électrons	69
6.2.1	Hamiltonien	69
6.2.2	Niveaux propres - Approximation du couplage LS	70
6.2.3	Niveaux et états propres - Approximation du couplage jj	70
6.3	Influence du noyau	72
6.3.1	Effet de masse	73
6.3.2	Effet de volume	73
6.3.3	Spin et moment magnétique du noyau	73
6.3.4	Spin et moment quadrupolaire du noyau	74
6.4	Atome d'hydrogène dans un champ magnétique	74
6.4.1	Moment magnétique	75
6.4.2	Paramagnétisme et diamagnétisme	76
6.4.3	Effet Zeeman	77
7	Solutions des Exercices	83

Avant-propos

On peut définir **physique atomique** comme la partie de la physique qui s'occupe de comprendre la structure des atomes et des molécules, les processus et propriétés physiques et chimiques à l'échelle microscopique, les interactions avec le rayonnement électromagnétique.

Historiquement cette discipline est à l'origine de toute la physique des quanta, et elle a joué un rôle absolument déterminant dans la physique de tout le XXe siècle. De nos jours cette discipline couvre un champ très vaste et ses développements se trouvent finalement dispersés dans de nombreuses spécialités. Par exemple : le magnétisme, les propriétés optiques des solides, l'analyse chimique, l'imagerie par résonance magnétique, les lasers. . .

Schématiquement on peut distinguer plusieurs aspects dans la physique atomique :

1. **Physique "de" l'atome.** On s'intéresse dans ce cas à la constitution de l'atome pris à l'état isolé :
 - ses niveaux d'énergie, liés aux *mouvements internes* à l'atome ;
 - ses fonctions d'onde (ou *orbitales*), liées à la *forme* de l'atome ;
 - son interaction avec des champs extérieurs, magnétiques ou électriques, statiques ou oscillants (rayonnements électromagnétiques, optiques, X. . .) : processus d'absorption et d'émission, diffusion, photoionisation.
2. **Physique "avec" des atomes.** Il s'agit de l'étude des objets et processus où interviennent plusieurs atomes :
 - *physique des molécules* : structure (forme), vibrations. . . ;
 - *processus interatomiques* : collisions avec diverses particules, réactivité chimique élémentaire ;
 - *physique du solide* : inclusions atomiques dans un solide, propriétés individuelles des atomes dans un solide.
3. **Applications (sciences fondamentales et appliquées).** Elles sont innombrables. Mentionnons par exemple :
 - *L'électronique quantique* c'est-à-dire les lasers et leurs applications (Champ incroyablement vaste!) ;
 - L'exploration de milieux hostiles ou lointains au moyen du rayonnement émis, absorbé diffusé (flammes, atmosphères terrestre ou planétaires, étoiles et nuages interstellaires, plasmas et décharges. . .), détection ultra sensible de molécules à l'état individuel ;

- Le test de théories fondamentales (mesures à ultra-haute précision et électrodynamique quantique, expériences sur des systèmes simples et concepts quantiques). Exemple : mesure de la constante de Rydberg par spectroscopie ultra-précise des niveaux de l'atome d'hydrogène ;
- La manipulation de la matière au moyen de faisceaux lumineux ;
- Les calculs de forces intra et intermoléculaires ;
- La RMN et applications à l'analyse chimique et à l'imagerie ;
- La séparation isotopique de l'uranium ;
- La magnéto­métrie (mesure de faibles champs magnétiques à ultra-haute précision) ;
- Les horloges atomiques et GPS (voir par exemple <http://opdaf1.obspm.fr/>, <http://tf.nist.gov/timefreq/ofm/smallclock/>).

Ce cours a pour but de présenter un ensemble de concepts et de notions liés à la physique atomique. Les connaissances nécessaires pour aborder ce cours comprennent :

- les bases de physique générale (principes de la mécanique, électromagnétisme) ;
- les notions élémentaires de la théorie quantique ;
- les notions élémentaires en chimie physique et en physique.

Chapitre 1

Constitution de l'atome

Sommaire

1.1	Constituants de l'atome - Défaut de masse	1
1.2	Nuage électronique	6

La matière est constituée d'atomes qui s'associent au moyen de **liaisons**, liaisons covalentes, liaisons ioniques, liaisons hydrogène, etc. On dénombre un peu plus de 100 éléments différents dont certains qui n'existent pas à l'état naturel, ont été fabriqués artificiellement.

Les atomes peuvent être considérés comme les **constituants élémentaires** de la matière tant que les énergies mises en jeu ne sont pas très importantes. Une telle situation se rencontre en chimie où les énergies échangées n'excèdent pas quelques électrons-volts par atome. Cependant, les atomes ne sont pas *insécables*. Il est possible de les *casser* en les bombardant avec des projectiles (d'autres atomes éventuellement) dotés d'une énergie cinétique de plusieurs dizaines d'électron-volts. On met ainsi en évidence deux types de constituants plus élémentaires encore : **les électrons et les noyaux**.

Les noyaux ne peuvent pas, non plus, être considérés comme des composants élémentaires, indestructibles. Certains d'entre eux se décomposent spontanément, de façon aléatoire : c'est le phénomène de **radioactivité** ; d'autres encore qui semblent très solides peuvent cependant être cassés lors de collisions avec divers types de projectiles. On met ainsi en évidence des constituants *encore plus élémentaires* : les **nucléons**¹. On retiendra qu'une **particule élémentaire** est un système élémentaire dans lequel on ne peut distinguer constituants élémentaires de masse et de spin donnés.

1.1 Constituants de l'atome - Défaut de masse

1.1.1 Nombre de charge, nombre de masse et isotopes

Les atomes, tels qu'on les rencontre dans la nature, sont des objets de petites dimensions. Ils présentent une région centrale de forte densité de masse, le noyau, dont les dimensions n'excèdent pas quelques femtomètres ($1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$). Le nuage électronique entoure le noyau. Ses dimensions n'excèdent pas quelques angströms ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$).

¹Les nucléons sont eux-mêmes constitués de **quarks**.

- Les **électrons** constituent le **nuage électronique**. Le nombre d'électrons, Z , est le **numéro atomique** de l'atome. Les électrons sont des particules de petite masse² ($m \simeq 9.1093897 \times 10^{-31}$ kg) et de charge négative ($q_e = -e \simeq -1.60217733 \times 10^{-19}$ C).

On distingue deux constituants du noyau, **le proton et le neutron**. Ces deux constituants sont considérés comme les deux formes possibles d'un **nucléon**.

- Le **neutron** est une particule de masse $m_N \simeq 1.6749286 \times 10^{-27}$ kg sans charge électrique. A l'état naturel, il se décompose par radioactivité pour donner un proton et un électron. Le nombre de neutron dans un noyau est noté N .
- Le **proton** admet la masse $m_P \simeq 1.6726231 \times 10^{-27}$ kg. Il présente une charge positive $q_P = e \simeq 1.60217733 \times 10^{-19}$ C. Le nombre de protons dans le noyau est le **nombre de charge du noyau**. Les atomes étant électriquement neutres, le nombre de charge est égal au numéro atomique, Z .

Les masses du proton et du neutron étant voisines, dans les applications, on prend souvent pour masse du nucléon la valeur $m_N \simeq 1.67 \times 10^{-27}$ kg.

Le nombre total de nucléons est le **nombre de masse** que l'on note A . Quand ce nombre est connu le noyau est appelé **nucléide**. Pour identifier un nucléide, on utilise la notation ${}_Z^AX$ où X est le symbole chimique de l'atome en question. Ainsi, ${}_{6}^{12}\text{C}$ représente un noyau d'atome de carbone (C) qui est constitué de $Z = 6$ protons et de 6 neutrons, c'est-à-dire de $A = 12$ nucléons.

A un même numéro atomique Z correspondent les mêmes propriétés chimiques, caractéristiques de l'élément X , puisque les propriétés chimiques font intervenir les électrons de l'atome les moins liés.

A un même numéro atomique Z peuvent correspondre plusieurs nucléides, différant par le nombre de total de neutrons N , ayant donc des nombres de masse A différents : ces nucléides sont appelés **isotopes**. Les propriétés physiques de deux isotopes peuvent être fort différentes : le carbone ${}_{6}^{14}\text{C}$ se décompose spontanément tandis que ${}_{6}^{12}\text{C}$ est stable. Cependant, les propriétés chimiques sont pratiquement les mêmes, car ces atomes ont les mêmes numéros atomiques et par conséquent les mêmes nuages électroniques.

On utilise très souvent le nombre de masse A pour obtenir un ordre de grandeur du rayon d'un nucléide à travers la formule empirique

$$R \simeq r_0 A^{1/3}, \quad (1.1.1)$$

où r_0 varie de 1.2 fm pour les noyaux lourds à 1.4 fm pour les noyaux légers.

Il est à noter que lorsqu'on a des nucléides qui ont

même A , mais des Z différents, on parle de nucléides **isobares**

Nucléides	Prot	Neutr	Éléments
${}_{81}^{210}\text{Ti}$	81	129	Thallium
${}_{82}^{210}\text{Pb}$	82	128	Plomb
${}_{83}^{210}\text{Bi}$	83	126	Bismuth

même $N = A - Z$, mais Z différents, on parle de nucléides **isotones**.

Nucléides	Prot	Neutr	Éléments
${}_{17}^{37}\text{Cl}$	17	20	Chlore
${}_{18}^{38}\text{Ar}$	18	20	Argon
${}_{20}^{40}\text{Ca}$	20	20	Calcium

²Petite en comparaison avec les nucléons.

1.1.2 Défaut de masse et énergie de liaison par nucléon

Calculons la masse, M , des constituants du noyau de carbone $^{12}_6\text{C}$:

$$M = 6 \times m_P + 6 \times m_N = 2.0085 \times 10^{-26} \text{ kg}. \quad (1.1.2)$$

La masse d'un atome de carbone, M_{at} , est égale à 12u, par définition de l'unité de masse atomique (u.m.a)³, i.e.,

$$1 \text{ u} = 1.6605402 \times 10^{-27} \text{ kg}, \quad M_{at} = 12 \text{ u} = 1.9926 \times 10^{-26} \text{ kg}. \quad (1.1.3)$$

On trouve $M_{at} < M$ alors qu'en tenant compte de la masse des électrons on s'attendait à $M_{at} > M$. Il faut admettre que la masse d'un atome n'est pas égale à la masse de ses constituants. La différence est petite (de l'ordre de 10^3). De façon générale, soit M la somme des masses des constituants d'un noyau ^A_ZX

$$M = Zm_P + (A - Z)m_N, \quad (1.1.4)$$

et M_X la masse du noyau, la différence

$$M - M_X = \Delta M, \quad (1.1.5)$$

est appelé défaut de masse. C'est une quantité positive. Depuis l'article d'Einstein de l'automne 1905, nous savons que la variation d'énergie d'un système se traduit par une variation de la masse de ce même système,

$$\Delta E = \Delta M c^2, \quad (1.1.6)$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide.

Ainsi, considérons le système, de masse M , formé de 6 protons et 6 neutrons immobiles, très éloignés les uns des autres. Lorsqu'on rapproche les nucléons, le même système forme un noyau de carbone $^{12}_6\text{C}$ dont la masse est M_{at} . La quantité $(M - M_{at})c^2$ est l'énergie perdue par le système lorsque s'est formé le noyau. La formule d'Einstein ne dit pas sous quelle forme apparaît cette énergie : rayonnement, énergie cinétique, etc.

Inversement, pour décomposer un noyau de carbone en ses nucléons constitutifs, il faut lui fournir l'énergie $(M - M_{at})c^2$. Cette énergie est l'énergie moyenne de liaison du noyau. L'énergie de liaison est une énergie potentielle que possède le système lorsqu'il est décomposé en nucléons et qu'il perd lors de la formation du noyau.

Pour rendre compte de la stabilité relative d'un nucléide par rapport à un autre, on calcule l'énergie moyenne de liaison par nucléon

$$\frac{\Delta M}{A}. \quad (1.1.7)$$

Un noyau sera d'autant plus stable que l'énergie moyenne de liaison par nucléon est élevée.

Les énergies d'ionisations telles qu'elles apparaissent dans les tableaux des figure 1.2.2 et 1.2.5 sont des énergies moyenne de liaison. Elles sont de l'ordre de quelques 7.9eV ; le défaut

³On convient de définir que 12g de l'isotope $^{12}_6\text{C}$ contient $N_A = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

de masse correspondant est négligeable. Pour le fer, ${}^{57}_{26}\text{Fe}$, l'énergie de première ionisation est 7.9 eV. Le défaut de masse correspondant est

$$\frac{7.9 \times 1.6 \times 10^{-19}}{(3 \times 10^8)^2} = 1.3 \times 10^{-33} \text{ kg}, \quad (1.1.8)$$

tandis que la masse de l'atome est $57 \text{ u} = 9.46 \times 10^{-26} \text{ kg}$. L'accroissement relatif de la masse du système lors de son ionisation est donc

$$\frac{1.3 \times 10^{-33}}{9.46 \times 10^{-26}} \simeq 10^{-8}. \quad (1.1.9)$$

On comprend pourquoi les réactions chimiques qui laissent les noyaux inchangés, ne permettent pas de mettre en doute la conservation de la masse. Il n'en est pas de même pour les réactions nucléaires qui conduisent à des défauts de masse plus facilement observables, qui sont fréquemment de l'ordre de 10^{-3} .

Négligeons le défaut de masse et remarquons la relation $m_e \ll m_p$. On en déduit que la masse totale des électrons Zm_e est très inférieure à la masse des protons et par conséquent à la masse du noyau : $Zm_e \ll Zm_p < Zm_p + (A - Z)m_N \simeq Am_N$; ainsi on commet une erreur qui reste de l'ordre de 1% en posant $M = Am_N$ où M est la masse de l'atome.

Soulignons que les masses atomiques s'expriment en u.m.a. Les masses atomiques qui apparaissent dans le tableau périodique 1.2.2 sont les moyennes pondérées selon les divers isotopes de chaque élément. Par exemple le chlore a deux isotopes de masses approximatives 35 u (75,4%) et 37 u (24,6%). La masse atomique indiquée est donc

$$35 \text{ u} \times 0.754 + 37 \text{ u} \times 0.246 = 35.5 \text{ u}. \quad (1.1.10)$$

Le nombre de masse A d'un isotope est numériquement égal à sa masse atomique exprimée en unités de masse atomique et arrondie à la valeur entière la plus proche.

Il est à noter qu'il existe dans le dichlore naturel, trois sortes de molécules avec les masses molaires et proportions relatives suivantes :

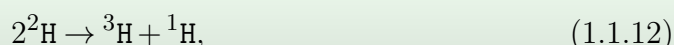
Molécule	Masse molaire (M_i)	Abondance (x_i)
${}^{35}\text{Cl} - {}^{35}\text{Cl}$	70 u	$0.75 \times 0.75 = 0.5626$
${}^{35}\text{Cl} - {}^{37}\text{Cl}$ ou ${}^{37}\text{Cl} - {}^{35}\text{Cl}$	72 u	$2 \times (0.75 \times 0.25) = 0.375$
${}^{37}\text{Cl} - {}^{37}\text{Cl}$	74 u	$0.25 \times 0.25 = 0.0625$

On vérifie que

$$\sum_i x_i = 1, \quad M_{\text{Cl}_2} = 2 \times 35.5 \text{ u} = 71 \text{ u} = \sum_i x_i M_i. \quad (1.1.11)$$

Exemple 1.1.1 – Constituants de l'atome

1. On considère la réaction



avec $M({}^1\text{H}) = 1.00783 \text{ u}$, $M({}^2\text{H}) = 2.01410 \text{ u}$, $M({}^3\text{H}) = 3.01605 \text{ u}$.

- (a) La quantité d'énergie libérée par la fusion de 1 kg de deutérium est $\Delta E = \Delta M c^2$, avec

$$\begin{aligned}\Delta M &= 3.01605 \text{ u} + 1.00783 \text{ u} - 2 \times 2.01410 \text{ u} = -0.00432 \text{ u} \\ &= -0.00432 \text{ g/2mol},\end{aligned}\quad (1.1.13)$$

soit

$$\begin{aligned}\Delta E &= -3.89 \times 10^{11} \text{ J/2mol} = -1.945 \times 10^{11} \text{ J/mol} \\ &= -\frac{1.9452 \times 10^{11} \text{ J}}{2.0141 \text{ g}} = -9.657 \times 10^{13} \text{ J/kg}.\end{aligned}\quad (1.1.14)$$

Puisque cette énergie est négative, la *réaction* (1.1.12) est *exothermique*.

- (b) Sachant que le pouvoir calorifique du charbon est 33.400 MJ/kg, la masse de charbon que l'on doit brûler pour produire une énergie équivalente à celle produite par la fusion de 1 kg de deutérium est

$$M_C = \frac{9.657 \times 10^{13}}{33.400 \times 10^6} = 3225 \text{ t.} \quad (1.1.15)$$

L'énergie dégagée par les processus nucléaires est beaucoup plus importante que celle dégagée par les processus chimiques ordinaires. Cela explique la propulsion actuelle à l'utilisation de l'énergie nucléaire malgré les risques.

2. Le magnésium ${}_{12}\text{Mg}$ existe sous forme de trois isotopes de nombre de masse ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{25}_{12}\text{Mg}$ et ${}^{26}_{12}\text{Mg}$. Les fractions molaires dans le magnésium naturel sont 0.101 pour ${}^{25}\text{Mg}$ et 0.113 pour ${}^{26}\text{Mg}$.

La valeur approchée de la masse molaire atomique du magnésium naturel est

$$M(\text{Mg}) = 0.101 \times 25 \text{ u} + 0.113 \times 26 \text{ u} + (1 - 0.101 - 0.113) \times 6 \text{ u} = 24.327 \text{ g/mol.} \quad (1.1.16)$$

Cette valeur est approchée parce qu'on a considéré que $m_n = m_p = 1 \text{ u}$, qu'on a négligé la masse des électrons et le défaut de masse.

Exercice 1.1.1: Constituants de l'atome.

1. Quel est le nombre de neutrons, de protons et d'électrons présents dans chacun des atomes ou des ions suivants ?

${}^{55}_{25}\text{Mn}$, ${}^{40}_{18}\text{Ar}$, ${}^{96}_{42}\text{Mo}$, ${}^{48}_{22}\text{Ti}$, ${}^{207}_{82}\text{Pb}^{2+}$, ${}^{80}_{35}\text{Br}^{-}$, ${}^{122}_{51}\text{Sb}^{3+}$, ${}^{31}_{15}\text{Pb}^{3-}$

2. Si l'on dit, à propos de l'ion Bi^{3+} , qu'il possède 127 neutrons, 83 protons, 81 électrons et 210 nucléons, quelles sont les données certainement exactes, éventuellement exactes et certainement fausses ?

1.2 Nuage électronique

1.2.1 Électron de valence

Les électrons forment un nuage qui enveloppe le noyau.

Rappelons que la loi de Coulomb explique pour l'essentiel la cohésion de l'atome. Les électrons se repoussent les uns les autres car ils sont de même charge. Cependant, ils sont tous attirés par le noyau.

Dans un atome alcalin, par exemple, l'électron de valence est éloigné des autres électrons qui avec le noyau forment un cœur de charge positive (voir la figure 1.2.1). Dans ce cas, la charge vue par l'électron de valence est $Ze - (Z - 1)e = e$. Il en résulte une force attractive qui maintient l'électron de valence lié au noyau. Des mécanismes similaires, bien que plus compliqués, se produisent pour tous les électrons. L'attraction exercée par le noyau domine et assure la cohésion de l'ensemble.

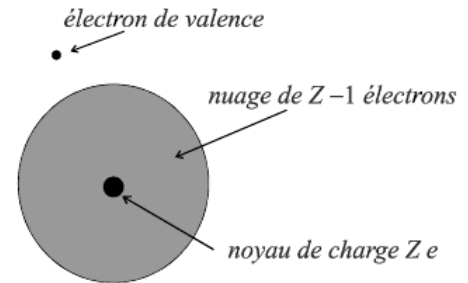


Figure 1.2.1 – Modélisation d'un atome alcalin.

1.2.2 Classification périodique des éléments

La description du nuage électronique ne peut se comprendre réellement que dans le cadre de la théorie quantique. Une classification astucieuse et pertinente, expliquant de nombreuses propriétés chimiques, fut cependant établie par Mendeleïev bien avant les premiers balbutiements de la théorie des quanta⁴. Cette classification, améliorée, complétée et présentée parfois de diverses façons (voir les Tableaux des figure 1.2.2 et 1.2.5) est connue sous le nom de classification périodique des éléments.

La figure 1.2.3 inventorie les différentes matières premières utilisées dans et autour des technologies quantiques, et surtout les calculateurs quantiques.

1.2.3 Configuration électronique

Les électrons se répartissent en couches, dans chaque couche on distingue les sous couches et dans les sous-couches, les cases ; chaque case peut accueillir 2 électrons que l'on distingue par l'un des deux symboles \uparrow ou \downarrow représentant les différents états de spin, *spin up* et *spin down*.

Les couches sont numérotées $1, 2, 3, \dots, n$, n étant le nombre quantique principal. Dans une couche n , il y a n sous couches ℓ , $0 \leq \ell \leq n - 1$; ℓ est le nombre quantique orbital ou azimutal. Dans une sous-couche ℓ , il y a $m = 2\ell + 1$ cases, $-\ell \leq m \leq +\ell$, le nombre quantique magnétique. Ainsi une couche n contient

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n - 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2, \quad (1.2.1)$$

⁴La théorie des quanta est l'ancêtre de la théorie quantique.

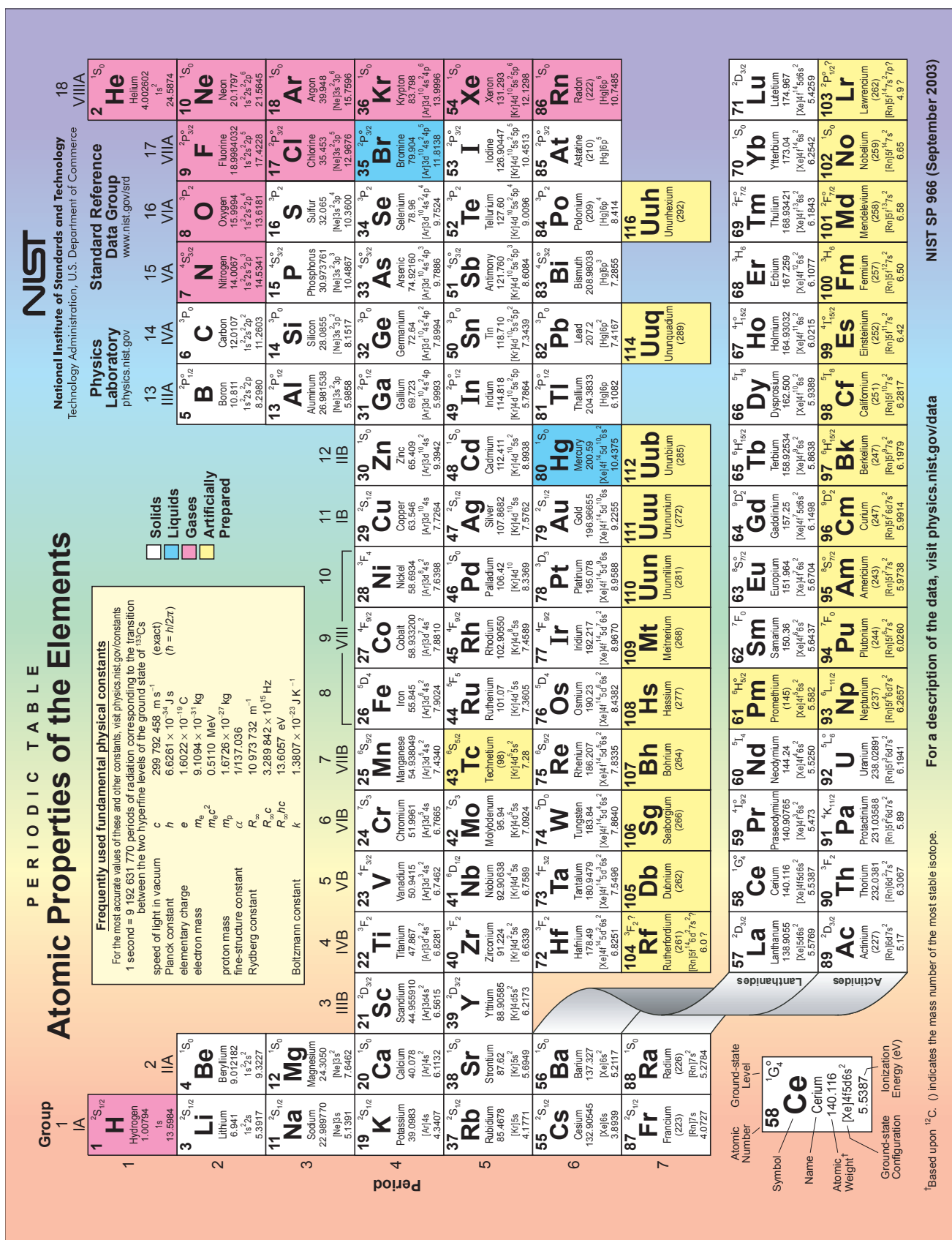
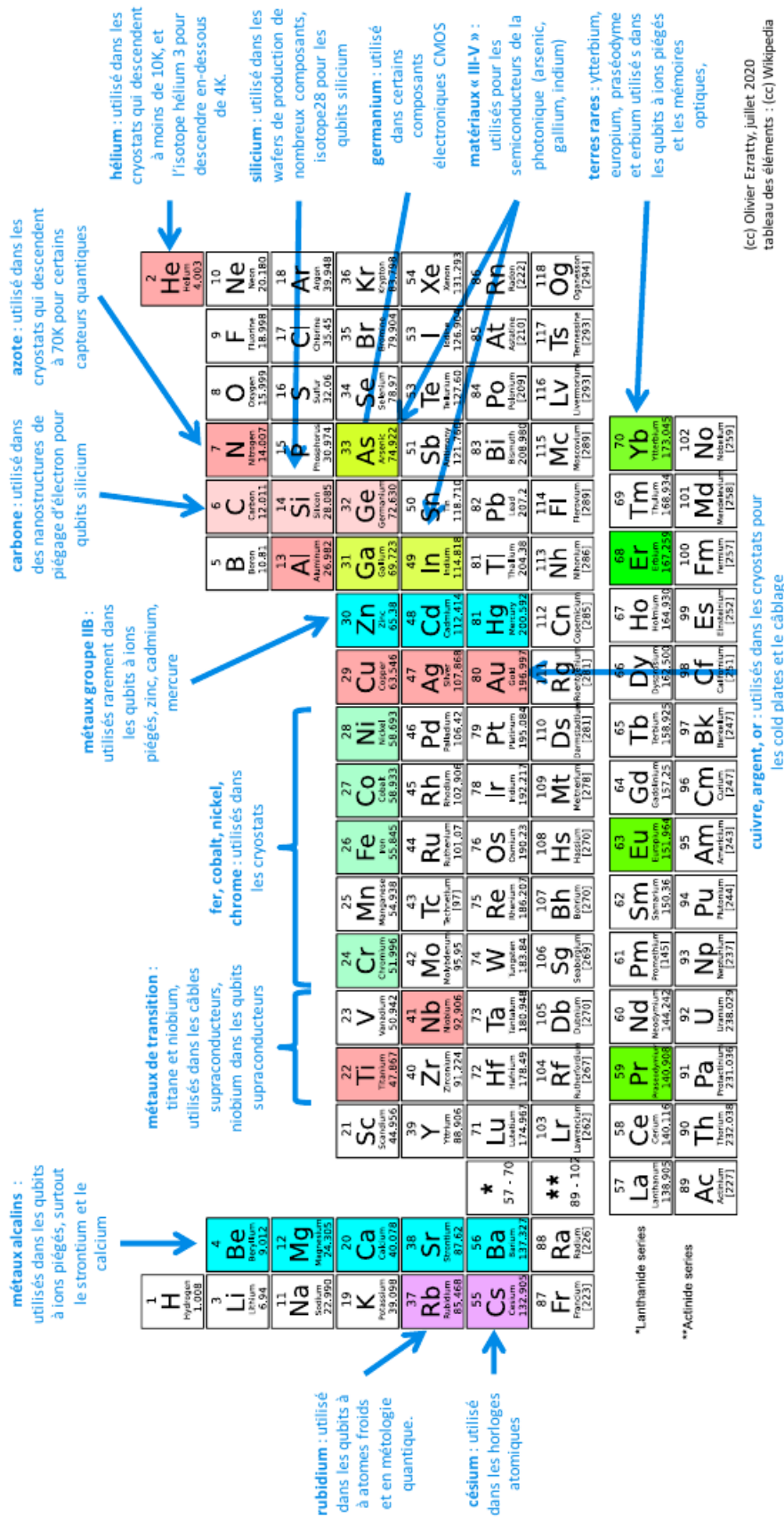


Figure 1.2.2 – *Tableau de classification périodique de Mendeleïev.*



cases qui peuvent accueillir $2n^2$ électrons.

L'usage veut que l'on distingue les sous-couches pour lesquels $\ell = 0, 1, 2, 3$ par une lettre s, p, d, f qui est l'initial de la série de raies correspondante comme on le montre dans le tableau 1.2.1.

ℓ	0	1	2	3
lettre symbolique	s	p	d	f
série de raies	sharp (étroite)	principale	diffuse	fondamentale

Tableau 1.2.1 – Notation spectroscopique.

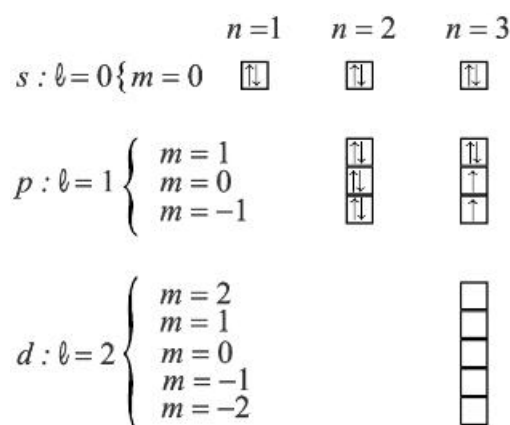


Figure 1.2.4 – Configuration électronique du soufre, ${}_{16}\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

La figure 1.2.4 présente un exemple de **configuration électronique**, celle du soufre, ${}_{16}\text{S}$. La notation $2p^6$, par exemple signifie qu'il y a 6 électrons sur la sous-couche p (i.e., $\ell = 1$) de la couche $n = 2$, c'est-à-dire que la couche est **saturée**. Le Tableau de la figure 1.2.5 donne les configurations électroniques des atomes dans leur état fondamental, état de plus basse énergie.

Les couches électroniques périphériques correspondent aux valeurs maximales de n et ℓ . Les propriétés chimiques d'un élément dépendent des configurations de ces couches.

Le Tableau de la figure 1.2.5 appelle plusieurs remarques :

- Les nombres quantiques n, ℓ, m et s (avec $s = +\frac{1}{2}$ pour \uparrow et $s = -\frac{1}{2}$ pour \downarrow) déterminent complètement les propriétés de l'électron correspondant. On constate qu'il n'existe pas deux électrons présentant les mêmes nombres quantiques quel que soit l'atome considéré. Élevé au rang de principe, cette propriété est connue comme le **principe d'exclusion de Pauli**. Le principe d'exclusion ne s'applique pas seulement aux électrons, mais à une famille de corpuscules appelée **fermions**. Le proton et le neutron, par exemple, sont des fermions ;
- La constitution d'un atome, dans son état fondamental, à partir de son noyau et de ses Z électrons s'effectue de telle sorte que **l'énergie potentielle du système soit minimale**. Cette règle est très générale en physique. Pour $n < 4$ et $\ell < 2$, on constate que le remplissage des couches et des sous-couches s'effectue suivant les valeurs de n croissantes et, pour n donné, de ℓ croissantes. Cette règle est en défaut pour $n > 4$ ou $\ell > 2$. D'autres règles permettent de décrire le remplissage ;

Z	Symbol	Ground state	Ground configuration	Ionization energy, eV	Z	Symbol	Ground state	Ground configuration	Ionization energy, eV
1	H	$2S$	$1s$	13.595	52	Te	$3P_2$	$4d^{10} 5s^2 5p^4$	9.01
2	He	$1S$	$1s^2$	24.581	53	I	$2P_{3/2}$	$4d^{10} 5s^2 5p^5$	10.454
3	Li	$2S$	[He] $2s$	5.390	54	Xe	$1S$	$4d^{10} 5s^2 5p^6$	12.127
4	Be	$1S$	$2s^2$	9.320	55	Cs	$2S$	[Xe] $6s$	3.893
5	B	$2P_{1/2}$	$2s^2 2p$	8.296	56	Ba	$1S$	$6s^2$	5.210
6	C	$3P_0$	$2s^2 2p^2$	11.256	57	La	$2D_{3/2}$	$5d 6s^2$	5.61
7	N	$4S$	$2s^2 2p^3$	14.545	58	Ce	$1G_4$	$4f 5d 6s^2$	6.54
8	O	$3P_2$	$2s^2 2p^4$	13.614	59	Pr	$4I_{9/2}$	$4f^3 6s^2$	5.48
9	F	$2P_{3/2}$	$2s^2 2p^5$	17.418	60	Nd	$5I_4$	$4f^4 6s^2$	5.51
10	Ne	$1S$	$2s^2 2p^6$	21.559	61	Pm	$6H_{5/2}$	$4f^5 6s^2$	
11	Na	$2S$	[Ne] $3s$	5.138	62	Fm	$7F_0$	$4f^6 6s^2$	5.6
12	Mg	$1S$	$3s^2$	7.644	63	Eu	$8S$	$4f^7 6s^2$	5.67
13	Al	$2P_{1/2}$	$3s^2 3p$	5.984	64	Gd	$9D_2$	$4f^7 5d 6s^2$	6.16
14	Si	$3P_0$	$3s^2 3p^2$	8.149	65	Tb	$6H_{15/2}$	$4f^9 6s^2$	6.74
15	P	$4S$	$3s^2 3p^3$	10.484	66	Dy	$5I_8$	$4f^{10} 6s^2$	6.82
16	S	$3P_2$	$3s^2 3p^4$	10.357	67	Ho	$4I_{15/2}$	$4f^{11} 6s^2$	
17	Cl	$2P_{3/2}$	$3s^2 3p^5$	13.01	68	Er	$3H_6$	$4f^{12} 6s^2$	
18	Ar	$1S$	$3s^2 3p^6$	15.755	69	Tm	$2F_{7/2}$	$4f^{13} 6s^2$	
19	K	$2S$	[Ar] $4s$	4.339	70	Yb	$1S$	$4f^{14} 6s^2$	6.22
20	Ca	$1S$	$4s^2$	6.111	71	Lu	$2D_{3/2}$	$4f^{14} 5d 6s^2$	6.15
21	Sc	$2D_{3/2}$	$3d 4s^2$	6.54	72	Hf	$3F_2$	$4f^{14} 5d^2 6s^2$	7.0
22	Ti	$3F_2$	$3d^2 4s^2$	6.83	73	Ta	$4F_{3/2}$	$4f^{14} 5d^3 6s^2$	7.88
23	V	$4F_{3/2}$	$3d^3 4s^2$	6.74	74	W	$5D_0$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$	7.98
24	Cr	$7S$	$3d^5 4s$	6.764	75	Re	$6S$	$4f^{14} 5d^5 6s^2$	7.87
25	Mn	$6S$	$3d^5 4s^2$	7.432	76	Os	$5D_4$	$4f^{14} 5d^6 6s^2$	8.7
26	Fe	$5D_4$	$3d^6 4s^2$	7.87	77	Ir	$4F_{9/2}$	$4f^{14} 5d^7 6s^2$	9.2
27	Co	$4F_{9/2}$	$3d^7 4s^2$	7.86	78	Pt	$3D_3$	$4f^{14} 5d^8 6s^2$	8.88
28	Ni	$3F_4$	$3d^8 4s^2$	7.633	79	Au	$2S$	[Xe, $4f^{14} 5d^{10}$] $6s$	9.22
29	Cu	$2S$	$3d^{10} 4s$	7.724	80	Hg	$1S$	$6s^2$	10.434
30	Zn	$1S$	$3d^{10} 4s^2$	9.391	81	Tl	$2P_{1/2}$	$6s^2 6p$	6.106
31	Ga	$2P_{1/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p$	6.00	82	Pb	$3P_0$	$6s^2 6p^2$	7.415
32	Ge	$3P_0$	$3d^{10} 4s^2 4p^2$	7.88	83	Bi	$4S$	$6s^2 6p^3$	7.287
33	As	$4S$	$3d^{10} 4s^2 4p^3$	9.81	84	Po	$3P_2$	$6s^2 6p^4$	8.43
34	Se	$3P_2$	$3d^{10} 4s^2 4p^4$	9.75	85	At	$2P_{3/2}$	$6s^2 6p^5$	
35	Br	$2P_{3/2}$	$3d^{10} 4s^2 4p^5$	11.84	86	Rn	$1S$	$6s^2 6p^6$	10.745
36	Kr	$1S$	$3d^{10} 4s^2 4p^6$	13.996	87	Fr	$2S$	[Rn] $7s$	
37	Rb	$2S$	[Kr] $5s$	4.176	88	Ra	$1S$	$7s^2$	5.277
38	Sr	$1S$	$5s^2$	5.692	89	Ac	$2D_{3/2}$	$6d 7s^2$	6.9
39	Y	$2D_{3/2}$	$4d 5s^2$	6.377	90	Th	$3F_2$	$6d^2 7s^2$	
40	Zr	$3F_2$	$4d^2 5s^2$	6.835	91	Pa	$4K_{11/2}$	$5f^2 6d 7s^2$	
41	Nb	$6D_{1/2}$	$4d^4 5s$	6.881	92	U	$5L_6$	$5f^3 6d 7s^2$	4.0
42	Mo	$7S$	$4d^5 5s$	7.10	93	Np	$6L_{11/2}$	$5f^4 6d 7s^2$	
43	Tc	$6S$	$4d^5 5s^2$	7.228	94	Pu	$7F_0$	$5f^6 7s^2$	
44	Ru	$5F_5$	$4d^7 5s$	7.365	95	Am	$8S$	$5f^7 7s^2$	
45	Rh	$4F_{9/2}$	$4d^8 5s$	7.461	96	Cm	$9D_2$	$5f^7 6d 7s^2$	
46	Pd	$1S$	$4d^{10}$	8.33	97	Bk		$(5f^8 6d 7s^2)$	
47	Ag	$2S$	$4d^{10} 5s$	7.574	98	Cf		$(5f^9 6d 7s^2)$	
48	Cd	$1S$	$4d^{10} 5s^2$	8.991	99	E		$(5f^{10} 6d 7s^2)$	
49	In	$2P_{1/2}$	$4d^{10} 5s^2 5p$	5.785	100	Fm		$(5f^{11} 6d 7s^2)$	
50	Sn	$3P_0$	$4d^{10} 5s^2 5p^2$	7.342	101	Mv			
51	Sb	$4S$	$4d^{10} 5s^2 5p^3$	8.639	102	No			
					103	Lw			

Figure 1.2.5 – Configurations atomiques des éléments du tableau périodique.

- L'énergie d'ionisation reste de l'ordre de quelques électrons-volts. Un maximum apparaît pour $Z = 2, 10, 18, 36, 54, 86$. Les atomes correspondant présentent donc une forte stabilité et peu de réactivité chimique : ce sont les **gaz rares**.

Les liaisons interatomiques se produisent lorsque les couches extérieures des nuages électroniques s'interpénètrent. Le Tableau de la figure figure 1.2.6 permet donc de vérifier que l'ordre de grandeur des dimensions atomiques est de quelques angströms.

Densité et concentration atomique des éléments

Les valeurs sont données sous la pression atmosphérique à la température ambiante, ou à la température indiquée en deg K.

H 4K 0,088																	He 2K 0,205 (à 37 atm)														
Li 78K 0,542 4,700 3,023	Be 1,82 12,1 2,22											B 2,47 13,0 1,54	C 3,516 17,6 1,54	N 20K 1,03	O 17,6	F 1,44	Ne 4K 1,51 4,36 3,16														
Na 5K 1,013 2,652 3,659	Mg 1,74 4,30 3,20											Al 2,70 6,02 2,86	Si 2,33 5,00 2,35	P 1,03	S 17,6	Cl 93K 2,03	Ar 4K 1,77 2,66 3,76														
<p style="text-align: center;">Densité en g cm^{-3} (10^3 kg m^{-3})</p> <p style="text-align: center;">Concentration $\times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (10^{28} m^{-3})</p> <p style="text-align: center;">Distance entre plus proches voisins, en Å (10^{-10} m)</p>																															
K 5K 0,910 1,402 4,525	Ca 1,53 2,30 3,95	Sc 2,99 4,27 3,25	Ti 4,51 5,66 2,89	V 6,09 7,22 2,62	Cr 7,19 8,33 2,50	Mn 7,47 8,18 2,24	Fe 7,87 8,50 2,48	Co 8,9 8,97 2,50	Ni 8,91 9,14 2,49	Cu 8,93 8,45 2,56	Zn 7,13 6,55 2,66	Ga 5,91 5,10 2,44	Ge 5,32 4,42 2,45	As 5,77 4,65 3,16	Se 4,81 3,67 2,32	Br 123K 4,05 2,36	Kr 4K 3,09 2,17 4,00														
Rb 5K 1,629 1,148 4,837	Sr 2,58 1,78 4,30	Y 4,48 3,02 3,55	Zr 6,51 4,29 3,17	Nb 8,58 5,56 2,86	Mo 10,22 6,42 2,72	Tc 11,50 7,04 2,71	Ru 12,36 7,36 2,65	Rh 12,42 7,26 2,69	Pd 12,00 6,80 2,75	Ag 10,50 5,85 2,89	Cd 8,65 4,64 2,98	In 7,29 3,83 3,25	Sn 5,76 3,62 2,81	Sb 6,69 3,31 2,91	Te 6,25 2,94 2,86	I 4,95 2,36 3,54	Xe 4K 3,78 1,64 4,34														
Cs 5K 1,997 0,905 5,235	Ba 3,59 1,60 4,35	La 6,17 2,70 3,73	Hf 13,20 4,52 3,13	Ta 16,66 5,55 2,86	W 19,25 6,30 2,74	Re 21,03 6,80 2,74	Os 22,58 7,14 2,68	Ir 22,55 6,62 2,71	Pt 21,47 5,90 2,77	Au 19,28 4,26 2,88	Hg 227 14,26 3,50 3,01	Tl 11,87 3,50 3,46	Pb 11,34 3,30 3,50	Bi 9,80 2,82 3,07	Po 9,31 2,67 3,34	At — — —	Rn — — —														
Fr — — —	Ra — — —	Ac 10,07 2,66 3,76	Ce 6,77 2,91 3,65	Pr 6,78 2,92 3,63	Nd 7,00 2,93 3,66	Pm — — —	Sm 7,54 3,03 3,59	Eu 5,25 2,04 3,96	Gd 7,89 3,02 3,58	Tb 8,27 3,22 3,52	Dy 8,53 3,17 3,51	Ho 8,80 3,22 3,49	Er 9,04 3,26 3,47	Tm 9,32 3,32 3,47	Yb 6,97 3,02 3,54	Lu 9,84 3,39 3,88															
<td>Th 11,72 3,04 3,60</td> <td>Pa 15,37 4,01 3,21</td> <td>U 19,05 4,80 2,75</td> <td>Np 20,45 5,20 2,62</td> <td>Pu 19,81 4,26 3,1</td> <td>Am 11,87 2,96 3,61</td> <td>Cm — — —</td> <td>Bk — — —</td> <td>Cf — — —</td> <td>Es — — —</td> <td>Fm — — —</td> <td>Md — — —</td> <td>No — — —</td> <td>Lw — — —</td>																		Th 11,72 3,04 3,60	Pa 15,37 4,01 3,21	U 19,05 4,80 2,75	Np 20,45 5,20 2,62	Pu 19,81 4,26 3,1	Am 11,87 2,96 3,61	Cm — — —	Bk — — —	Cf — — —	Es — — —	Fm — — —	Md — — —	No — — —	Lw — — —

Figure 1.2.6 — Densité, concentration et distance avec le plus proche voisin, des éléments du tableau périodique.

Exercice 1.2.1: Configuration électronique.

Un élément a moins de 18 électrons et possède 2 électrons célibataires.

1. Quelles sont les configurations électroniques possibles pour cet éléments ?
Quel est cet élément sachant qu'il appartient
2. à la période de ${}_3\text{Li}$
3. et au groupe de ${}_{50}\text{Sn}$?

Solution à la page 83

Exercice 1.2.2: Nombre quantiques et configuration électronique.

Justifier pourquoi les affirmations suivantes sont exactes ou inexactes :

1. Pour un électron d, le nombre quantique m peut être égal à 3.

2. Si $\ell = 2$, la sous-couche correspondante peut recevoir au plus 6 électrons.
3. Le nombre n d'un électron d'une sous-couche f peut être égal à 3.
4. Si deux *édifices atomiques* (atome neutre ou ion) ont la même configuration électronique, il s'agit forcément du même élément.
5. Si deux *édifices atomiques* ont des configurations électroniques différentes, il s'agit forcément de deux éléments différents.

Solution à la page 83

Exercice 1.2.3: *Composé ionique.*

Un composé ionique a pour formule A_2B_3 . A qui est un métal et B un métalloïde ou non métal, sont deux éléments des 2e et 3e périodes de la classification.

Quelles sont les natures possibles pour ce composé ionique ?

- On suppose que la charge d'un ion est toujours entière, et que les ions sont les ions les plus stables de l'élément correspondant.
- On rappelle que la règle de Sanderson stipule qu'un élément est considéré comme métallique si le nombre total d'électron de sa couche de valence est inférieur ou égal au numéro de la période auquel il appartient.

Solution à la page 83

Chapitre 2

Spectre atomique

Sommaire

2.1	Séries spectrales de l'atome d'hydrogène	13
2.2	Théorie de Bohr	16

L'une des principales techniques expérimentales mise en oeuvre pour la détermination de la structure électronique des atomes est la **spectroscopie**, qui est la **détection et l'analyse de la radiation absorbée ou émise par les atomes ou les substances**. Ces radiations lorsqu'elles sont enregistrées, constituent le spectre de l'atome ou de la substance considérée, **chaque élément chimique présentant un spectre optique unique qui est son empreinte digital**. Il est à noter que les **spectres continus** des objets solides chauffés (sources thermiques), expliqués par Planck en 1900, sont en opposition avec les **spectres de raies** caractéristiques des atomes dont le plus simple, celui de l'atome d'hydrogène, illustré à la figure 2.1.1. L'aspect de ces spectres dépend essentiellement des électrons les plus éloignés du noyau, l'électron optique. C'est pourquoi les propriétés spectroscopiques présentent la même régularité que les propriétés chimiques. On interprète ces spectres en termes de niveaux d'énergie que la théorie de Bohr explique de façon simple et convaincante, permettant de comprendre le principe général des sources à décharge (tubes néon des chambres et bureaux ou lampe au sodium des autoroutes).

2.1 Séries spectrales de l'atome d'hydrogène

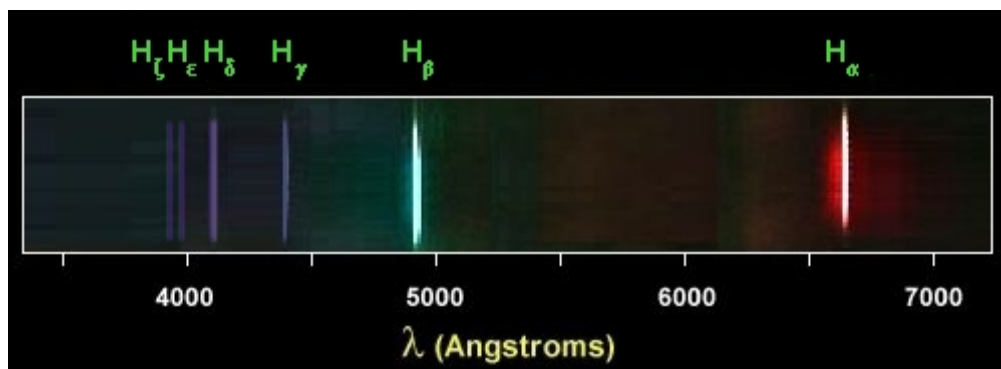


Figure 2.1.1 — Spectre de raie de la série de Balmer de l'Hydrogène. La raie H_α correspond à la plus petite transition dans de la série, i.e., $n = 3 \rightarrow p = 2$.

Les atomes ne sont pas nécessairement, toujours, dans leur état fondamental. Ils peuvent être dans un état excité. L'énergie interne de l'atome d'hydrogène dépend du nombre quantique principal n qui caractérise son état électronique :

$$E_n = -\frac{E_I}{n^2}, \quad E_I \simeq 13.6 \text{ eV} \quad \text{énergie d'ionisation.} \quad (2.1.1)$$

La quantification des énergies internes des atomes se traduit par l'existence de spectres de raies (raies d'émission et raies d'absorption). Lorsqu'un atome au repos dans un état excité d'énergie $-\frac{E_I}{n^2}$ retombe dans un état de moindre énergie $-\frac{E_I}{p^2}$, il émet un photon de pulsation ω , d'énergie

$$\hbar\omega = -\frac{E_I}{n^2} + \frac{E_I}{p^2} = E_I \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad p < n. \quad (2.1.2)$$

2.1.1 Formule Balmer-Rydberg

Les spectroscopistes préfèrent plutôt utiliser la [formule de Balmer-Rydberg](#)

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_{\infty H} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (2.1.3)$$

avec la constante de Rydberg pour l'hydrogène,

$$R_{\infty H} = 1.0973731534 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1}. \quad (2.1.4)$$

Outre la série de [Balmer](#) ($p = 2$), il existe d'autres séries pour $p \neq 1$ dont les plus connues sont présentées sur la [figure 2.1.2](#).

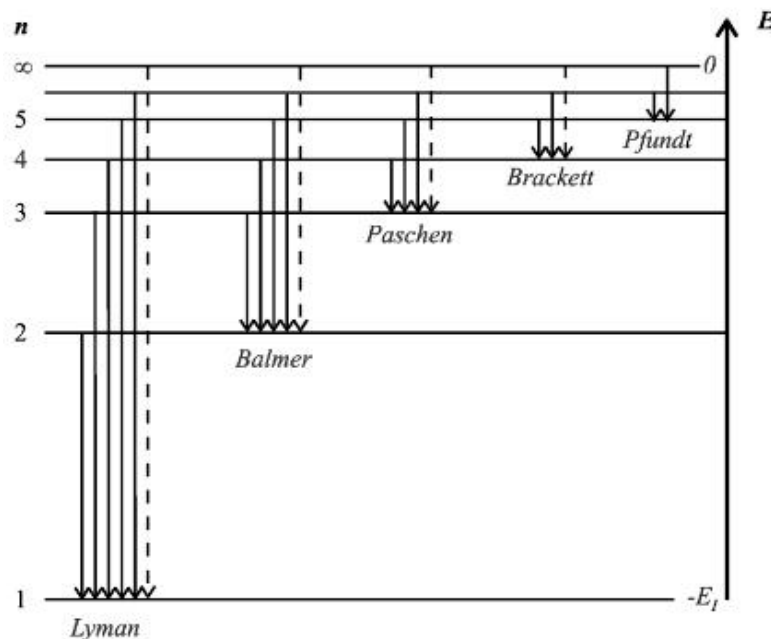


Figure 2.1.2 – Séries spectrales de Balmer de l'atome d'hydrogène.

La formule de Balmer-Rydberg indique que lorsque n augmente, la différence entre les nombres d'onde des raies voisines diminue et pour $n \rightarrow \infty$ on a la plus petite longueur d'onde de la série appelée limite de la série,

$$\frac{1}{\lambda_{<}} = Z^2 R_{\infty H} \frac{1}{p^2}. \quad (2.1.5)$$

Par exemple, comme on peut le noter sur la figure 2.1.1 les trois premières raies de la série de Balmer, (H_{α}) , (H_{β}) , (H_{γ}) , sont respectivement 6561.1 Å, 4860.1 Å et 4339.4 Å. On constate que les deux premières raies sont éloignées de

$$6561.1 \text{ Å} - 4860.1 \text{ Å} = 1701.0 \text{ Å}, \quad (2.1.6)$$

les deux suivantes (H_{β}, H_{γ}) le sont un peu moins,

$$4860.1 \text{ Å} - 4339.4 \text{ Å} = 520.7 \text{ Å}, \quad (2.1.7)$$

et ensuite les raies se rapprochent si vite qu'on ne peut plus les distinguer. Ils forment alors une bande.

La diminution régulière de l'intensité est aussi à noter. La plus grande longueur d'onde d'une série est obtenue pour $n = p + 1$,

$$\frac{1}{\lambda_{>}} = Z^2 R_{\infty H} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{(p+1)^2} \right) = Z^2 R_{\infty H} \frac{2p+1}{[p(p+1)]^2}. \quad (2.1.8)$$

Série	Lyman	Balmer	Paschen	Brackett	Pfund
k	1	2	3	4	5
$\lambda_{>}(\text{Å})$	1215	6561.1	18746	40501	74558
$\lambda_{<}(\text{Å})$	911	3645.1	8201.4	14580.0	22782
Domaine	UV	Visible	IR	IR	IR
Découverte	1906	1884	1908	1922	1924

Tableau 2.1.1 – Valeurs maximales et minimales des longueurs d'onde des séries les plus connues de l'atome d'hydrogène

Le tableau 2.1.1 résume les valeurs de $\lambda_{>}$ et $\lambda_{<}$ des séries les plus connues de l'atome d'hydrogène. On note que la plupart de ces séries sont dans l'infrarouge.

Exercice 2.1.1: Séries spectrales de l'atome d'hydrogène de Bohr.

- Combien de raies différentes peuvent être émises lorsqu'un atome d'hydrogène excité au niveau $n = 5$ retourne à l'état fondamental ?
- Si un atome d'hydrogène dans son état fondamental absorbe un photon de longueur d'onde λ_1 puis émet un photon de longueur d'onde λ_2 , sur quel niveau l'électron se trouve-t-il après cette émission ?
 - $\lambda_1 = 97.28 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 1879 \text{ nm}$.
 - $\lambda_1 = 97.28 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = 78.15 \text{ nm}$.

Solution à la page 84

2.1.2 Principe de combinaison de Ritz

Une généralisation de la loi de Balmer-Rydberg est apportée par le [principe de combinaison de Ritz](#) qu'illustre la figure 2.1.3.

Il est facile de constater à partir de la formule de Balmer-Rydberg (2.1.3) que le terme constant de la série de Paschen ($p = 3$, $\frac{Z^2 R_{\infty H}}{3^2}$), est le premier terme des termes variables possibles de la série de Balmer, $Z^2 R_{\infty H} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$, et est le second terme de celles de la série de Lyman, $Z^2 R_{\infty H} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right)$. Le terme constant de la série de Balmer est à son tour le premier terme des termes variables possible de la série de Lyman, etc. Cette régularité frappante dans les spectres atomiques a amené, en 1908, Ritz à énoncer le principe suivant :

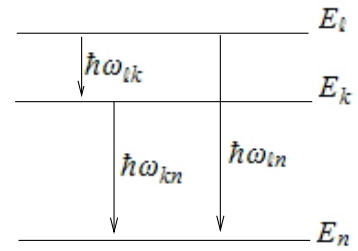


Figure 2.1.3 – Principe de combinaison de Ritz.

Principe 2.1.1 – Principe de combinaison de Ritz

Dans une série spectrale d'un atome, une nouvelle raie spectrale peut être trouvée de la différence ou de l'addition de deux raies de la série

$$\hbar\omega_{\ell n} = E_{\ell} - E_n = E_{\ell} - E_k + E_k - E_n \rightarrow \omega_{\ell n} = \omega_{\ell k} + \omega_{kn}. \quad (2.1.10)$$

Le sens profond de ces observations empiriques n'a été compris qu'après la formulation des postulats quantiques de Bohr.

Soulignons que comme sur la figure 2.1.3, qu'il est d'usage de représenter sur un diagramme les niveaux d'énergie par des lignes horizontales et les transitions par des flèches verticales dirigées de l'état initial vers l'état final.

2.2 Théorie de Bohr

2.2.1 Postulats de Bohr

Énoncés en 1913, ils sont le fruit d'une synthèse entre l'idée d'électrons de charges négatives baignant dans une distribution positive de Thomson, le modèle planétaire de l'atome de Rutherford, et l'idée de la quantification de l'énergie de Planck.

Bohr postule alors que :

1. L'électron du modèle d'atome de Rutherford se meut sur des [orbites circulaires stationnaires et discrètes](#) d'énergie E_n . Ce sont les [niveaux d'énergie](#) des atomes. On dit que l'atome est dans un état stationnaire de l'énergie totale. La condition de stationnarité,

$$2\pi r = n\lambda, \quad (2.2.1)$$

signifie que que la phase de l'onde de de Broglie, revienne à sa valeur initiale après une rotation complète ([onde stationnaire](#)).

2. Lorsque l'atome **émet** une radiation électromagnétique monochromatique, l'électron est transféré d'un état (ou orbite) stationnaire d'énergie supérieure E_n vers un état stationnaire d'énergie inférieure E_p , et le photon émis a une fréquence ω_{np} , appelée **fréquence de Bohr**, donnée par

$$\hbar\omega_{nk} := E_n - E_p. \quad (2.2.2)$$

L'**absorption** d'un photon de fréquence ω est le processus inverse.

Ajoutons qu'il existe une configuration fondamentale de l'atome où celui-ci ne rayonne pas.

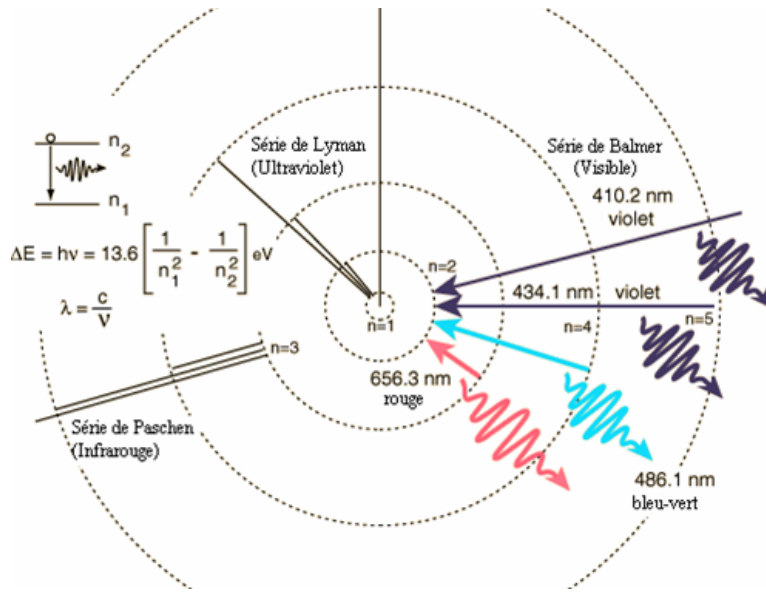


Figure 2.2.1 — Quelques transitions des séries dans le modèle de Bohr. Seuls les photons émis dans la série de Balmer sont dans le domaine du visible.

Grâce à ces postulats, Bohr explique de façon satisfaisante les raies du spectre de l'atome d'hydrogène dont la figure figure 2.2.1 présente, pour diverses séries, quelques transitions d'émission. Tant qu'un électron gravite à une distance fixe du noyau, l'atome ne produit pas d'énergie. Lorsque l'atome est excité, il absorbe un photon qui permet à l'électron d'atteindre une couche électronique plus éloignée du noyau et qui a un niveau d'énergie supérieur. Lorsque l'électron retourne à un niveau d'énergie plus bas (c'est-à-dire sur une couche plus proche du noyau), il émet une certaine quantité d'énergie correspondant à une longueur d'onde lumineuse. L'électron peut retourner à sa couche originelle en plusieurs étapes, en passant par des couches qui ne sont pas complètement remplies.

2.2.2 Calculs de Bohr

En comparant (2.2.2) et (2.1.3), Bohr identifia les termes

$$E_n = -Z^2 \frac{R_\infty}{n^2}, \quad E_p = -Z^2 \frac{R_\infty}{p^2}, \quad (2.2.3)$$

où le signe $(-)$ signifie qu'il s'agit des **énergies de liaison**.

Afin de calculer R_∞ dans (2.2.3), Bohr compara les fréquences des orbites électroniques à la fréquence du rayonnement émis ou absorbé. Dans la théorie classique, ces fréquences devraient être égales.

D'après la théorie classique, les électrons se mouvant à la vitesse v autour d'un noyau de charge Zq sur une orbite circulaire de rayon r vérifie la seconde loi de Newton

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}, \quad e^2 := \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (2.2.4)$$

Ainsi, les énergies cinétique et potentielle sont

$$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{Ze^2}{2r}, \quad V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (2.2.5)$$

et l'énergie totale d'un électron est

$$E = T + V = -\frac{Ze^2}{2r}. \quad (2.2.6)$$

D'autre part, en combinant la relation de de Broglie, $\lambda = \frac{h}{mv}$, et la condition d'onde stationnaire (2.2.1), on obtient la **quantification du moment angulaire** :

$$L = mvr = \frac{hr}{\lambda} = n\hbar. \quad (2.2.7)$$

Les équations 2.2.6 et (2.2.7) conduisent alors à :

$$E_n := -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2} = -R_\infty \frac{Z^2}{n^2}, \quad R_\infty := \frac{me^4}{2\hbar^2} = 13.644 \text{ eV}. \quad (2.2.8)$$

qui donne alors le **spectre des niveaux de l'atome**, avec $E_I = -R_\infty$ l'**énergie de Rydberg** ou **énergie d'ionisation de l'hydrogène**

$$r_n := \frac{\hbar^2}{mZe^2} n^2 = \frac{a_0}{Z} n^2, \quad a_0 = 0.52918 \text{ Å}, \quad (2.2.9)$$

est le **rayon des orbites** avec a_0 le **rayon de Bohr** ou le rayon de la plus petite orbite de l'Hydrogène.

La quasi coïncidence de la valeur numérique de R_∞ et de la valeur empirique confirme la justesse des calculs de Bohr.

La vitesse de l'électron sur une orbite stationnaire est donnée par la relation

$$v_n = \frac{n\hbar}{mr_n} = \frac{e^2 Z}{\hbar n} = v_a \frac{Z}{n}, \quad v_a = 2.1907 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}. \quad (2.2.10)$$

La période de révolution d'un électron sur son orbite est donc

$$T_n = \frac{2\pi r_n}{v_n} = \frac{2\pi a_0}{v_a} \frac{n^3}{Z^2} = T_0 \frac{n^3}{Z^2}, \quad T_0 \simeq 1.5 \times 10^{-16} \text{ s}. \quad (2.2.11)$$

Le modèle de Bohr est aussi à la base de l'**horloge atomique**, l'instrument de mesure du temps le plus précis. En effet, l'horloge atomique au césium, qui sert à définir l'unité de temps du Système International d'unités, utilise la période correspondant à la fréquence de la radiation émise quand varie l'orientation du moment magnétique atomique¹ entre deux directions déterminées.

¹L'atome de césium se comporte en effet comme un dipôle magnétique.

La seconde est équivalente à 9192631770 périodes du rayonnement correspondant à la transition entre deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de ^{133}Cs .

Il faut néanmoins apporter quelques restrictions à la formule de Bohr, qui ne fournit que les grandes caractéristiques du spectre. En effet, cette formule ne tient pas compte du caractère elliptique des orbites électroniques, ni du facteur relativiste associé à la vitesse de l'électron.

2.2.3 Entraînement du noyau

Lors du calcul de R_∞ nous avons fait l'hypothèse que le noyau des atomes était immobile (ce qui justifie l'indice ∞ utilisé). Or d'après les lois de la mécanique, il faut considérer le mouvement de l'électron et du noyau autour de leur centre d'inertie commun. Ainsi, à la place de la masse de l'électron, introduisons plutôt la masse réduite du système électron-noyau :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \rightarrow \mu = \frac{mM}{m+M}, \quad (2.2.12)$$

où m et M sont respectivement les masses de l'électron et du noyau. Ainsi, d'après (2.2.8)

$$\frac{R_\infty}{m} = \frac{R}{\mu} \rightarrow R = R_\infty \frac{\mu}{m} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m}{M}}. \quad (2.2.13)$$

Les corrections apportées à l'énergie par l'entraînement du noyau décroissent rapidement quand M croît. Ce qui est en accord avec l'intuition. De la relation (2.2.13), on a pu déterminer expérimentalement le rapport

$$M_{\text{proton}}/m_e = 1836.152701. \quad (2.2.14)$$

A cause de cet entraînement du noyau, les différents isotopes d'un même élément ont des spectres de raies différents. Ceci a permis la découverte de l'isotope lourd de l'Hydrogène, le **deutérium** ^2_1D , confirmant ainsi la remarque judicieuse d'un naturaliste à la fin du XIX^e siècle, "**combien de découvertes se cachent encore autour du sixième chiffre après la virgule ?**".

Le noyau de deutérium contient un neutron et un proton. On mesure très facilement le déplacement de la raie sur le spectre de raies de H et D de la série de Lyman :

$$R_H = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_p}} = 109677.584 \text{ cm}^{-1}, \quad (2.2.15a)$$

$$R_D = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_D}} = 109707.419 \text{ cm}^{-1}. \quad (2.2.15b)$$

La différence des longueurs d'onde est

$$\Delta\lambda = \lambda_H - \lambda_D = \lambda_H \left(1 - \frac{\lambda_D}{\lambda_H}\right) = \lambda_H \left(1 - \frac{R_D}{R_H}\right). \quad (2.2.16)$$

La coïncidence des valeurs calculées et mesurées de $\Delta\lambda$ est satisfaisante. Les longueurs d'onde des raies lumineuses émises par des atomes d'hydrogène sont légèrement supérieures à celles des raies correspondantes pour des atomes de deutérium. On parle du déplacement vers l'ultra-violet des isotopes lourds.

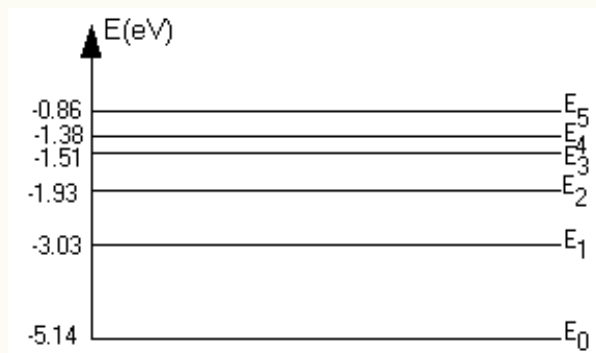
Exercise 2.2.1: Masse atomique relative d'un isotope.

A proximité de la raie principale de l'Hydrogène $\lambda_1 = 486.1320\text{nm}$, on observe une raie voisine de longueur d'onde $\lambda_2 = 485.9975\text{nm}$. En supposant que l'apparition de cette raie est due à la présence dans l'Hydrogène d'une faible quantité de l'un de ses isotopes, déterminer la masse atomique relative $\frac{M_x}{M_H}$ de cet isotope puis l'identifier.

Solution à la page 84

Exercise 2.2.2: Analyse du spectre d'émission d'une lampe à vapeur de sodium

L'analyse du spectre d'émission d'une lampe à vapeur de sodium relève la présence de raies de longueurs d'onde bien définies dont les énergies sont représentées sur le diagramme suivant.



1. Indiquer à quelle transition correspond l'émission de la raie jaune de longueur d'onde $\lambda = 589.0\text{nm}$.
2. Comment réagit un atome de sodium, initialement dans l'état fondamental E_0 , lorsqu'il interagit avec un photon de longueur d'onde $\lambda = 589.0\text{nm}$?
3. Que se passe-t-il, si l'atome initialement dans l'état E_0 , reçoit un photon d'énergie 2.50eV ? L'atome peut-il être excité ?
4. L'atome de sodium dans l'état E_0 est heurté par un électron d'énergie 25eV . Lors de l'interaction, l'atome de sodium reste pratiquement immobile et passe dans un état excité.
 - (a) Quelle est l'énergie cinétique de l'électron après l'interaction ?
 - (b) Quelques instants après cette interaction, l'atome se désexcite en émettant un photon. Quelle est la longueur d'onde de ce photon ?

Solution à la page 84

Chapitre 3

Systèmes hydrogénéoïdes

Sommaire

3.1	Hamiltonien en coordonnées sphériques	22
3.2	Harmoniques sphériques	23
3.3	Fonction d'état radiale	29
3.4	Problèmes	33

L'atome d'hydrogène constitue le système atomique le plus simple que l'on puisse imaginer. Il en est de même des systèmes hydrogénéoïdes tels que He^+ , Li^{++} , etc., dont potentiel Coulombien entre l'électron de valence (ou électron optique) et le cœur ionique (noyau et les électrons des couches complètes) est simple. Ces systèmes hydrogénéoïdes sont des systèmes à deux corps, susceptibles d'un traitement quantique rigoureux, dont les résultats serviront de guides pour l'étude des systèmes plus complexes. Dans ce chapitre, le spin des particules sera ignoré.

On considère un système composé d'un électron de masse m dans le champ d'un noyau de charge Zq

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r}, \quad e^2 := \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (3.0.1)$$

Comme l'interaction entre les deux particules ne dépend que de leurs coordonnées relatives, on peut découpler le mouvement du centre de masse et considérer un système de masse réduite $\mu = \frac{mM}{m+M}$.

La fonction d'état ou amplitude de probabilité de localisation $\psi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | n \rangle$, qui décrira le système, en représentation des coordonnées, est solution de l'équation de Schrödinger

$$\mathbf{H}\psi_n(\mathbf{r}) = [\mathbf{T} + \mathbf{V}(r)]\psi_n(\mathbf{r}) = E\psi_n(\mathbf{r}), \quad (3.0.2)$$

où la position du quanton \mathbf{r} est, pour des raisons de symétrie, exprimée en coordonnées sphériques (r, θ, φ) .

3.1 Hamiltonien en coordonnées sphériques

En théorie quantique, l'application de la notion de symétrie conduit à l'identification d'opérateurs compatibles dont le mérite est de permettre de simplifier considérablement les problèmes mathématiques. La séparation de l'équation de Schrödinger en coordonnées sphériques d'un quanton dans un potentiel central ou radial en est un exemple typique.

Classiquement, la symétrie sphérique du champ de force Coulombien implique la conservation du moment angulaire L^2 par rapport au centre attractif qu'est le noyau. Le mouvement étant alors plan, on a l'énergie cinétique

$$T = \frac{\mu}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2), \quad (3.1.1)$$

et le moment angulaire

$$L = \mu r^2 \dot{\theta}. \quad (3.1.2)$$

En introduisant par analogie avec l'opérateur usuel impulsion linéaire $P_q = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}$, l'**impulsion radiale**¹

$$P_r = \mu \dot{r} := -i\hbar \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r) = -i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right), \quad (3.1.3)$$

l'énergie cinétique (3.1.1) devient

$$T = \frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2}, \quad (3.1.4)$$

avec l'opérateur L^2 défini en coordonnées sphériques par

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]. \quad (3.1.5)$$

L'opérateur moment angulaire \mathbf{L} vérifie les relations de commutation suivantes

$$\mathbf{L} \times \mathbf{L} = i\hbar \mathbf{L} \text{ ou } [L_x, L_y] = i\hbar L_z, [L_y, L_z] = i\hbar L_x, [L_z, L_x] = i\hbar L_y, \quad (3.1.6a)$$

$$[L_z, L_+] = \hbar L_+, [L_z, L_-] = -\hbar L_-, \quad (3.1.6b)$$

$$[L^2, L_x] = [L^2, L_y] = [L^2, L_z] = 0, \quad (3.1.6c)$$

avec $L_+ = L_x + iL_y$, $L_- = L_x - iL_y$, $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$.

L'équation de Schrödinger (3.0.2) s'écrit donc

$$\left[\frac{P_r^2}{2\mu} + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = E \psi_{n\ell m}(\mathbf{r}). \quad (3.1.7)$$

L'équation (3.1.7) indique que $[\mathbf{H}, \mathbf{L}] = 0$, puisque $[\mathbf{L}^2, \mathbf{L}] = 0$ en vertu des Eqs. (3.1.6) et $[\mathbf{P}_r^2, \mathbf{L}] = 0$, car P_r ne dépend pas des angles, invariance par rotation. On dit alors que \mathbf{H} **possède la symétrie sphérique**. Ainsi, $\mathbf{H}, \mathbf{L}^2, L_z$ forment un ECOC. Soit $\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | n\ell m \rangle$ une fonction propre commun à ces trois opérateurs

¹On rappelle qu'en coordonnées sphériques, $\nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 A_r) \mathbf{e}_r$.

$$\psi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = \langle r, \theta, \varphi | n\ell m \rangle \quad (3.1.8a)$$

$$= \langle r | n\ell m \rangle \langle \theta, \varphi | n\ell m \rangle \quad (3.1.8b)$$

$$= R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad (3.1.8c)$$

$$= \frac{u_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (3.1.8d)$$

$R_{n\ell}(r)$ ou $u_{n\ell}(r)$ est la **fonction d'onde radiale** et $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ la **fonction d'onde angulaire** encore appelée **harmonique sphérique**.

3.2 Harmoniques sphériques

Ce sont les fonctions propres communes à L^2 et L_z , puisque $[L^2, L_z] = 0$, avec les valeurs propres respectives $\hbar^2 \ell(\ell+1)$ et $\hbar m$, i.e.,

$$L^2 Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad \ell < n, \quad (3.2.1a)$$

$$L_z Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad -\ell \leq m \leq \ell. \quad (3.2.1b)$$

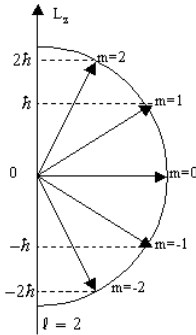


Figure 3.2.1 — Quantification spatiale du moment angulaire orbital. Le trait continu représente les valeurs classiques.

A chaque nombre quantique orbital ℓ correspond un entier m tel que $-\ell \leq m \leq \ell$. Il y a donc $2\ell + 1$ valeurs de m pour chaque valeur de ℓ . En effet, si Oz est l'axe de quantification du moment angulaire, les valeurs de m , le **nombre quantique magnétique**, fixe l'orientation du moment angulaire par rapport à Oz comme on peut le voir sur la figure 3.2.1.

3.2.1 Représentation graphique

La fonction angulaire ne dépend pas de la forme concrète du potentiel $V(r)$; c'est plutôt une **conséquence directe et fort importante de la symétrie sphérique du potentiel**. Le tableau 3.2.1 donne les expressions des premières harmoniques sphériques et la figure 3.2.2 présente l'illustration graphique des densités électroniques angulaires $|Y_{\ell m}|^2$.

$Y_{00}(\theta, \varphi)$	$Y_{10}(\theta, \varphi)$	$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi)$	$Y_{20}(\theta, \varphi)$	$Y_{2\pm 1}$
$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(\pm i\varphi)$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$	$\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\varphi)$

Tableau 3.2.1 — Expressions des premières harmoniques sphériques.

On remarque sur le tableau 3.2.1 et la figure 3.2.2 que :

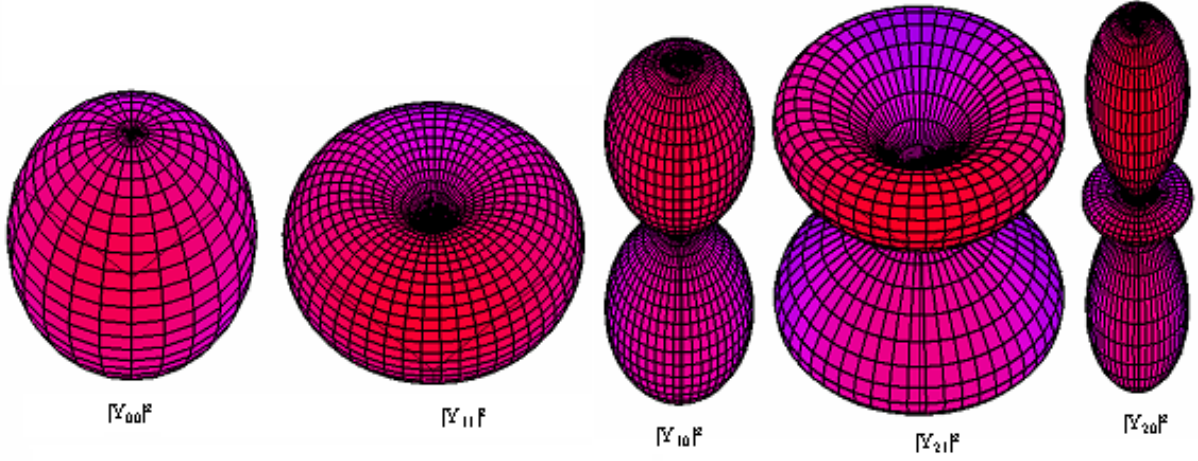


Figure 3.2.2 – Quelques densités électroniques angulaires $|Y_{\ell m}|^2$.

- l'harmonique sphérique Y_{00} est une constante (symétrie sphérique) et par conséquent, la probabilité de trouver un quanton avec un moment angulaire nul est la même dans toutes les directions ;
- pour les états $|\ell = 1, m = 0\rangle$, les harmoniques sphériques Y_{10} possèdent la symétrie sphérique. La densité de probabilité est maximale pour $\cos^2\theta = 1$, soit $\theta = 0$ ou π . L'orbite reste de préférence dans le plan perpendiculaire à Oxy , plan d'antisymétrie ;
- par contre, pour les harmoniques sphériques $Y_{1\pm 1}$, les positions telles que $\sin^2\theta = 1$ sont favorisées. Les orbites correspondantes sont donc de préférence dans le plan Oxy ;
- les harmoniques sphériques Y_{2m} possède un plan de symétrie et un centre de symétrie.

Ces remarques permettent de mieux comprendre la [figure 3.2.2](#), et donnent un sens plus *quantique* aux diagrammes de la [figure 3.2.1](#).

Il est à noter que puisqu'en coordonnées sphériques, l'opérateur parité ou inversion d'espace change (r, θ, φ) en $(r, \pi - \theta, \varphi + \pi)$, la parité des harmoniques sphériques est

$$Y_{\ell m}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (3.2.2)$$

c'est-à-dire que [l'orbital à la même parité que \$\ell\$](#) .

3.2.2 Orbitales hybrides dirigées

Il est à noter qu'une combinaison linéaire des harmoniques sphériques de même ℓ et de m différents donne une base d'orbitales orthonormales réelles. Par exemple pour $\ell = 1$,

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} u_z, \quad (3.2.3a)$$

$$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(\pm i\varphi) = \mp \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{u_x \pm iu_y}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} u_{\pm}. \quad (3.2.3b)$$

Par convention, on définit (voir les figure 3.2.3 et figure 3.2.6)

$$p_z = Y_{10}(\theta, \varphi), \quad (3.2.4a)$$

$$p_x = -\frac{Y_{11}(\theta, \varphi) - Y_{1-1}(\theta, \varphi)}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi \quad (3.2.4b)$$

$$p_y = i\frac{Y_{11}(\theta, \varphi) + Y_{1-1}(\theta, \varphi)}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi \quad (3.2.4c)$$

On note que les orbitales p_x et p_y se déduisent respectivement de l'orbitale p_z par des rotations d'angle $+\frac{\pi}{2}$ et $-\frac{\pi}{2}$ autour de Oy et Ox .

De même, pour $\ell = 2$, on a $d_{z^2} = Y_{20}$, d_{yz} et d_{zx} en combinant Y_{21} et Y_{2-1} , enfin d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ en combinant Y_{22} et Y_{2-2} (voir les figure 3.2.4 et figure 3.2.6)).

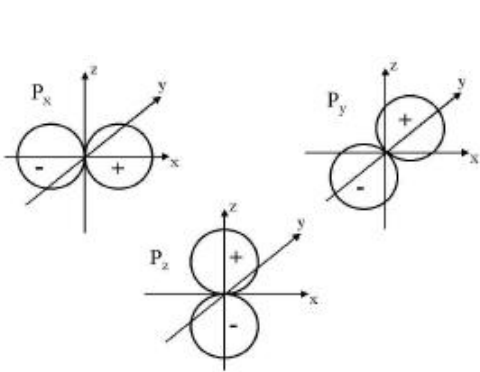


Figure 3.2.3 — Représentation polaire des orbitales dirigées p_x , p_y et p_z .

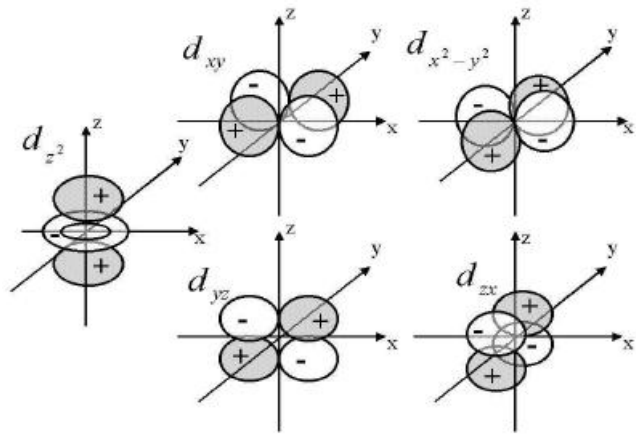


Figure 3.2.4 — Représentation polaire des orbitales dirigées d fabriquées à partir des $Y_{2\ell m}$.

On définit ainsi de nouvelles orbitales qui, dans le cas de l'atome isolé restent états propres de H avec la même énergie propre. Il n'en est pas de même si on soumet l'atome à une perturbation extérieure W qui n'a plus la symétrie d'un potentiel central. C'est par exemple ce qui produit dans le cas d'un atome soumis à un champ électrique, ou se trouvant dans un champ cristallin en phase condensée, ou encore à l'intérieur d'une molécule. Avec de telles perturbations les orbitales $R_{n\ell}Y_{\ell m}$ ne sont plus du tout états propres de $H+W$. Cependant, et c'est là l'intérêt, les orbitales dirigées que l'on a ainsi définies restent approximativement états propres de $H+W$, mais avec différentes énergies propres.

3.2.3 Spectre d'énergie

L'énergie correspondante à la fonction propre $\psi_{n\ell m}$ est

$$E_{n\ell} = -E_I \frac{Z^2}{(n_r + \ell + 1)^2}, \quad n_r = n - (\ell + 1), \quad (3.2.5)$$

n_r étant le nombre quantique radial ou le nombre de zéros de la fonction d'onde radiale $R_{n\ell}$ (voir la section 3.3).

On peut se convaincre de l'indépendance de l'énergie par rapport à m à travers la relation de commutation $[H, L_{\pm}] = 0$. En effet, si

$$H|\ell m\rangle = E_{\ell m}|\ell m\rangle, \quad (3.2.6)$$

alors

$$L_{\pm}H|\ell m\rangle = E_{\ell m}L_{\pm}|\ell m\rangle = HL_{\pm}|\ell m\rangle. \quad (3.2.7)$$

Or, $L_{\pm}|\ell m\rangle \propto |\ell, m \pm 1\rangle$ et par conséquent, tous les états $|\ell m\rangle$, $\forall m$, sont états propres de H avec la même valeur propre E_{ℓ} .

A l'exception de l'état inférieur ou fondamental qui correspond à $(n = 1, \ell = m = 0)$, **tous les autres états sont dégénérés**. L'**ordre de cette dégénérescence** ou **multiplicité** peut être déterminé sur la base des considérations suivantes :

- Pour n et ℓ fixés, il y a $2\ell + 1$ valeurs de $E_{n\ell}$ correspondant à $n_r = 0, 1, 2, \dots$; il s'agit de la **dégénérescence essentielle** liée au fait que la fonction d'onde radiale, $R_{n\ell}$, ne dépend que de ℓ et non de m . Il existe aussi des **dégénérescences accidentelles** lorsque deux valeurs propres $E_{n\ell}$ et $E_{n\ell'}$, avec $\ell \neq \ell'$, sont égales. Dans les deux cas, on parle de **dégénérescence partielle**.
- Pour un chaque n , i.e., pour chaque valeur de l'énergie, il existe

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n - 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2, \quad (3.2.8)$$

fonction propres différentes. Ainsi donc, chaque niveau d'énergie possède une dégénérescence de multiplicité $g_n = n^2$. Cette dégénérescence des niveaux d'énergie est, en règle générale, liée à la symétrie du système atomique. Il s'agit ici de la **dégénérescence totale**.

Le **tableau 3.2.2** permet de se fixer les idées quant à la dégénérescence. A chaque triplet (n, ℓ, m) correspond une fonction propre $\psi_{n\ell m}$ de l'atome et une d'énergie $E_{n\ell}$.

n	1	2				3								
ℓ	0	0	1			0	1			2				
$n\ell$	1s	2s	2p			3s	3p			3d				
$\psi_{n\ell m}$	ψ_{100}	ψ_{200}	ψ_{211}	ψ_{210}	ψ_{21-1}	ψ_{300}	ψ_{311}	ψ_{310}	ψ_{31-1}	ψ_{322}	ψ_{321}	ψ_{320}	ψ_{32-1}	ψ_{32-2}
$E_{n\ell}$	E_{10}	E_{20}	E_{21}			E_{30}	E_{31}			E_{32}				
$2\ell+1$	1	1	3			1	3			5				
n^2	1	4				9								

Tableau 3.2.2 — Dégénérescence des couches n et sous-couches $n\ell$ des états quantiques.

Remarque 3.2.1 – Vecteur de Runge et Lenz

La dégénérescence en ℓ de l'énergie est une spécificité des potentiels en r^{-1} . En effet, pour ce type de potentiel, il y a une symétrie supplémentaire dont le générateur est le **vecteur de Runge et Lenz**

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2m}(\mathbf{P} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{P}) - \frac{mZe^2}{r}\mathbf{x}, \quad (3.2.9)$$

qui vérifie

$$[\mathbf{A}, \mathbf{H}] = 0. \quad (3.2.10)$$

Par conséquent,

$$\langle n\ell'm | [\mathbf{A}_z, \mathbf{H}] | n\ell m \rangle = (E_{n\ell'} - E_{n\ell}) \langle n\ell'm | \mathbf{A}_z | n\ell m \rangle = 0. \quad (3.2.11)$$

Comme \mathbf{A}_z et \mathbf{L}^2 ne commutent pas, \mathbf{A}_z n'est pas représenté par une matrice diagonale dans la base des vecteurs propres de \mathbf{L}^2 , i.e., $\langle n\ell'm | \mathbf{A}_z | n\ell m \rangle \neq 0$ en général et on a nécessairement

$$E_{n\ell'} = E_{n\ell}, \quad (3.2.12)$$

qui signifie que l'énergie est indépendante de ℓ .

Classiquement, l'Eq. (3.2.9) implique que l'axe principale d'une trajectoire elliptique est spatialement fixe. Le moindre écart du potentiel de la loi r^{-1} entraîne une levée de la dégénérescence en ℓ avec pour corollaire la dépendance en n et ℓ de l'énergie.

3.2.4 Transitions radiatives dipolaires

La transition radiative dipolaire $|n'\ell'\rangle \rightarrow |n\ell\rangle$ par **émission d'un photon**

$$\hbar\omega = E_{n'\ell'} - E_{n\ell} = -Z^2 13.6 \text{ eV} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (3.2.13a)$$

n'est permise que lorsque

$$n' > n, \ell' = \ell \pm 1. \quad (3.2.13b)$$

Ces sont les **règles de sélection** des transitions dipolaires. Pour le **processus d'absorption**, $n' < n$.

On regroupe donc les raies lumineuses en **séries** auxquelles on donne des noms, chaque série correspondant à des transitions d'un état ℓ donné (et n variable) vers un état bien déterminé. C'est pourquoi on affecte à un ℓ donné l'initiale du nom de la série correspondante. Le **tableau 3.2.3** présente les séries les plus importantes. Le lecteur peut, à titre d'exercice, tracer sur ce diagramme d'énergie de la **figure 3.2.5**, les autres transitions permises par les règles de sélection (3.2.13). Par exemple, quelles sont les transitions dipolaires possibles pour un électron $4d$?

ℓ	Série	Caractéristique	Cas général	Cas du 3Li	Cas du 11Na
0	fine (sharp)	nette	$ns - n'p^{(*)}$	$2s - n'p$ ($\hbar\omega = E_{n'0} - E_{21}$)	$3s - n'p$ ($\hbar\omega = E_{n'0} - E_{31}$)
1	principale	facile	$np - n's^{(**)}$	$2p - n's$ ($\hbar\omega = E_{n'1} - E_{20}$)	$3p - n's$ ($\hbar\omega = E_{n'1} - E_{30}$)
2	diffuse	floue	$np - n'd^{(*)}$	$2p - n'd$ ($\hbar\omega = E_{n'2} - E_{21}$)	$3p - n'd$ ($\hbar\omega = E_{n'2} - E_{31}$)
3	fondamentale	infrarouge	$nd - n'f^{(**)}$		$3d - n'f$ ($\hbar\omega = E_{n'3} - E_{32}$)

Tableau 3.2.3 – Transitions d'un état ℓ vers un état bien déterminée d'une série. Cas particuliers du 3Li et du 11Na

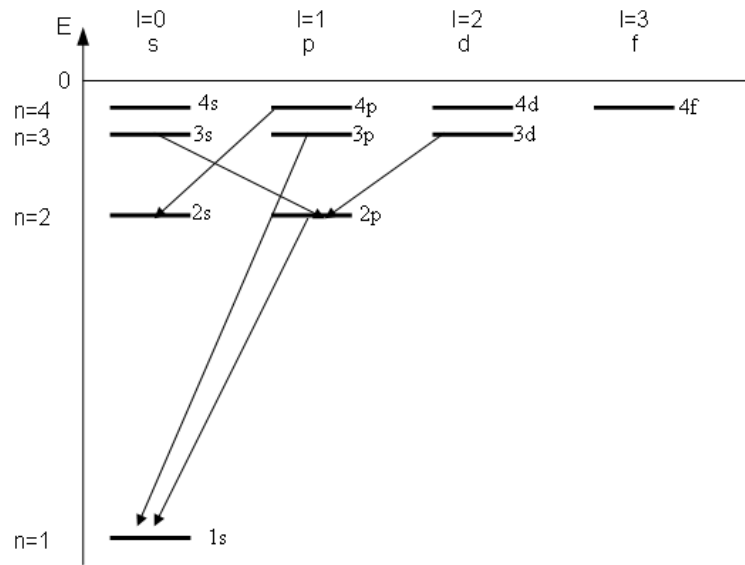


Figure 3.2.5 — Diagramme d'énergie dégénérés d'un atome hydrogéoïde. Chaque trait horizontal représente un niveau d'énergie et chaque trait oblique, une transition permise. Toutes les transitions permises ne sont pas représentées.

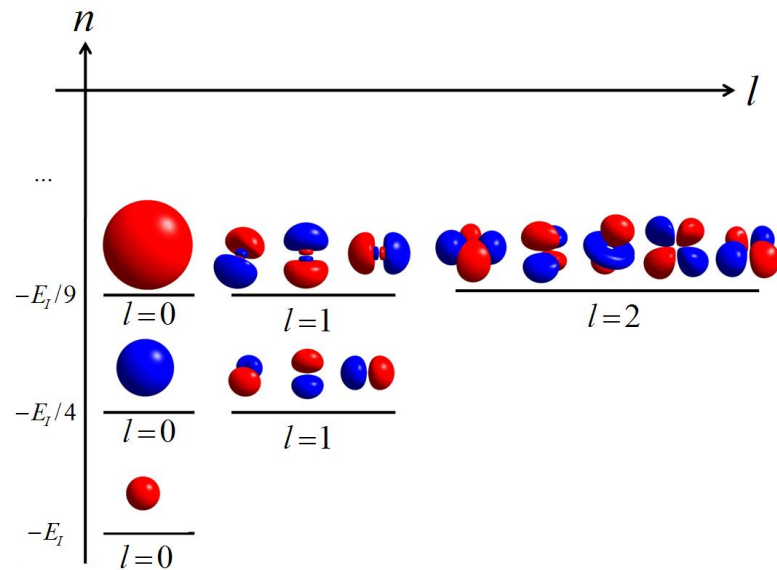


Figure 3.2.6 — Diagramme d'énergie dégénérés d'un atome hydrogéoïde et représentation réelle des orbitales atomiques.

3.3 Fonction d'état radiale

L'équation aux valeurs propres

$$\mathbb{H}\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = E\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi), \quad (3.3.1)$$

conduit à

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \ell(\ell+1) + V(r) \right] u_{n\ell}(r) = E_{n\ell} u_{n\ell}(r), \quad (3.3.2)$$

appelée **équation d'onde radiale** d'un hydrogénoïde. Comme $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$, l'Eq. (3.3.2)) devient

$$u_{n\ell}''(r) + \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E_{n\ell} + \frac{Ze^2}{r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] u_{n\ell}(r) = 0. \quad (3.3.3)$$

En adoptant le système d'unités atomiques classiques

$$\varepsilon \equiv \frac{E_{n\ell}}{E_0}, \quad \rho \equiv \frac{r}{a_0}, \quad E_0 := \frac{e^2}{a_0} = 2E_I, \quad a_0 := \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0.53 \text{ \AA}, \quad (3.3.4)$$

on a plutôt

$$u_{n\ell}''(\rho) + \left[2 \left(\varepsilon + \frac{Z}{\rho} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] u_{n\ell}(\rho) = 0. \quad (3.3.5)$$

L'étude mathématique générale (en plus des conditions aux limites) de cette équation différentielle du second ordre pour des états liés ($E_{n\ell} < 0$) conduit aux fonctions propres suivantes :

$$u_{n\ell}(x) = \sqrt{\frac{Z(n-\ell-1)!}{n^2[(n+\ell)!]^3 a_0}} x^{\ell+1} e^{-x/2} L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}(x), \quad x = \frac{2Z}{n} \frac{r}{a_0}, \quad n = n_r + \ell + 1, \quad n \geq 0.$$

(3.3.6)

Dans l'Eq. (3.3.6)), $L_{\beta}^{(\alpha)}(x)$ est le **polynôme de Laguerre associé** définit par

$$L_{\beta}^{(\alpha)}(x) := x^{-\alpha} e^x \frac{d^{\beta}}{dx^{\beta}} (e^{-x} x^{\beta+\alpha}) = \sum_{k=0}^{\beta} (-1)^k \frac{\beta!(\beta+\alpha)!}{k!(k+\alpha)!(\beta-k)!} x^k, \quad \alpha, \beta \in \mathbb{N}. \quad (3.3.7)$$

$L_{\beta}^{(\alpha)}(x)$ est donc un polynôme de degré β qui possède β zéros réels entre $x = 0$ et $x = \infty$. On a par exemple

$$L_0^{(1)}(x) = x^{-1} e^x \frac{d^0}{dx^0} (e^{-x} x) = 1, \quad (3.3.8a)$$

$$L_1^{(1)}(x) = x^{-1} e^x \frac{d}{dx} (e^{-x} x^2) = 2 - x, \quad (3.3.8b)$$

$$L_0^{(3)}(x) = x^{-3} e^x \frac{d^0}{dx^0} (e^{-x} x^3) = 1. \quad (3.3.8c)$$

Ces polynômes obéissent à la relation de orthonormalisation

$$\int_0^{\infty} dx x^{\alpha} e^{-x} L_{\beta'}^{(\alpha)}(x) L_{\beta}^{(\alpha)}(x) = \beta!(\beta+\alpha)! \delta_{\beta'\beta} \quad (3.3.9)$$

et satisfont les équations suivantes :

1. la relation de récurrence

$$\mathbf{L}_{\beta+1}^{(\alpha)}(x) + (x - 2\beta - (\alpha + 1))\mathbf{L}_{\beta}^{(\alpha)}(x) + \beta(\beta + \alpha)\mathbf{L}_{\beta-1}^{(\alpha)}(x) = 0, \quad (3.3.10)$$

2. la relation de dérivation

$$x \frac{d}{dx} \mathbf{L}_{\beta}^{(\alpha)}(x) = \beta \mathbf{L}_{\beta}^{(\alpha)}(x) - \beta(\beta + \alpha) \mathbf{L}_{\beta-1}^{(\alpha)}(x), \quad (3.3.11)$$

3. et l'équation différentielle des polynômes de Laguerre associées

$$\left[x \frac{d^2}{dx^2} + (\alpha + 1 - x) \frac{d}{dx} + \beta \right] \mathbf{L}_{\beta}^{(\alpha)}(x) = 0. \quad (3.3.12)$$

En définitive, les états liés stationnaires dans un potentiel radial sont tels que

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = \langle r, \theta, \varphi | n\ell m \rangle = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (3.3.13a)$$

avec, pour , $x = \frac{2Z}{n} \frac{r}{a_0}$,

$$R_{n\ell}(r) = \left(\frac{2Z}{na_0} \right) \frac{u_{n\ell}(x)}{x} = \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}} x^{\ell} e^{-x/2} \mathbf{L}_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}(x). \quad (3.3.13b)$$

Les premiers états sont présentés dans le tableau 3.3.1.

États	$R_{n\ell}$	$Y_{\ell m_{\ell}}(\theta, \varphi)$
1s	$R_{10} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} 2 \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$	$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2s	$R_{20} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$	$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
2p _z	$R_{21} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} \exp\left(-\frac{Zr}{2a_0}\right)$	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
3s	$R_{30} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - 4\frac{Zr}{a_0} + \left(\frac{2}{3} \frac{Zr}{a_0} \right)^2 \right) \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$	$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
3p _z	$R_{31} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{6}} \frac{2}{3} \frac{Zr}{a_0} \left(4 - \frac{2}{3} \frac{Zr}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
3d _{z²}	$R_{32} = \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{2}{3} \frac{Zr}{a_0} \right)^2 \exp\left(-\frac{Zr}{3a_0}\right)$	$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$

Tableau 3.3.1 – Expressions des premières fonctions d'état radiales et angulaires des atomes hydrogénoïdes.

On remarque que les états s ($\ell = 0$) sont finis à l'origine alors que les autres états ($\ell \geq 1$) sont nuls à l'origine.

La figure 3.3.1 présente les densités de probabilités radiales

$$\mathcal{G}(r) = R_{n\ell}^*(r) R_{n\ell}(r) r^2, \quad (3.3.14)$$

des premiers états de l'atome d'hydrogène ($Z = 1$). Il y apparaît que

- l'unique maximum de $\mathcal{G}(r)$ pour les états $|n, \ell = n - 1\rangle$ (1s, 2p, 3d, ...) est situé à $r = n^2 a_0$ comme le prévoit la théorie simple de Bohr ;

- pour un état $|n\ell\rangle$, $\mathcal{G}(r)$ possède $n_r = n - (\ell + 1)$ zéros, n_r étant le degré du polynôme de Laguerre associé $L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}(x)$.

On retiendra que les valeurs moyennes de la distance de l'électron au noyau dans les états hydrogénoïdes sont données par

$$r_{n\ell} = n^2 \frac{a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right) \right]. \quad (3.3.15)$$

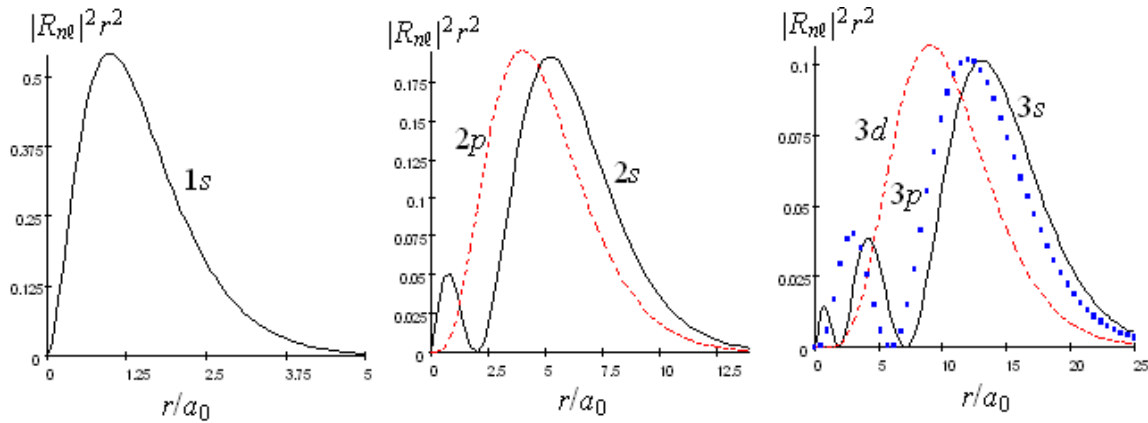


Figure 3.3.1 — Densités de probabilités radiales $|R_{n\ell}|^2 r^2$ des états $1s$, $2s$ et $2p$, $3s$, $3p$, et $3d$ de l'atome d'hydrogène. On remarque qu'hors mis $r = 0$ et $r = \infty$, l'état $|n\ell\rangle$ a $n_r = n - \ell - 1$ zéros. On note aussi que que les états $|n, \ell = n - 1\rangle$ ont une densité de probabilité maximale en $r_{>} = n^2 a_0$.

Soulignons qu'il existe

1. Des systèmes hydrogénoïdes à un électron tels

- les ions hydrogénoïdes (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+}),
- les systèmes électriquement neutres que sont
 - les isotopes lourds de l'hydrogène (deutérium (${}^2_1\text{H}$), tritium (${}^3_1\text{H}$)),
 - le muonium, système physique formé d'un muon² μ^\pm et d'un électron e^- (μ^+, e^-) ou d'un positron (μ^-, e^+),
 - le positronium, système physique constitué d'un électron e^- et d'un positron e^+ .

2. Des systèmes hydrogénoïdes sans électron tels

- un atome muonique : muon μ^- attiré par un noyau atomique de charge positive (le muon μ^- qui tourne par exemple autour du noyau de plomb pour lequel $Z = 82$, permet de *sonder* la structure interne du noyau) ;
- un atome hadronique : un système formé d'un hadron³ de charge négative et d'un noyau atomique. Ainsi avec un pion π^- on a un atome pionique, un atome sigmaonique avec un sigma Σ^- , un atome kaonique avec un kaon K^- .

²Le muon est une particule dont les propriétés fondamentales sont les mêmes que celles de l'électron, mais qui a une masse $m_\mu = 207m_e$.

³Un hadron est une particule qui subie une interaction forte.

Exercise 3.3.1:

1. En utilisant un logiciel de calcul formel reproduire les densités de probabilités radiales de la [figure 3.3.1](#).
2. La fonction angulaire

$$F(\theta, \varphi) = \frac{1}{2}Y_{11}(\theta, \varphi) - \frac{1}{\sqrt{2}}Y_{10}(\theta, \varphi) + \frac{1}{2}Y_{1,-1}(\theta, \varphi), \quad (3.3.16)$$

est-elle valeur propre de L^2 ? Si oui avec quelle valeur propre ?

3.4 Problèmes

3.4.1 Énergie de rotation des molécules

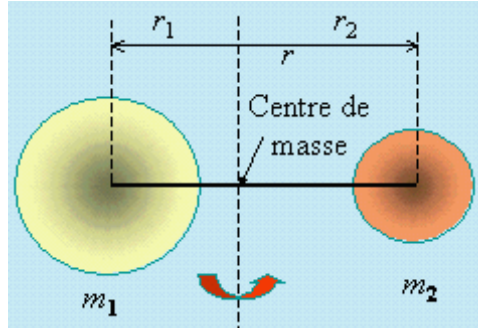


Figure 3.4.1 – Deux atomes rigidement liés d’une molécule.

Soient deux points matériels, de masse m_1 et m_2 , d’une molécule diatomique, reliés rigidement entre eux par une tige de masse négligeable et de longueur r_0 (voir la figure 3.4.1). On suppose que cette molécule rote autour d’un axe passant par le centre de la tige.

1. Montrer que l’énergie cinétique de ce rotateur est

$$E = \frac{L^2}{2I}, \quad (3.4.1)$$

où I est le moment d’inertie du rotateur et L son moment angulaire. On remarquera l’analogie formelle avec l’énergie cinétique en fonction de la quantité de mouvement ou moment de translation $E = \frac{p^2}{2m}$.

2. Montrer qu’en appliquant la condition de quantification de Bohr du moment angulaire, l’énergie de rotation est donnée par

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2\mu r_0^2} n^2, \quad n \geq 1. \quad (3.4.2)$$

3. Montrer que d’un point de vue rigoureusement quantique, les valeurs propres de l’opérateur associé à l’énergie, l’opérateur Hamiltonien $\mathbb{H} = \frac{L^2}{2I}$, sont les niveaux d’énergie de rotation

$$E_\ell = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell+1), \quad \ell \geq 0. \quad (3.4.3)$$

Quel est le degré de dégénérescence des états propres de l’énergie? Il est indiqué de calculer les commutateurs $[\mathbb{H}, L^2]$ et $[\mathbb{H}, L_z]$ et de tenir compte du fait que lorsque deux opérateurs commutent, ils ont des états propres communs.

4. Évaluer numériquement les valeurs propres de l’énergie de la molécule HCl pour $\ell = 0, 1, 2, 3$, sachant que la distance des noyaux atomiques y vaut $d = 1.3 \text{ \AA}$ et les masses des atomes $m_H = 1.6 \times 10^{-27} \text{ kg}$ et $m_{Cl} = 35m_H$. On précisera pour chaque valeur propre, le degré de dégénérescence. Il est conseillé de présenter les résultats dans un tableau.

5. La molécule HCl, excitée dans un niveau d'énergie supérieur, se désexcite en émettant un photon. Celui-ci, de spin 1, ne peut emporter qu'une unité de moment angulaire. La molécule passe donc du niveau E_ℓ au niveau $E_{\ell-1}$. Calculer la longueur d'onde et la fréquence des raies spectrales émises dans ce processus, et évaluer numériquement pour $\ell = 0, 1, 2, 3$. Il est conseillé de présenter les résultats dans un tableau.
6. On s'intéresse maintenant au moment angulaire.
 - (a) Montrer qu'une molécule dans un état propre de l'énergie ne peut avoir une orientation définie.
 - (b) Évaluer la largeur minimale de son spectre de moment angulaire et de son spectre d'énergie si l'on veut définir l'orientation de son axe avec une précision $\Delta\varphi = 1^\circ$.
 - (c) Montrer que pour les grands nombres quantiques, i.e., les grandes valeurs de ℓ , une molécule peut être approximativement représentée comme un rotateur classique. Il est indiqué de calculer la fréquence ω_M , la pulsation quantique pour les grands nombres quantiques (question 5.) en terme de L et I et de la comparer à ω_{cl} , la pulsation émis par un rotateur classique ou pulsation de rotation.

3.4.2 Électron d'un atome d'hydrogène dans l'état s

Les fonctions d'onde radiales e l'atome d'hydrogène dans l'état s est, r étant exprimé en unité a_0 (rayon de Bohr),

$$R_{1s} = 2e^{-r}, \quad R_{n,\ell=n-1}(r) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \left(\frac{2}{n}\right)^{\frac{2n+1}{2}} r^{n-1} e^{-\frac{r}{n}}. \quad (3.4.4)$$

On donne, pour tout k entier,

$$I_k = \int_0^{+\infty} dy y^k e^{-ay} = \frac{k!}{a^{k+1}} \quad a > 0. \quad (3.4.5)$$

1. Rappeler l'équation de Schrödinger d'un électron de masse m de charge $+|q|$ plongé dans le champ d'un proton de charge $+|q|$ de masse M . On supposera que $\frac{m}{M} \approx 0$.
2. Expliquer les fonctions d'onde et les nombres quantiques des états liés. On posera $e^2 := \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$.
 - (a) Quelle est l'énergie d'un état caractérisé par les nombres quantiques n et ℓ ?
 - (b) Quel est le degré de dégénérescence du niveau n ? (On ne tiendra pas compte de la dégénérescence due au spin de l'électron).
3. Déterminer les expressions des constantes dimensionnées apparaissant dans l'équation de Schrödinger. Chercher la dimension de ces constantes, calculer ces quantités dans le système international, puis déduire l'ordre de grandeur de la vitesse de l'électron dans l'état $1s$.
4. Calculer la probabilité $\mathcal{P}_{1s}(r)dr$ pour que l'électron se soit localisée entre r et $r+dr$ du proton.

5. Déterminer r_p le rayon orbital le plus probable. Quelle est la probabilité \mathcal{P}_{12} de trouver l'électron d'un état $1s$ à une distance comprise entre $r_1 = 0.9r_p$ et $r_2 = 1.1r_p$? Que peut-on conclure?
6. Calculer la distance moyenne $\langle r \rangle_{1s}$ et les énergies potentielle et cinétique moyenne $\langle V \rangle_{1s}$ et $\langle T \rangle_{1s}$.
7. On s'intéresse maintenant aux états de nombre quantiques n et $\ell = n - 1$ (n entier quelconque). Calculer r_p , les valeurs moyennes $\langle r \rangle$ et $\langle r^2 \rangle$ ainsi que l'écart quadratique moyen $\Delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2}$.
8. Montrer que le rapport $\frac{\Delta r}{r}$ tend vers 0 quand n tend vers l'infini. En déduire qu'il existe une correspondance entre les états de nombres quantiques $(n, \ell = n - 1)$ et les orbitales circulaires.

3.4.3 État s d'un atome hydrogénoïde

Soient les fonctions d'onde radiales ψ_{1s} et ψ_{2s} d'un atome hydrogénoïde

$$\psi_{1s} = A_1 e^{-r/a}, \quad \psi_{2s} = A_2 \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}, \quad (3.4.6)$$

où r désigne la distance de l'électron au noyau de charge Ze et $a = \frac{a_0}{Z}$, a_0 le rayon de la première orbite de Bohr.

1. Montrer que les fonctions d'onde normalisées sont

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}, \quad \psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{8\pi a^3}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-r/2a}, \quad (3.4.7)$$

et qu'elles sont orthogonales.

2. Que signifie $|\psi|^2$, $|\psi|^2 d\tau$ et $4\pi r^2 |\psi|^2$?
3. Quelle est la probabilité de trouver l'électron dans le noyau dans l'état $1s$? A.N. : ${}^{173}_{70}\text{Yb}$. On supposera que le rayon du noyau est $1.2 \times A^{1/3} \text{fm}$.
4. Calculer, pour l'atome d'hydrogène, dans les états $1s$ et $2s$
 - (a) les valeurs moyennes $\langle r \rangle$ et $\langle r^2 \rangle$ et en déduire $\Delta r = \sqrt{\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2}$;
 - (b) la distance au noyau où la probabilité de trouver l'électron est maximale;
 - (c) la valeur limite de r imposée par la théorie classique sachant que l'énergie du n -ième niveau de l'atome d'hydrogène est telle que $E_n = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2}$, n entier.
5. Calculer la probabilité pour que l'électron dans l'état $1s$ se trouve à une distance r du noyau supérieure à la limite déterminée par la théorie classique.

Chapitre 4

Atomes polyélectroniques I - Approximation des électrons indépendants

Sommaire

4.1	Orbitales atomiques	37
4.2	Charge effective de Slater	38
4.3	Énergie d'ionisation	41
4.4	Affinité électronique	43
4.5	Électronégativité	44

Presque tous les systèmes atomiques comprennent plusieurs électrons. Le but de ce chapitre est d'étudier leur structure. En fait les notions introduites au cours de l'étude de l'atome d'hydrogène vont se retrouver ici :

- soit parce que l'atome se comporte pratiquement comme un atome avec un seul électron actif ;
- soit parce que les électrons au sein de l'atome conservent une certaine individualité et se meuvent relativement indépendamment les uns des autres. Cependant, le **principe d'exclusion de Pauli**, interdit à deux électrons d'avoir simultanément le même état dans le même atome.

La structure des atomes détermine en particulier leur **réactivité chimique**, qui est la **faculté qu'ils ont de se lier entre eux et de constituer des molécules**. Cette réactivité est liée à la structure des atomes et dépend du nombre d'électrons suivant des lois qui peuvent être résumée par le tableau de Mendeleiev (voir la figure 1.2.2), et que la physique atomique permet d'expliquer.

4.1 Orbitales atomiques

L'étude étant très complexe, on fait des hypothèses simplificatrices :

- On ne tiendra pas compte des forces magnétiques ainsi que d'autres effets de nature relativiste.
- On négligera le mouvement du noyau dans le référentiel du centre de masse.
- On supposera une interaction électrostatique ponctuelle entre les électrons.

L'Hamiltonien d'un atome à N électrons gravitant autour d'un noyau de charge Ze et de masse supposée infinie, s'écrit

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{j<i} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (4.1.1)$$

où r_i est la distance de l'électron i au noyau et $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, la distance entre les électrons i et j . On somme le dernier terme seulement sur les $j < i$ pour ne pas compter deux fois les termes avec r_{ij} . Par exemple r_{12} et r_{21} sont en fait le même terme : il ne faut le compter qu'une fois.

L'effet du terme en r_{ij}^{-1} , qui décrit la répulsion électrostatique entre les électrons (interaction biélectronique) est physiquement très important. En outre, il rend l'équation de Schrödinger non séparable. Lorsqu'on le néglige, le Hamiltonien (4.1.1) devient

$$H^0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i} \right) = \sum_{i=1}^N h_i. \quad (4.1.2)$$

Les solutions exactes de l'Hamiltonien hydrogénoïde h_i sont connues,

$$h_i \psi_n(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{r}_i), \quad \varepsilon_n = -Z^2 \frac{E_I}{n^2}. \quad (4.1.3)$$

Les fonctions d'état monoélectroniques $\psi_n(\mathbf{r}_i)$ sont appelées **orbitales atomiques**. Il vient l'équation aux valeurs propres,

$$H^0 \psi^0 = E^0 \psi^0, \quad (4.1.4a)$$

avec

$$\psi^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_{n_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{n_2}(\mathbf{r}_2) \dots \psi_{n_N}(\mathbf{r}_N), \quad E^0 = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \dots + \varepsilon_{n_N}. \quad (4.1.4b)$$

Un produit de N orbitales atomiques est donc une solution exacte du modèle des électrons indépendants pour un atome comprenant N électrons. La valeur propre correspondant à cet état est la somme des énergies associées à chaque orbitale.

Toute fonction obtenue par permutation des coordonnées électroniques dans $\psi^0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ est également solution de l'équation de Schrödinger, de même énergie E^0 . On dit qu'il y a **dégénérescence d'échange**.

Lorsqu'on utilise un simple produit d'orbitales atomiques comme fonction d'état pour représenter un état, les électrons sont réellement indépendants. On dit qu'il n'y a pas de corrélation entre les électrons.

Exemple 4.1.1 – Cas de ${}_2\text{He}$ dans la configuration $ns^1n's^1$.

Voir tableau 3.3.1

1. *État fondamental $1s^11s^1$.*

$$\psi_1^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{1s}(\mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} e^{-\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)} = \frac{8}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2}{a_0}(r_1+r_2)}, \quad (4.1.5a)$$

$$E_1^0 = 2\varepsilon_1 = -2(2^2)(13.6\text{eV}) = -108.8\text{eV}, \quad E_{\text{exp}}^0 = -78.89\text{eV}. \quad (4.1.5b)$$

On constate que la répulsion entre électrons **élève** le niveau d'énergie. Ce qui était prévisible puisqu'un un atome dont les deux électrons sont indépendants est plus stable, donc d'énergie plus basse, qu'un atome dont les deux électrons se repoussent, car cette répulsion tend à éjecter un des deux électrons, c'est-à-dire à déstabiliser l'atome.

2. *État excité $1s^12s^1$.*

$$\begin{aligned} \psi_2^0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)\psi_{2s}(\mathbf{r}_2) = \frac{Z^3}{2\pi a_0^3 \sqrt{8}} \left(2 - \frac{Zr_2}{a_0}\right) e^{-\frac{Z}{2a_0}(2r_1+r_2)} \\ &= \frac{\sqrt{8}}{\pi a_0^3} \left(1 - \frac{r_2}{a_0}\right) e^{-\frac{1}{a_0}(2r_1+r_2)}, \end{aligned} \quad (4.1.6a)$$

$$E_2^0 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = -2^2(13.6\text{eV})\left(1 + \frac{1}{2^2}\right) = -68\text{eV}. \quad (4.1.6b)$$

L'énergie de transition du fondamental vers cet état excité vaut

$$\Delta E = E_2^0 - E_1^0 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = -2^2(13.6\text{eV})\left(\frac{1}{2^2} - 1\right) = -40.8\text{eV}. \quad (4.1.6c)$$

Pour aller de l'état fondamental $1s^2$ vers $1s2s$, on fait passer un électron de l'orbitale ψ_{1s} vers l'orbitale ψ_{2s} .

3. *État fondamental $1s$ de l'ion ${}_2\text{He}^+$.*

$\psi_{\text{He}^+}(\mathbf{r}_1) = \psi_{1s}(\mathbf{r}_1)$, énergie ε_1 .

L'énergie d'ionisation de l'état excité $1s2s$ vaut donc

$$E_I = \varepsilon_1 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) = -\varepsilon_2 = 13.6\text{eV}. \quad (4.1.7)$$

Pour obtenir l'ion ${}_2\text{He}^+(1s)$ à partir de l'état ${}_2\text{He}(1s2s)$, il faut extraire l'électron 2 de l'orbitale $2s$.

Il faut donc prendre en compte le terme r_{ij}^{-1} .

4.2 Charge effective de Slater

Lorsqu'on prend en compte le terme de répulsion, on se trouve face à un problème à plus de deux corps. Comme en théorie classique ce problème ne peut être résolu exactement de manière

analytique. Une approximation commode consiste à transformer ce problème à $N + 1$ corps en N problèmes à 2 corps en partant de l'idée que

chaque électron **voit** en fait un champ électrique qui est le champ du noyau écranté partiellement par les $N - 1$ autres électrons. Ceci suppose que les électrons se déplacent **indépendamment** les uns des autres dans le nuage électronique entourant le noyau.

Suivant ce modèle l'Hamiltonien de notre atome s'écrit alors

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) \right) = \sum_{i=1}^N \mathbf{H}_i, \quad V_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) = -\frac{Z_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i)e^2}{r_i}, \quad (4.2.1)$$

Le **potentiel effectif** V_{eff} lié à un **nombre de charge effective vu par un électron se trouvant à la position \mathbf{r}_i** .

On attribue empiriquement à chaque électron e_j situé entre e_i et le noyau une **constante d'écran σ_{ij}** qui dépend de e_j et de e_i , puisqu'elle sera d'autant plus importante que e_j sera près du noyau et e_i loin du noyau. On attribue des valeurs nulles aux constantes d'écran des électrons e_j placés plus loin du noyau que l'électron e_i .

$e_i \cdots e_j$	1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p	4d	4f	5s, 5p
1s	0.31	0	0	0	0	0	0	0
2s, 2p	0.85	0.35	0	0	0	0	0	0
3s, 3p	1	0.85	0.35	0	0	0	0	0
3d	1	1	1	0.35	0	0	0	0
4s, 4p	1	1	0.85	0.85	0.35	0	0	0
4d	1	1	1	1	1	0.35	0	0
3f	0	1	1	1	1	1	0.35	0
5s, 5p	1	1	1	1	0.85	0.85	0.85	0.35

Tableau 4.2.1 – Valeurs de la constante d'écrantage σ_{ij} de e_i par e_j (influence de e_j sur e_i).

Les valeurs du **tableau 4.2.1** ont été déterminées par une moyenne sur plusieurs atomes en partant des valeurs des énergies d'ionisation V_i expérimentales et en posant

$$V_i = -13.6 \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}, \quad (4.2.2)$$

avec $Z^* \equiv Z_{\text{eff}}$ et n^* donné par

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3.7	4.0	4.2

Dans le modèle de Slater, l'énergie E_n de l'atome se calcule en effectuant la somme des énergies des électrons individuels, celles-ci étant calculées comme pour un hydrogénoïde, où Z est remplacé par

$$Z_i^* = Z - \sum_j \sigma_{ij}, \quad (4.2.3)$$

de sorte que l'énergie de l'élément e_i est

$$V_i = -E_I \frac{Z^{*2}}{n^{*2}}, \quad (4.2.4)$$

L'énergie de l'atome est alors

$$E_n = \sum_i V_i. \quad (4.2.5)$$

La figure 4.2.1 donne de façon imagée, le calcul de la charge effective de Slater du chlore ${}_{17}\text{Cl}$.

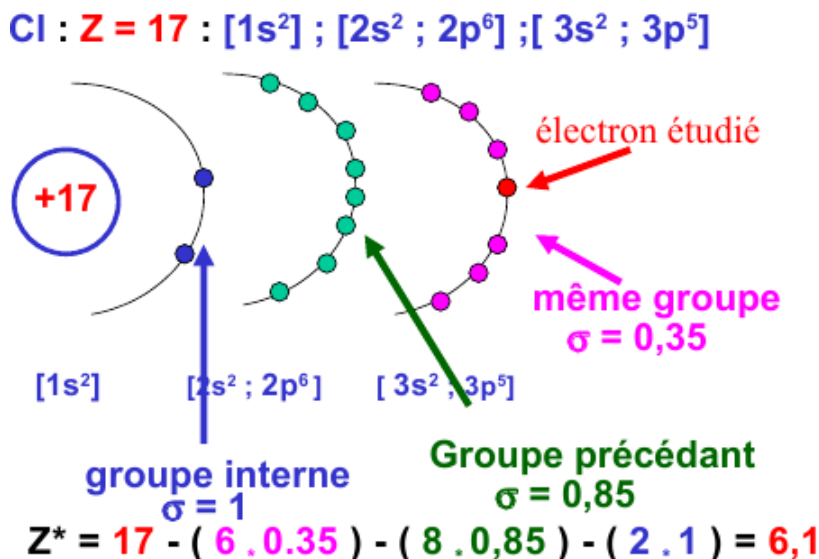


Figure 4.2.1 – Illustration du calcul de la charge effective de Slater du chlore ${}_{17}\text{Cl}$.

Exemple 4.2.1 – Énergies de quelques atomes

Voir le tableau 4.2.1.

1. Atome ${}_{2}\text{He}$ dans son état fondamental $1s^1 2s^1$.

$$E_{He} = 2V(e_{1s}) = 2 \times (-13.6 \text{ eV}) \frac{(2 - 0.31)^2}{1^2} = -77.69 \text{ eV}, \quad (4.2.6)$$

au lieu de -78.98 eV (valeur expérimentale). C'est tout de même une meilleure valeur que celle donnée par l'approximation des électrons indépendants (-108.8 eV).

2. Atome ${}_{3}\text{Li}$ dans son état fondamental $1s^2 2s^1$.

$$\begin{aligned} E_{Li} &= 2V(e_{1s}) + V(e_{2s}) \\ &= 2 \times (-13.6 \text{ eV}) \frac{(3 - 0.31)^2}{1^2} + (-13.6 \text{ eV}) \frac{(3 - 2 \times 0.85)^2}{2^2} = -202.6 \text{ eV}, \end{aligned} \quad (4.2.7)$$

au lieu de -203 eV (valeur expérimentale).

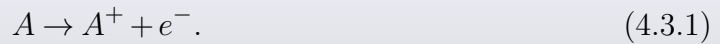
3. Ion ${}_{3}\text{Li}^-$ dans son état fondamental $1s^2 2s^2$.

$$\begin{aligned} E_{Li^-} &= 2V(e_{1s}) + 2V(e_{2s}) \\ &= 2 \times (-13.6 \text{ eV}) \frac{(3 - 0.31)^2}{1^2} + 2 \times (-13.6 \text{ eV}) \frac{(3 - 2 \times 0.85 - 0.35)^2}{2^2} = -203 \text{ eV}. \end{aligned} \quad (4.2.8)$$

4.3 Énergie d'ionisation

Définition 4.3.1 – Énergie d'ionisation

L'*énergie d'ionisation* V_i est l'énergie minimale nécessaire pour ioniser (une fois) un atome correspondant en général à l'éjection d'un électron de l'orbitale $n\ell$ la plus externe. Elle correspond à la réaction



L'énergie de la $n^{\text{ième}}$ ionisation correspond à la réaction

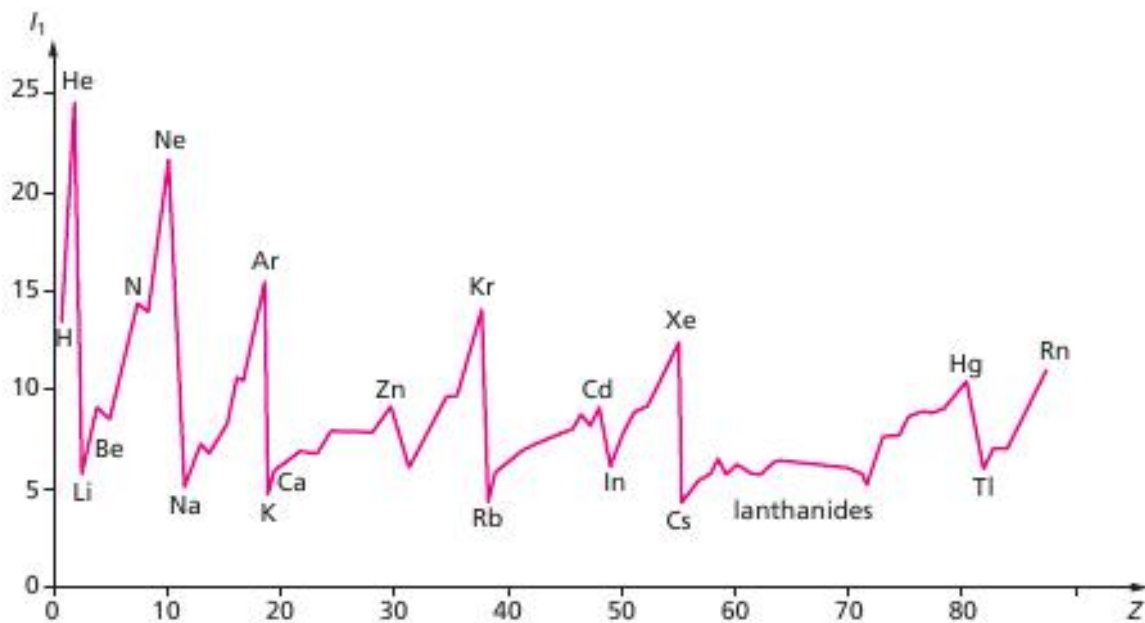
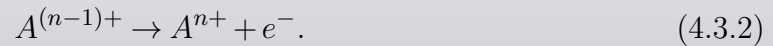


Figure 4.3.1 – Variation de l'énergie de première ionisation avec le numéro atomique Z .

Comme on le note sur la figure 4.3.1, les énergies d'ionisation des éléments présentent la même périodicité que la classification périodique.

- Dans chaque colonne ou groupe, donc pour une même *configuration externe* (sous-couches périphériques, dites *de valence* car elles formeront les liaisons chimiques), l'énergie d'ionisation décroît avec Z , à cause de la distance de plus en plus grande entre les électrons périphériques et le noyau, qui rend l'attraction électrostatique plus faible. Par exemple, dans la première colonne (H et les métaux alcalins), l'énergie d'ionisation diminue de H (13.6 eV) à Cs (3.9 eV).
- Dans une même période ou ligne, l'énergie d'ionisation croît de gauche à droite, avec toutefois certains maxima locaux, comme le béryllium Be et l'azote N. Ces éléments sont particulièrement stables : Be ($1s^2 2s^2$) a sa sous-couche de valence, $2s$, complète ; et N ($1s^2 2s^2 2p^3$) a sa sous-couche de valence, $2p$, à moitié remplie. Cela est vrai aussi (mais d'une façon atténuée) pour les atomes plus lourds des mêmes colonnes.

Les gaz inertes ou rares (dernière colonne) ont les plus grandes énergies d'ionisation V_i . Les plus faibles V_i sont celles des alcalins. Les atomes de configuration $\dots np^3$ (N, P, As) ont une plus

grande énergie d'ionisation qu'on pourrait le prévoir par interpolation avec les éléments voisins. Il faut plus d'énergie que prévu pour leur arracher un électron. Comme on l'a vu pour N, ils ont une stabilité particulière due à leur sous-couche de valence np à moitié remplie.

On peut déduire de ces constatations des conséquences sur la stabilité de certains ions. Notamment, l'obtention d'une configuration ns^2 sur la couche de valence d'un ion lui confère une stabilité comparable à celle de He. Par exemple, ${}_{82}\text{Pb}$ et ${}_{50}\text{Sn}$, qui ont pour couche de valence $6s^2 6p^2$ et $5s^2 5p^2$ respectivement, tendront à perdre les deux électrons p pour donner Pb^{2+} et Sn^{2+} . De même, une configuration nd^{10} , ou nd^5 (à demi remplie), en couche de valence, présente une certaine stabilité. Ainsi Ag et Cu qui sont respectivement $4d^{10} 5s^1$ et $3d^{10} 4s^1$ (exceptions à la règle de Klechkowski) perdront facilement l'électron s pour donner Ag^+ et Cu^+ . Le fer Fe donne Fe^{3+} avec la configuration $3d^5$.

Exercice 4.3.1:

1. On envoie un rayonnement monochromatique de 584\AA sur une vapeur métallique constituée d'atomes de potassium (${}_{19}\text{K}$). Des électrons sont éjectés avec une vitesse $v = 2.44 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$. Quelle est l'énergie de première ionisation du potassium ?
2. On donne les énergies de première ionisation (9.5 eV) et de deuxième ionisation (18.1 eV) du béryllium ${}_{4}\text{Be}$ qui, à l'état fondamental, a l'énergie -399.0 eV . Calculer son énergie de troisième ionisation.

Exercice 4.3.2: Énergie d'ionisation

Les valeurs expérimentales des énergies de premières ionisation des éléments de la deuxième période exprimées en kJ mol^{-1} sont données dans le [tableau 4.3.1](#).

Atome	Z	n_2	$V_{\text{exp}}(\text{kJ mol}^{-1})$	$V_{\text{exp}}(\text{eV})$	$V_{\text{cal}}(\text{eV})$	Écart (%)
Li	3	1	520			
Be	4	2	899			
B	5	3	800			
C	6	4	1086			
N	7	5	1404			
O	8	6	1314			
F	9	7	1678			
N	10	8	2084			

Tableau 4.3.1 – Énergies d'ionisation et écarts par rapport aux valeurs expérimentales

NB : On utilisera un tableur pour effectuer les calculs ci-dessous et tracer les courbes.

1. Comment passe-t-on des kJ mol^{-1} aux eV/atome ?
2. Convertir les énergies d'ionisation du tableau en eV.
3. Calculer dans l'approximation hydrogénoïde Slater, ces énergies d'ionisation. **Méthode :** Dégager le principe général de calcul avant d'effectuer les calculs. Les variables d'entrée devront être :
 - le numéro atomique Z ,

- n_2 , le nombre d'électron du groupe de Slater $2s2p$.
4. Comparer les valeurs obtenues aux valeurs expérimentales.
 5. Tracer les courbes représentant les énergies d'ionisation calculées et expérimentales en fonction numéro atomique Z , et justifier les écarts observés par comparaison des schémas de Lewis (cases quantiques) des atomes neutres et des ions correspondants. On utilisera la règle **une couche ou sous-couche à demi remplie ou complètement remplie apporte une stabilité supplémentaire**.

Solution à la page 85

Exercise 4.3.3: Alkali atoms

In the coulomb approximation for alkali atoms (Li, Na, ...), the term energies are determined from the hydrogen-like formula

$$E_{nl} = E_{core} - \frac{Z_{net}^2}{2n^{*2}}, \quad (4.3.9)$$

Where Z_{net} and E_{core} are the net charge and energy, respectively of the ion core. E_{core} is assumed to be constant for all atoms in an isoelectronic series, n^* is an effective principal quantum number, $n^* = n - \delta_\ell$ where δ_ℓ is the quantum defect or Rydberg correction. The ionization potentials of the isoelectronic Li series are 5.390 eV (Li), 18.206 eV (Be^+), 37.920 eV (B^{2+}) and 64.476 eV (C^{3+});

1. Use these ionization potentials to determine the quantum defects δ_s for Li, Be^+ , B^{2+} and C^{3+} .
2. Why does δ_s decrease from Li to C^{3+} ?
3. Excitation of Li from its ground state into the excited electronic configuration $1s^2 2p$ requires an energy of 1.848 eV. Determine the quantum defect δ_p .
4. Give a physical argument for the difference between δ_s et δ_p .
5. The experimental excitation energies for the $2s \rightarrow 3p$ and $2s \rightarrow 4p$ excitations of Li are 3.834 eV and 4.522 eV, respectively. Use the Coulomb approximation to compute these excitation energies.

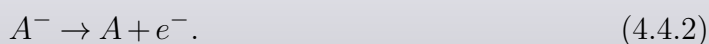
4.4 Affinité électronique

Définition 4.4.1 – Affinité électronique

L'**affinité électronique** \mathcal{A} est la différence entre l'énergie totale de l'atome et l'énergie totale de l'ion une fois négatif, chacun dans leur état fondamental,

$$\mathcal{A} = E_A - E_{A^-}. \quad (4.4.1)$$

Elle correspond à la réaction



Lorsque \mathcal{A} est négatif, l'ion A^- n'existe pas.

En vertu de l'exemple ??, $\mathcal{A}_{Li} = -202.6 - (-203) = 0.4 \text{ eV}$, alors que la valeur expérimentale est 0.62 eV .

4.5 Électronégativité

Définition 4.5.1 – Électronégativité.

L'*électronégativité* χ est la tendance d'un atome à attirer la charge électronique (négative) lorsqu'il est engagé dans une liaison avec un autre atome.

C'est une grandeur relative : un atome A peut être électronégatif vis-à-vis d'un certain atome B et électropositif vis-à-vis d'un autre atome C. Cette attraction peut être faible ou forte suivant les cas, mais c'est toujours une propriété relative, car elle dépend à la fois des deux atomes et pas seulement de celui qui est le plus électronégatif. Il est donc difficile de quantifier par une formule l'électronégativité d'un atome. Et pourtant, c'est une propriété très importante car elle intervient dans un grand nombre de phénomènes. Pour n'en citer qu'un, une pile électrique n'est possible qu'entre deux électrodes dont les métaux sont d'électronégativités différentes : l'électrode positive est le métal qui attire les électrons, donc qui est le plus électronégatif (le phénomène est bien sûr compliqué par le fait que les atomes ne sont pas libres mais dans des solides, et aussi par les interactions solides/solution).

Il existe plusieurs définitions de l'électronégativité. Les deux plus courantes sont :

- la définition de Mulliken (pour un élément),

$$\chi = 0.21(V_i + \mathcal{A}), \quad (4.5.1)$$

- la définition de Pauling (pour une liaison A-B),

$$[\chi(A) - \chi(B)]^2 \propto D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}} \quad (4.5.2)$$

où D_{AB} est l'énergie de dissociation de la molécule A-B, énergie qu'il faut fournir pour rompre la liaison entre A et B.

D'une façon générale, l'électronégativité augmente de gauche à droite et diminue de haut en bas de la classification périodique.

Exercice 4.5.1: Évaluer pour le chlore (${}_{17}\text{Cl}$),

1. l'énergie d'ionisation ($\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^+$);
2. l'affinité électronique ($\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^-$);
3. l'électronégativité dans l'échelle de Mulliken;
4. Comparer les valeurs calculées et les valeurs tabulées ($V_i = 13.0 \text{ eV}$, $\mathcal{A} = 3.61 \text{ eV}$, $\chi = 3.5 \text{ eV}$).

Chapitre 5

Atomes polyélectroniques II - Principes généraux

5.1 Modèle du champ central

Le modèle du champ central consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment des autres (N-1) électrons dans le champ électrostatique généré par ceux-ci ainsi que par le noyau. Ce champ est de plus supposé à symétrie sphérique, de sorte que la fonction d'état à la forme

$$\psi_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)\chi_{\frac{1}{2}m_s}(\sigma), \quad (5.1.1)$$

appelés **spin-orbitales**. $R_{n\ell}(r)$ est la partie radiale de la fonction d'état dont l'expression dépend bien sûr de V_{eff} et n'a donc pas la même forme que dans le cas de l'atome d'hydrogène. Par contre, la forme de la partie angulaire de la fonction d'état, $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)$, est liée au caractère central de V_{eff} et est encore une harmonique sphérique. La variable $\mathbf{q} \equiv (\mathbf{r}, \sigma)$ est la coordonnée de position et de spin.

On obtient une série de niveaux propres $\varepsilon_{n\ell}$ caractérisés par les nombres quantiques n et ℓ .

Les **propriétés des spin-orbitales** $\psi_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q})$ sont les suivantes :

1. L'énergie ne dépend pas de m_ℓ puisque $V_{\text{eff}}(r)$ est à symétrie sphérique ;
2. Contrairement au cas hydrogénoïde, les spin-orbitales (5.1.1) de même n mais de ℓ différents ne sont pas dégénérées en énergie car $V_{\text{eff}}(r)$ n'est pas Coulombien ;
3. Pour chaque état $|n\ell\rangle$, on a $(2\ell + 1)$ valeurs possibles de m_ℓ . D'autre part, l'électron peut avoir une projection de spin $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Et donc, pour chaque état $|n\ell\rangle$, il y a donc $2(2\ell + 1)$ orbitales différentes ;
4. La parité d'une spin-orbitale sous inversion par rapport au noyau ($r \rightarrow -r$) est donnée par la parité de $Y_{\ell m_\ell}(\theta, \varphi)$, qui vaut $(-1)^\ell$;
5. L'ordre d'énergie des orbitales est tel que,
 - les orbitales de ℓ peu élevés tendent à avoir une énergie inférieure à cause de l'interaction accrue avec le noyau car la barrière centrifuge est faible ;
 - suivant l'espèce atomique ou ionique, l'ordre des orbitales peut être différent, surtout pour les états excités.

En fait, comme V_{eff} , $\varepsilon_{n\ell}$ dépend de l'état de l'ensemble des électrons, quel est-il, ou plutôt quels sont-ils ? Ils vont être construits à partir de $\psi_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q})$.

5.2 Principes généraux

5.2.1 Principe de Pauli

Lorsque les deux spins d'une case quantique sont de même signe, ils sont dits **parallèles**. Ils sont dits **antiparallèles** s'ils sont de signes opposés. Le spin total d'un atome à deux électrons est déterminé par un nombre quantique $M_s = m_{s1} + m_{s2}$. Les valeurs possibles du spin total de l'atome diélectronique sont donc :

m_{s1}	m_{s2}	M_s
↑	↑	+1
↑	↓	0
↓	↑	0
↓	↓	-1

Mais l'expérience a montré que certaines combinaisons de valeurs (m_{s1}, m_{s2}) sont interdites pour certains électrons. Les interdictions sont systématisées par le principe d'exclusion de Pauli.

Principe 5.2.1 – Exclusion de Pauli

Dans un même système, deux électrons ne peuvent être dans le même état quantique défini par un jeu de quatre nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ et m_s (c'est-à-dire par la spin-orbitale). Autrement dit, les électrons d'un même système ne peuvent avoir leurs quatre nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) tous identiques.

En conséquence, si deux électrons ont les mêmes nombres quantiques n, ℓ, m_ℓ , par abus de langage, on dit qu'ils **occupent la même orbitale** $\psi_{n\ell m_s}$, leurs spins sont nécessairement antiparallèles, d'où un nombre quantique de spin total $M_s = m_{s1} + m_{s2} = 0$.

En revanche, si les deux électrons ne sont pas dans la même orbitale, il n'y a aucune interdiction sur leurs spins, puisqu'alors au moins un des nombres n, ℓ ou m_ℓ diffère d'un électron à l'autre.

On dira que **deux électrons qui appartiennent à la même orbitale $\psi_{n\ell m_s}$ ont des spins opposés et qu'il ne peut pas y avoir plus de deux électrons par orbitale**, car s'il y en avait un troisième, son spin m_s serait nécessairement identique à celui de l'un des deux électrons déjà présent. Ainsi, chaque électron, supposé indépendant, d'un atome est complètement caractérisé par ses quatre nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) et donc par l'état $|n\ell m_\ell m_s\rangle$.

5.2.2 Principe d'indiscernabilité

Deux quantons sont considérés comme **identiques** lorsqu'ils ont les mêmes caractéristiques intrinsèques (masse, charge, spin, etc.). En revanche, leurs propriétés extrinsèques (position, énergie, vitesse, etc.) peuvent différer.

Deux quantons identiques sont **indiscernables**. Leur échange ne change pas le système qui les contient. Par exemple, le spin total d'une case quantique contenant deux électrons antiparallèles ne change pas de valeur lorsqu'on permute les électrons.

Principe 5.2.2 – Indiscernabilité

Si aucune mesure ne permet de distinguer deux quantons, elles sont indiscernables. En conséquence, toute grandeur mesurable d'un système dépendant de plusieurs quantons doit être invariante si on échange deux quantons identiques quelconques.

5.2.3 Principe de symétrisation

Examinons la conséquence du principe d'indiscernabilité sur les états ou fonctions d'états.

Considérons un système de deux quantons identiques dont l'Hamiltonien s'écrit

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + V(x_1^2) + \frac{p_2^2}{2m} + V(x_2^2) + V_{12}((x_1 - x_2)^2) = H_1 + H_2 + H_{12}, \quad (5.2.1)$$

où V_{12} est le potentiel d'interaction des deux quantons. Le système est décrit par le vecteur d'état $|\psi\rangle$ tel que

$$\langle x_1 x_2 | \psi \rangle = \psi(x_1, x_2) = \sum_{n_1, n_2} \alpha_{n_1, n_2} \psi_{n_1}(x_1) \psi_{n_2}(x_2). \quad (5.2.2)$$

On définit l'opérateur permutation ou d'échange P_{12} par

$$P_{12} |x_1 x_2\rangle := |x_2 x_1\rangle. \quad (5.2.3)$$

Il est facile de montrer que P_{12} est unitaire

$$P_{12} = P_{12}^{-1} = P_{12}^\dagger, \quad P_{12} P_{12} = \mathbb{I}. \quad (5.2.4)$$

Les valeurs propres de P_{12} sont évidemment ± 1 et les états propres sont

$$\langle x_1 x_2 | P_{12} | \psi_s \rangle = \langle x_2 x_1 | \psi_s \rangle = +\psi_s(x_1, x_2), \quad (5.2.5a)$$

$$\langle x_1 x_2 | P_{12} | \psi_a \rangle = \langle x_2 x_1 | \psi_a \rangle = -\psi_a(x_1, x_2). \quad (5.2.5b)$$

On peut définir l'opérateur de symétrisation ou symétriseur et l'opérateur d'antisymétrisation ou l'antisymétriseur comme¹

$$S_{12} := \frac{1}{2}(\mathbb{I} + P_{12}), \quad A_{12} := \frac{1}{2}(\mathbb{I} - P_{12}). \quad (5.2.6)$$

L'application de S_{12} (resp. A_{12}) à toute combinaison linéaire de $|x_1 x_2\rangle$ et $|x_2 x_1\rangle$ donnera un ket symétrique (resp. antisymétrique).

Manifestement, l'Hamiltonien de l'Eq.(5.2.1) est invariant si l'on change les positions x_1 et x_2 des deux quantons,

$$P_{12} H P_{12} = H \Rightarrow [P_{12}, H] = 0. \quad (5.2.7)$$

Pqr conséquent, il existe donc une base commune à P_{12} et H . Puisque P_{12} est une constante de mouvement, les états propres de H sont soit **symétriques**

$$\langle x_2 x_1 | \psi_s \rangle = \psi_s(x_1, x_2) = \sum_{n_1, n_2} \frac{1}{2}(\alpha_{n_1, n_2} + \alpha_{n_2, n_1}) \psi_{n_1}(x_1) \psi_{n_2}(x_2), \quad (5.2.8)$$

¹ S_{12} et A_{12} sont des projecteurs.

soient **antisymétriques**

$$\langle x_2 x_1 | \psi_a \rangle = \psi_a(x_1, x_2) = \sum_{n_1, n_2} \frac{1}{2} (\alpha_{n_1, n_2} - \alpha_{n_2, n_1}) \psi_{n_1}(x_1) \psi_{n_2}(x_2), \quad (5.2.9)$$

indépendamment de la forme de V_{12} . La propriété de symétrie du système ne change pas au cours du temps.

Principe 5.2.3 – Symétrisation

Les seuls vecteurs d'états physiquement acceptables pour un ensemble de quantons identiques sont symétriques ou antisymétriques par permutation de deux quelconques de ces quantons.

Par conséquent, on a deux classes de quantons identiques :

1. Ceux dont les amplitudes sont toujours symétriques sont appelés **bosons**, ils ont un **spin entier ou nul**. Les photons et les mésons sont des bosons. Les bosons sont régis par la statistique de Bose-Einstein.
2. Ceux dont les amplitudes sont toujours antisymétriques sont appelés **fermions**, ils ont un **spin demi-entier**. Électrons, protons et nucléons sont des fermions. Les fermions sont régis par la statistique de Fermi-Dirac.

Ce principe de symétrisation réduit l'espace des états accessibles. Précisons qu'un quanton composé de plusieurs autres est

- un boson s'il contient un nombre pair de fermions constituants ;
- un fermion si ce nombre est impair, indépendamment du nombre de bosons constituants.

Par exemple, le noyau de l'Hélium usuel ^4He contient 2 protons et 2 neutrons, soit 4 fermions : c'est un boson ; au contraire, son isotope ^3He , formé de 2 protons et 1 neutron, soit 3 fermions, est un fermion.

Les bosons aiment être tous pareils. Ils font preuve d'un **grégarisme** de masse, genre moutons de panurge : c'est le **principe de grégarité de panurge**.

Le principe de symétrisation est une généralisation du principe de Pauli. Ce dernier, en effet, supposait les électrons indépendants. Cette supposition n'est pas nécessaire au principe de symétrisation qui s'énonce comme une propriété générale d'invariance de la fonction d'état totale.

5.2.4 Antisymétrisation et fonctions déterminantales

L'électron étant un fermion (particule de spin $\frac{1}{2}$), la fonction d'état $\Psi_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ d'un système atomique à N électrons doit être antisymétrique sous l'échange de n'importe quelle paire de coordonnées $(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)$,

$$\Psi_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} (-1)^P \psi_1(\mathbf{q}_{p_1}) \psi_2(\mathbf{q}_{p_2}) \cdots \psi_N(\mathbf{q}_{p_N}), \quad (5.2.10)$$

où $\{p_1, p_2, \dots, p_N\}$ désigne une permutation de la suite $1, 2, \dots, N$. Si P est une permutation paire, $(-1)^P = +1$, sinon $(-1)^P = -1$.

Une expression équivalente de l'Eq. (5.2.10)) est donnée par le **déterminant de Slater**

$$\Psi_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{q}_1) & \psi_2(\mathbf{q}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{q}_1) \\ \psi_1(\mathbf{q}_2) & \psi_2(\mathbf{q}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{q}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{q}_N) & \psi_2(\mathbf{q}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (5.2.11)$$

On note que

- une ligne correspond à la même coordonnée \mathbf{q}_i ,
- une colonne correspond à la même spin-orbitale $\psi_{n\ell m_\ell m_s}$.

Propriétés d'un déterminant

On rappelle qu'un déterminant est antisymétrique (changement de signe) dans l'échange de deux colonnes ou de deux lignes. Lorsque deux colonnes ou deux lignes sont égales, ou proportionnelles, le déterminant est nul.

Dans le cas par exemple d'un système à trois électrons, $N = 3$, une fonction d'état antisymétrisée construite sur trois spin-orbitales différentes ψ_1 , ψ_2 et ψ_3 sera de la forme

$$\begin{aligned} \psi_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3) = \frac{1}{\sqrt{6}} [& \psi_1(\mathbf{q}_1)\psi_2(\mathbf{q}_2)\psi_3(\mathbf{q}_3) - \psi_1(\mathbf{q}_1)\psi_2(\mathbf{q}_3)\psi_3(\mathbf{q}_2) \\ & + \psi_1(\mathbf{q}_3)\psi_2(\mathbf{q}_1)\psi_3(\mathbf{q}_2) - \psi_1(\mathbf{q}_2)\psi_2(\mathbf{q}_1)\psi_3(\mathbf{q}_3) \\ & + \psi_1(\mathbf{q}_2)\psi_2(\mathbf{q}_3)\psi_3(\mathbf{q}_1) - \psi_1(\mathbf{q}_3)\psi_2(\mathbf{q}_2)\psi_3(\mathbf{q}_1)] \end{aligned} \quad (5.2.12)$$

On appelle **configuration** la liste des spin-orbitales qui sont occupées et le nombre d'électrons qui s'y trouvent. Ce nombre est le **nombre d'occupation** de l'orbitale et est noté en indice supérieur, par exemple $1s^2$, $2p^4$.

5.3 Structure en couches - Configurations électroniques

5.3.1 États propres et couches

La détermination des états propres d'un système est plus efficace si l'on tient compte des propriétés de symétrie de l'Hamiltonien des N électrons, $\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \mathbf{H}_i$.

On pose $\mathcal{L}^2 = (\sum_{i=1}^N \ell_i)^2$, $\mathcal{L}_z = \sum_{i=1}^N \ell_{iz}$, $\mathcal{S}^2 = (\sum_{i=1}^N s_i)^2$ et $\mathcal{S}_z = \sum_{i=1}^N s_{iz}$.

- \mathbf{H} étant indépendant de spin, on a $[\mathbf{H}, \mathcal{S}^2] = 0$ et $[\mathbf{H}, \mathcal{S}_z] = 0$.
- \mathbf{H} ne contient que des termes de potentiel dépendant des distances entre les électrons et le noyau, et entre les électrons. \mathbf{H} est donc invariant sous rotation de tous les électrons et donc $[\mathbf{H}, \mathcal{L}^2] = 0$ et $[\mathbf{H}, \mathcal{L}_z] = 0$.

- H est invariant sous inversion I de toutes les coordonnées des électrons par rapport au noyau, $[H, I] = 0$.

Il est donc possible de définir des états propres communes aux opérateurs

- H de valeurs propres E ,
- \mathcal{L}^2 de valeurs propres $\hbar^2 L(L+1)$,
- \mathcal{L}_z de valeurs propres $M_L = \sum_{i=1}^N m_{\ell_i}$,
- \mathcal{S}^2 de valeurs propres $\hbar^2 S(S+1)$,
- \mathcal{S}_z de valeurs propres $M_S = \sum_{i=1}^N m_{s_i}$,
- I de valeurs propres $\Pi = (-1)^{\sum_{i=1}^N \ell_i}$.

On dénote de telles états $|\gamma L S M_L \Pi\rangle$ où γ représente l'ensemble de tous les autres indices nécessaires à l'identification complète de l'état, tels que la charge du noyau, le nombre d'électrons, les indices des fonctions radiales, etc.

Les niveaux propres de l'énergie ne sont caractérisés que par les **bons nombres quantiques**² L et S .

Comme un déterminant de Slater est une combinaison linéaire de produits de spin-orbitales $\psi_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}_i)$, il est automatiquement fonction propre de \mathcal{L}_z et de \mathcal{S}_z mais pas nécessairement fonctions propres de \mathcal{L}^2 et de \mathcal{S}^2 . En toute généralité, les fonctions propres de \mathcal{L}^2 et \mathcal{S}^2 s'obtiennent par combinaison linéaire de déterminants de Slater.

La parité Π d'un déterminant de Slater (5.2.11)) est donnée par le produit de la parité de chaque spin-orbitale $\psi_{n\ell m_\ell m_s}(\mathbf{q}_i)$. Si $\Pi = +1$, la **fonction d'état est paire**, si $\Pi = -1$, la **fonction d'état est impaire**. La parité d'une fonction d'état ne dépend donc que de la configuration.

Dans la suite, on va considérer comme **configuration** la suite des nombres quantiques $n_1 \ell_1, n_2 \ell_2, \dots, n_N \ell_N$ identifiant les fonctions radiales dans (5.2.10)) qui sont occupées et le nombre d'électrons qui s'y trouvent.

Une sous-couche $n\ell$ est **pleine ou fermée**, si toutes les spin-orbitales possibles, de m_{ℓ_i} et m_{s_i} différents, sont occupées, c'est-à-dire si elle contient $2(2\ell+1)$ électrons, dégénérescence de $n\ell$ multiplié par dégénérescence 2 des états de spin $\frac{1}{2}$. Ainsi, on a au maximum

- $2(2*0+1) = 2$ électrons dans l'état de type ns ,
- $2(2*1+1) = 6$ électrons dans l'état de type np ,
- $2(2*2+1) = 10$ électrons dans l'état de type nd
- $2(2*3+1) = 14$ électrons dans l'état de type nf .

²Un nombre quantique est qualifié de **bon** lorsque l'opérateur auquel il est associé commute avec l'Hamiltonien total.

Pour une sous-couche fermée, on a toujours

$$\sum_{m_\ell=-\ell}^{+\ell} m_\ell = 0, \quad \sum_{m_s=\pm\frac{1}{2}} m_s = 0, \quad (5.3.1)$$

et donc $L = 0$ et $S = 0$.

Les spin-orbitales caractérisées par la même valeur de n sont appelées **couches**. Une couche est **pleine ou fermée** si elle contient $2n^2$ électrons.

On désigne sous le nom de **couche K** les orbitales $n = 1$ (par exemple $1s^2$), **couche L** les orbitales $n = 2$ (par exemple $2s^2 2p^2$), **couche M** les orbitales $n = 3$, etc.

5.3.2 Règles de construction d'une configuration électronique

On construit la configuration en suivant les règles empiriques.

Règle de construction ou de remplissage

On répartit les N électrons de façon à ce que l'atome ait l'énergie la plus basse possible à l'état fondamental. On remplit donc les orbitales en respectant le principe de Pauli, en commençant par les énergies les plus basses, de proche en proche (voir règle suivante), jusqu'à épuisement des électrons. L'énergie de l'atome est la somme des énergies hydrogéoïdes des électrons individuels.

Règle de Klechkowski ou ordre de remplissage

Pour chaque orbitale $n\ell$ (voir la figure 5.3.1), à part quelques exceptions, $n\ell$ croît avec $n + \ell$, et pour $n + \ell$ donné $n\ell$ croît avec n .

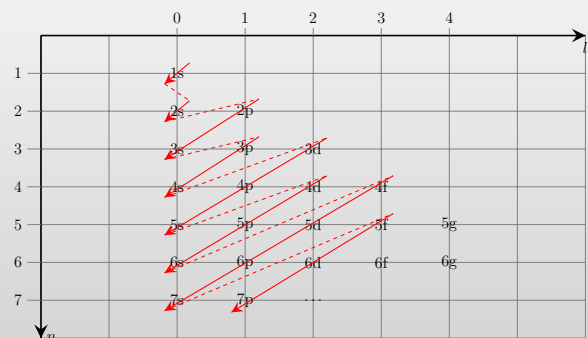


Figure 5.3.1 — Règle de Klechkowski.

Cette règle permet de retrouver la structure du tableau périodique des éléments (voir la [figure 1.2.2](#)). Comme on le sait, ce tableau classe les éléments en colonnes de propriétés chimiques similaires : gaz rares, alcalins, halogènes, alcalino-terreux, métaux de transitions, etc.. Ces propriétés sont associées à leurs configurations électroniques similaires dans l'état fondamental.

Règle de Hund

Lorsque les électrons peuvent occuper des orbitales de même énergie de différentes manières distinctes, l'état de plus basse énergie est celui où le plus grand nombre de spins sont parallèles ou ayant la plus grande valeur du spin total S .

La règle de Hund est indispensable lorsqu'on s'intéresse à une configuration électronique détaillée, comme celle où les orbitales sont représentées par des cases quantiques.

5.3.3 Configurations électroniques excitées

Les états de configuration différente de celle de l'état fondamental sont des états excités. Plusieurs cas sont à distinguer.

1. Le plus souvent les états excités auxquels on a affaire ont une configuration dans laquelle un seul électron de l'orbitale la plus externe se retrouve sur une autre orbitale. C'est une [configuration simplement excitée](#).
2. On rencontre aussi des [configurations doublement excitées](#) qui diffèrent de la configuration fondamentale par le changement d'orbitale de deux électrons.
3. Enfin on a aussi des [configurations d'excitation en couche interne](#) dans lesquelles une orbitale interne remplie dans l'état fondamental comporte un **trou**.

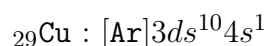
5.3.4 Exemples de configurations électroniques excitées

- La configuration électronique des éléments suivants suit la règle de Klechkowski.

Élément	Configuration	Élément	Configuration
${}_3\text{Li}$	$1s^2 2s^1$	${}_3\text{Li}^+$	$1s^2$
${}_6\text{C}$	$1s^2 2s^2 2p^2$	${}_6\text{C}^{2+}$	$1s^2 2s^2$
${}_7\text{N}$	$1s^2 2s^2 2p^3$	${}_{31}\text{Ga}$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^2 4p^1$

avec $[\text{Ar}] : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ qui est un gaz inerte atome dont toutes les couches sont pleines .

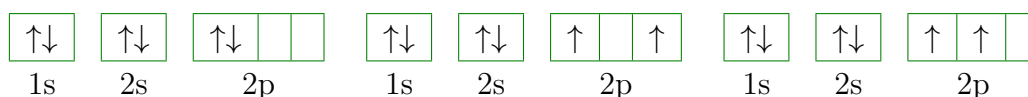
- ${}_{29}\text{Cu}$ est une exception à la règle de Klechkowski :



Si le cuivre suivait la règle de Klechkowski, sa configuration serait plutôt $[\text{Ar}]3d^9 4s^2$.

[Ces exceptions à la règle de Klechkowski viennent souvent d'une stabilité particulière des sous-couches remplies ou demi-remplies](#). La configuration de Cu avec la sous-couche $3d$ complète et la sous-couche $4s$ à demi remplie est plus basse en énergie que la configuration $[\text{Ar}]3d^9 4s^2$.

- Dans ce schéma des cases, la règle de Hund doit être prise en compte. Par exemple, la configuration du carbone ${}_6\text{C}$, $1s^2 2s^2 2p^2$, est compatible avec plusieurs occupations des trois orbitales $2p$. Considérons par exemple les trois états :



D'après la règle de Hund, les deux derniers ont une énergie plus basse. Ces deux états sont d'ailleurs indiscernables l'un de l'autre dans un atome isolé, car rien ne distingue un état avec p_x et p_z occupées d'un état avec p_x et p_y occupées, les trois orbitales p_x , p_y et p_z étant parfaitement équivalentes.

On peut aussi détailler la notation condensée : des états du ${}^6\text{C}$ de configuration globale $1s^2 2s^2 2p^2$ seront notés, par exemple : $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ou $1s^2 2s^2 2p_x^2$. La règle de Hund nous indique que le premier état est le plus stable.

- Dans le cas des éléments lourds, d'après la règle de Klechkowski, les sous-couches $4s$ ou $5s$ sont remplies avant les sous-couches $3d$ ou $4d$ respectivement, mais on place quand même leurs symboles après. Ainsi, par exemple, le zirconium ${}_{40}\text{Zr}$ a pour configuration électronique : $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$; on a placé $3d^{10}$ avant $4s^2$ et $4d^2$ avant $5s^2$.

Le zinc ${}_{40}\text{Zn}$, $[\text{Ar}]4s^2$, n'a qu'un seul ion, Zn^{2+} , obtenu par perte des deux électrons $4s$. En conséquence, il n'aura par exemple qu'un seul chlorure ZnCl_2 , alors que le Fe en aura deux. En effet, puisque ${}_{26}\text{Fe} : [\text{Ar}]3d^6 4s^2$, on a l'ion ferreux Fe^{2+} obtenu par perte des deux électrons $4s$ et l'ion ferrique Fe^{3+} obtenu par perte des électrons $4s$ et d'un électron $3d$. C'est pourquoi il existe deux chlorure, FeCl_2 et FeCl_3 .

- Un état du lithium excité est $1s^2 2p^1$. Un état facilement excité du carbone est $1s^2 2s^1 2p^3$.

Exercice 5.3.1 : Quels ions peut-on prévoir pour le cobalt ${}_{27}\text{Co}$, et le nickel ${}_{28}\text{Ni}$ au vu de leur configuration électronique à l'état fondamental (ils respectent la règle de Klechkowski) ?

5.4 Termes spectraux

Lorsqu'on tient compte de la répulsion Coulombienne entre les électrons, les moments angulaires orbitaux ℓ_i des divers électrons individuels ne sont pas des constantes du mouvement comme dans les hydrogénoïdes : on ne peut pas dire qu'il y a un électron s , un électron p , etc. Tous les moments orbitaux interagissent entre eux et aussi avec les moments de spin de tous les électrons. On dit que les ℓ_i ne sont plus des bons nombres quantiques.

Pour un atome à N électrons, la façon la plus simple de déterminer L est de calculer d'abord les valeurs du nombre quantique M_L . L est alors la valeur maximum possible de M_L , i.e., $L = M_{L_{\max}}$. On procède de façon analogue pour calculer $S = M_{S_{\max}}$.

5.4.1 Terminologie

En absence de champ extérieur, l'énergie d'un état ne dépend pas de son orientation. Les états qui diffèrent uniquement par M_L ou par M_S sont dégénérés.

Un niveau d'énergie correspond à une configuration avec un **terme** défini que l'on note $^{2S+1}L^\Pi$ où L est symbolisé par une lettre majuscule,

"S" pour $L = 0$, "P" pour $L = 1$, "D" pour $L = 2$, ...

L'ensemble des états correspondants porte le nom de **terme spectral**. $2S + 1$ représente la **multiplicité** du niveau d'énergie et Π précise sa parité.

Lorsque la parité est paire, elle est dénotée **e** (even) ou omise. Si la parité est impaire, elle est dénotée **o** (odd). Par exemple, $^1S^e$, $^2P^o$, $^3P^e$ ou 3P .

- A un **état** correspond une seule fonction d'état.
- A l'intérieur d'une même configuration et d'un même terme, il y a $(2S + 1)(2L + 1)$ états dégénérés.
- Un état est défini en spécifiant sa configuration, son terme et sa valeur de (M_L, M_S) .

Par exemple, pour un état 2P , $L = 1$ et on a $M_L = +1, 0, -1$. Pour chaque valeur de M_L , on a deux valeurs de M_S , $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$, soit 6 couples (M_L, M_S) possibles et donc 6 micro-états différents.

On note que bien que l'Hamiltonien soit indépendant du spin, celui-ci intervient dans l'énergie à cause du principe de Pauli qui influence fortement la distribution spatiale des électrons.

Le but de cette section est de déterminer quels termes spectraux donne naissance à une configuration donnée, et prédire quel est celui qui a l'énergie la plus basse. La réponse n'est pas très simple et sort du niveau de ce cours.

On se bornera à quelques situations faisant intervenir au plus deux électrons effectifs. Dans ce cas on obtiendra les valeurs *à priori* possibles de L et S à partir des nombres quantiques de chaque électron suivant

- la composition des moments angulaires orbitaux $\vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2$ de valeurs propres telles que

$$|\ell_1 - \ell_2| \leq L \leq \ell_1 + \ell_2 \text{ et } -L \leq M_L \leq +L, \quad (5.4.1)$$

- et la composition des moments angulaires de spins $\vec{s}_1 + \vec{s}_2$ de valeurs propres telles que, puisque $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$,

$$S = 1 \text{ et } M_S = +1, 0, -1, \quad \text{état triplet} \quad (5.4.2a)$$

$$S = 0 \text{ et } M_S = 0, \quad \text{état singulet} \quad (5.4.2b)$$

Cette situation n'est pas si restrictive qu'elle paraît à cause des règles suivantes, qu'on admettra, qui résultent du principe d'exclusion de Pauli.

5.4.2 Règle des sous-couches complètes

Les sous-couches complètes, ns^2 , np^6 , nd^{10} , \dots , s'agencent de telle sorte qu'elles ne contribuent pas au moment angulaire de l'ensemble de l'atome, que ce soit pour la partie orbitale ($L = 0$) ou la partie de spin ($S = 0$), en vertu de l'Eq.(5.3.1). **Tous les atomes à sous-couches pleines sont dans l'état 1S . On peut donc les ignorer.**

Par exemple, à l'état fondamental, dans l'atome d'Hélium de configuration $1s^2$ et dans l'atome de Béryllium de configuration $1s^2 2s^2$ on a $\ell_1 = \ell_2 = 0$. Le terme spectral est 1S .

5.4.3 Deux électrons sur des sous-couches différentes

Dans les états du Béryllium, simplement excités, de configuration $1s^2 2s^1 np^1$ les deux électrons ($\ell_1 = 0, \ell_2 = 1$) peuvent se combiner sans contrainte de spin, toutes les valeurs possibles m_{ℓ_i} , avec les valeurs de m_{s_i} . Comme $L = 1$ et $S = 0, 1$, on a les termes spectraux singulet 1P ($S = 0$) et triplet 3P ($S = 1$).

5.4.4 Deux électrons sur la même sous-couche

On considère la configuration doublement excitée $1s^2 2p^2$ ($\ell_1 = \ell_2 = 1$). En vertu de l'Eq.(5.4.1)), cette configuration va donner lieu à des niveaux $L = 0$ noté S, $L = 1$ noté P, et $L = 2$ noté D. Comme on peut aussi avoir $S = 0$ et $S = 1$ on s'attend donc à observer les termes spectraux singulets et triplets suivants

$$^1S, ^1P, ^1D \text{ et } ^3S, ^3P, ^3D.$$

Cependant, le principe d'exclusion de Pauli interdit certains termes. Recensons les différents sous états $|M_L, M_S\rangle$ possibles résultant des états antisymétriques par échange des deux électrons :

$$|M_L = m_{\ell_1} + m_{\ell_2}, M_S = m_{s_1} + m_{s_2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|m_{\ell_1}, m_{s_1}\rangle_1 |m_{\ell_2}, m_{s_2}\rangle_2 - |m_{\ell_2}, m_{s_2}\rangle_1 |m_{\ell_1}, m_{s_1}\rangle_2) \quad (5.4.3)$$

Dans le [tableau 5.4.1](#), on dénombre 15 configurations possibles.

- La valeur maximale de M_L est +2. Donc la valeur maximale de L est +2, d'où la présence du terme spectral D, qui comprend obligatoirement 5 valeurs possibles de M_L : +2, +1, 0, -1, -2. Les configurations 1 et 3 appartiennent à cet état, tous deux avec $M_S = 0$, et on ne rencontre ces valeurs +2 et -2 de M_L dans aucune autre configuration, d'où un seul état D, associé à seul état de spin singulet. Cet état 1D doit être complété avec 3 configurations $M_L = +1, 0, -1$ et $M_S = 0$. On choisit *arbitrairement* les configurations 6, 2 et 12.
- Parmi les configurations restantes, la valeur maximale de M_L est 1 que l'on associe à $L = 1$, qui correspond au terme spectral P. Cet valeur de $M_L = 1$ apparaît avec $M_S = +1, 0, -1$ aux lignes 4, 8 et 10. Ce qui suggère la présence du triplet 3P . Il peut être complété par les lignes 5, 7 et 11 ($M_L = 0$ et $M_S = +1, 0, -1$) et les lignes 13, 14 et 15 ($M_L = -1$ et $M_S = +1, 0, -1$).

Conf.	$m_{\ell_i} = +1$	$m_{\ell_i} = 0$	$m_{\ell_i} = -1$	M_L	M_S
1	$\uparrow\downarrow$			+2	0
2		$\uparrow\downarrow$		0	0
3			$\uparrow\downarrow$	-2	0
4	\uparrow	\uparrow		+1	+1
5	\uparrow		\uparrow	0	+1
6	\uparrow	\downarrow		+1	0
7	\uparrow		\downarrow	0	0
8	\downarrow	\uparrow		+1	0
9	\downarrow		\uparrow	0	0
10	\downarrow	\downarrow		+1	-1
11	\downarrow		\downarrow	0	-1
12		\uparrow	\downarrow	-1	0
13		\uparrow	\uparrow	-1	+1
14		\downarrow	\uparrow	-1	0
15		\downarrow	\downarrow	-1	-1

Tableau 5.4.1 — Recensement des configurations possibles de $\text{Be}^{2+}(1s^2 2p^2)$.

- Il reste la seule configuration 7 ($M_L = 0$ et $M_S = 0$) correspondant à l'état singulet ^1S .

Finalement, la configurations np^2 se décompose en termes spectraux ^1D , ^3P et ^1S . Les trois autres, ^3D , ^1P et ^3S étant interdites.

5.4.5 Règle des sous-couches presque complètes

Les états de moment angulaire d'une sous-couche presque complète où il manque 1 ou 2 électrons sont identiques à ceux de la même sous-couches comportant 1 ou 2 électrons, puisqu'il suffit de raisonner sur les trous.

1. La configuration fondamentale des gaz rares donne lieu au terme spectral ^1S , le même que celle des alcalino-terreux.
2. La configuration fondamentale des alcalins, configuration cœur à sous-couches complètes + ns^1 , donne lieu au terme spectral ^2S . Les configurations simplement excitées des alcalins, qui sont du type cœur à sous-couches complètes+orbitale excitée $n\ell^1$ donnent lieu à des termes spectraux 2L où $L = \ell$.

Par exemple, la configuration fondamentale de l'Oxygène est $1s^2 2s^2 2p^4$ comprend un cœur à sous couches complètes et une orbitale avec deux trous $2p$: donne lieu aux mêmes termes spectraux que $\text{Be}^{2+}(1s^2 2p^2)$ du tableau 5.4.1 ou $\text{C}(1s^2 2s^2 2p^2)$, c'est-à-dire ^1D , ^3P et ^1S .

5.4.6 Termes spectroscopiques issus d'une configuration nl^2

Pour déterminer les termes spectroscopiques issus d'une configuration nl^2 donnée, on procède en suivant les étapes suivantes :

1. On considère dans un premier temps que les électrons sont indépendants, sans respecter la règle de Pauli) et on recense tous les termes spectroscopiques possibles ;
2. Ensuite, pour respecter la règle de Pauli, on exclut tous les termes qui ne sont pas antisymétriques par échanges de deux électrons. Concrètement, il s'agira de garder tous les termes pour lesquels,
 - L pair (symétrique) et $S = 0$ (antisymétrique)
 - L impair (antisymétrique) et $S = 1$ (symétrique)

Reprenons l'exemple de la configuration précédente, $1s^2 2p^2$. Nous avons les termes spectroscopiques possibles suivants

$$^1S, ^1P, ^1D \text{ et } ^3S, ^3P, ^3D.$$

Nous avons donc six termes. Analysons les termes à garder ou non.

Terme	L	Parité	Symétrie	S	Symétrie	A Garder ?
1S	0	pair	symétrique	0	antisymétrique	Oui
1P	1	impair	antisymétrique	0	antisymétrique	Non
1D	2	pair	symétrique	0	antisymétrique	Oui
3S	0	pair	symétrique	1	symétrique	Non
3P	1	impair	antisymétrique	1	symétrique	Oui
3D	2	pair	symétrique	1	symétrique	Non

On se retrouve donc avec les termes : 1S , 1D et 3P .

5.4.7 Nombre de termes spectroscopiques

Le nombre de termes spectroscopiques ^{2S+1}L issus d'une configuration électronique $\dots (nl)^x$ est donné par,

- le nombre de couples $(M_L, M_S) = (0, 0)$ si le nombre x d'électrons est pair ;
- le nombre de couples $(M_L, M_S) = (0, \frac{1}{2})$ si le nombre x d'électrons est impair.

Reprenons encore l'exemple de la configuration électronique précédente $1s^2 2p^2$. Nous pouvons constater que le nombre $x = 2$ est pair et donc, le nombre de termes ^{2S+1}L qui seront issus de cette configuration sera donné par le nombre de couples $(M_L, M_S) = (0, 0)$.



Ce qui fait 3 couples $(M_L, M_S) = (0, 0)$ et trois termes spectroscopiques ^{2S+1}L . Bien sûr nous savions déjà qu'il existe trois termes (1S , 1D et 3P) à travers les exemples précédents. Nous avons montré dans cette section comment trouver le nombre de ces termes avant même de trouver les termes en question.

5.4.8 Règle de Hund et niveau d'énergie

Nous n'avons encore rien dit à propos de l'énergie des niveaux associés aux différents termes spectraux. A la sous-section 5.3.2, nous avons vu une expression de la règle de Hund appliquée aux configurations électroniques détaillées et qui concernait le spin. Nous pouvons aborder maintenant l'énoncé précis de cette règle.

Règle du Hund Précise


Le terme d'énergie minimal a la valeur de S la plus grande. Il a la valeur de L la plus grande compatible avec cette valeur de S .


La règle de Hund ainsi énoncé permet de classer les termes spectroscopiques suivant un ordre d'énergie. Ainsi, pour notre exemple ($1s^2 2p^2$), les trois termes issus de la configuration électronique peuvent être classés par ordre d'énergie croissante de la façon suivante :

$$^3P < ^1D < ^1S. \quad (5.4.4)$$

Le terme qui a la plus basse énergie a la valeur de S la plus grande, d'où 3P (avec $S = 1$). Les deux termes restants ayant la même valeur de $S = 0$, le plus stable des deux sera celui qui a la valeur de L la plus grande : 1D . On obtient ainsi la classification (5.4.4).

5.4.9 Terme spectroscopique fondamental

Lorsqu'on s'intéresse uniquement à l'état fondamental, ce qui arrive le plus souvent dans la réalité, il existe une procédure plus simple qui permet de déterminer le terme spectroscopique associé. En effet, cette procédure se base sur la règle de Hund et l'utilisation des diagrammes . Pour déterminer le terme spectroscopique associé à l'état fondamental, il suffit de remplir le diagramme précédent de sorte qu'on ait la valeur de M_S la plus grande possible (M_S^{max}) et la valeur de M_L la plus grande possible (M_L^{max}). Ensuite, faire $L = M_L^{max}$ et $S = M_S^{max}$ pour avoir le terme spectroscopique en question.

Pour notre fameux exemple, $1s^2 2p^2$, le diagramme qui permet d'avoir M_S^{max} et M_L^{max} sera sous la forme : . On en déduit que $L = 1$ et $S = 1$, d'où le terme fondamental : 3P .

Exercice 5.4.1: Modèle de Slater et termes spectraux

1. Calculer l'énergie de l'état fondamental de $_{11}\text{Na}$ et de $_{11}\text{Na}^+$ par le modèle de Slater et en déduire son énergie de première ionisation.

Expérimentalement, l'énergie de première ionisation est 5.14eV.

2. Dans l'approximation du couplage LS, Trouver, les divers niveaux (termes) en lesquels se divise la configuration excitée $1s^2 2s^1 2p^1$ du Be. Donner aussi leurs degrés de dégénérescence.

Solution à la page 87

5.5 Héliumoides

5.5.1 Analyse des états propres

L'état quantique total $|\Psi(1,2)\rangle$ de l'atome est le produit tensoriel

$$|\Psi(1,2)\rangle = |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle |\chi(1,2)\rangle, \quad (5.5.1)$$

où

- l'état orbitale $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle$ va être construit à partir des états de base $|\psi_n(\mathbf{r}_1)\rangle |\psi_{n'}(\mathbf{r}_2)\rangle$,
- l'état de spin $|\chi(1,2)\rangle$ va être construit à partir des états de base $|s = \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}\rangle \equiv |\chi_{\pm}\rangle$.

Lorsqu'on examine la table suivante, on note que lorsque $M_S = 0$ la symétrie par permutation de l'état de spin total n'est pas déterminée :

m_{s_1}	m_{s_2}	M_S	États de spin	Permutation
\uparrow	\uparrow	+1	$ \chi_+\rangle_1 \chi_+\rangle_2$	symétrique
\uparrow	\downarrow	0	$ \chi_+\rangle_1 \chi_-\rangle_2$	indéterminée
\downarrow	\uparrow	0	$ \chi_-\rangle_1 \chi_+\rangle_2$	indéterminée
\downarrow	\downarrow	-1	$ \chi_-\rangle_1 \chi_-\rangle_2$	symétrique

Or, comme on ne peut avoir que des états symétriques ou antisymétriques, il faut remplacer les deux états $|\chi_+\rangle_1 |\chi_-\rangle_2$ et $|\chi_-\rangle_1 |\chi_+\rangle_2$ correspondants à $M_S = 0$ par deux combinaisons linéaires de ces fonctions présentant ces propriétés de symétrie : leur somme ou **produit symétrisé** et leur différence ou **produit antisymétrisé**. Le spin sera toujours zéro puisqu'on fait la combinaison de deux états ayant toutes deux un spin nul.

En vertu du principe d'exclusion de Pauli, l'état quantique total (5.5.1) doit être antisymétrique par échange des 2 électrons. Comme il est de la forme

$$|\Psi(1,2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} |\psi_1(\mathbf{q}_1)\rangle & |\psi_2(\mathbf{q}_1)\rangle \\ |\psi_1(\mathbf{q}_2)\rangle & |\psi_2(\mathbf{q}_2)\rangle \end{vmatrix}, \quad (5.5.2)$$

il est alors obligatoirement

- soit le produit d'un $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle$ symétrique ou **para** et d'un $|\chi(1, 2)\rangle$ antisymétrique,

$$|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_n(\mathbf{r}_1)\rangle |\psi_{n'}(\mathbf{r}_2)\rangle + |\psi_n(\mathbf{r}_2)\rangle |\psi_{n'}(\mathbf{r}_1)\rangle), \quad (5.5.3a)$$

$$|\chi(1, 2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_+\rangle_1 |\chi_-\rangle_2 - |\chi_+\rangle_2 |\chi_-\rangle_1), \quad (5.5.3b)$$

Pour l'état de spin antisymétrique (5.5.3b), on a obligatoirement $m_s = -m'_s$, de telle sorte qu'un seul état ou état **singulet** correspond à cette situation, associé au spin total $S = 0$ et la valeur propre $M_S = 0$,

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_+\rangle_1 |\chi_-\rangle_2 - |\chi_+\rangle_2 |\chi_-\rangle_1) = |S = 0, M_S = 0\rangle; \quad (5.5.4)$$

- soit le produit d'un $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle$ antisymétrique ou **ortho** et d'un $|\chi(1, 2)\rangle$ symétrique,

$$|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_n(\mathbf{r}_1)\rangle |\psi_{n'}(\mathbf{r}_2)\rangle - |\psi_n(\mathbf{r}_2)\rangle |\psi_{n'}(\mathbf{r}_1)\rangle), \quad (5.5.5a)$$

$$|\chi(1, 2)\rangle = \begin{cases} |\chi_+\rangle_1 |\chi_+\rangle_2, \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_+\rangle_1 |\chi_-\rangle_2 + |\chi_+\rangle_2 |\chi_-\rangle_1), \\ |\chi_-\rangle_1 |\chi_-\rangle_2. \end{cases} \quad (5.5.5b)$$

Pour l'état de spin symétrique (5.5.5b), on trouve un **triplet** associé à $S = 1$ et aux valeurs $M_S = \pm 1$ (si $m_s = m'_s$) et $M_S = 0$ (si $m_s = -m'_s$),

$$|\chi_+\rangle_1 |\chi_+\rangle_2 = |S = 1, M_S = +1\rangle, \quad (5.5.6a)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\chi_+\rangle_1 |\chi_-\rangle_2 + |\chi_+\rangle_2 |\chi_-\rangle_1) = |S = 1, M_S = 0\rangle, \quad (5.5.6b)$$

$$|\chi_-\rangle_1 |\chi_-\rangle_2 = |S = 1, M_S = -1\rangle. \quad (5.5.6c)$$

Remarque 5.5.1 – Trou de Fermi

Pour un état triplet, la probabilité élémentaire de trouver les deux fermions l'un près de r_1 , l'autre près de r_2 est

$$\mathcal{P}_{S=1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} ||\psi_n(\mathbf{r}_1)\rangle |\psi_{n'}(\mathbf{r}_2)\rangle - |\psi_n(\mathbf{r}_2)\rangle |\psi_{n'}(\mathbf{r}_1)\rangle|^2. \quad (5.5.7)$$

Cette probabilité est nulle de trouver les deux électrons au même point,

$$\mathcal{P}_{S=1}(\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2) = 0. \quad (5.5.8)$$

C'est ce que l'on appelle le **trou de Fermi** : il y a une probabilité nulle de trouver deux électrons au même point avec la même projection de spin ; la présence d'un électron (ou d'un fermion) de spin donné en un point interdit l'accès de ce point à un autre électron de même spin. Ce trou de densité n'existe pas pour l'état singulet.

Ainsi, deux électrons de même spin se repoussent davantage que deux électrons de spin contraire. Il est remarquable que cet antagonisme soit indépendant de l'existence ou non d'une interaction ordinaire : il s'exerce en toute circonstance.

$n = 2$		↑	↓	↑	↓
$n = 1$	↑↓	↑	↓	↑	↓
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)

Figure 5.5.1 — Configurations d'un système à 2 électrons et à 2 orbitales. Au moins une valeur de n égale à 1, car les états doublement excités de l'hélium ont une énergie au-dessus de l'énergie de He^+ .

Finalement,

1. A l'état fondamental, pour lequel $n = n' = 1$, correspondant à la configuration (1) de la figure 5.5.1, on a obligatoirement $S = 0$ et $m_s = -m'_s$. Son état quantique total peut s'écrire

$$|\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle |\psi_1(\mathbf{r}_2)\rangle |S = 0, M_S = 0\rangle. \quad (5.5.9)$$

C'est un état singulet.

2. A l'état excité, correspondant à $n = 1, n' = 2$,
 - (a) On peut avoir un état orbitale symétrique, combinaison linéaire symétrique des configurations (3) et (4) de la figure 5.5.1, et un état de spin antisymétrique,

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle |\psi_2(\mathbf{r}_2)\rangle + |\psi_1(\mathbf{r}_2)\rangle |\psi_2(\mathbf{r}_1)\rangle) |S = 0, M_S = 0\rangle. \quad (5.5.10)$$

C'est également un état singulet.

- (b) On peut aussi avoir un état orbitale antisymétrique et trois états de spin symétriques,

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle |\psi_2(\mathbf{r}_2)\rangle - |\psi_1(\mathbf{r}_2)\rangle |\psi_2(\mathbf{r}_1)\rangle) |S = 1, M_S = +1\rangle, \quad (5.5.11a)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle |\psi_2(\mathbf{r}_2)\rangle - |\psi_1(\mathbf{r}_2)\rangle |\psi_2(\mathbf{r}_1)\rangle) |S = 1, M_S = 0\rangle, \quad (5.5.11b)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle |\psi_2(\mathbf{r}_2)\rangle - |\psi_1(\mathbf{r}_2)\rangle |\psi_2(\mathbf{r}_1)\rangle) |S = 1, M_S = -1\rangle, \quad (5.5.11c)$$

correspondant respectivement aux configurations (2), la combinaison linéaire antisymétrique des configurations (3) et (4), et la configuration (5) de la figure 5.5.1. C'est un état triplet.

Il est à noter que les états correspondants aux configurations (3) et (4), pris individuellement, sont états propres de S_z avec la valeur propre $M_S = 0$, mais ne sont pas états propres de S^2 . Seules leurs combinaisons linéaires sont à la fois états propres de S_z et S^2 .

Exercice 5.5.1: Écrire les déterminants de Slater possibles du Lithium dans sa configuration fondamentale.

5.5.2 Analyse de l'énergie

En vertu de la règle de Hund, un état triplet ($S = 1$) à une énergie inférieure à celle d'un état singulet ($S = 0$) de même configuration.

On considère en première approximation que les $|\psi_n\rangle$ et $|\psi_{n'}\rangle$ à partir desquels on construit un état $|\Psi\rangle$ du type (5.5.1)) sont égales aux états propres des hydrogénoïdes $Z = 2$, associées aux énergies propres $\varepsilon_n = -\frac{13.6 \times 4}{n^2} \text{eV}$. Ainsi, en vertu de l'Eq.(4.1.1)), on a

$$H_{\text{el.st.}} = \left(\frac{\mathbf{P}_1^2}{2m} - \frac{2e^2}{\mathbf{r}_1} \right) + \left(\frac{\mathbf{P}_2^2}{2m} - \frac{2e^2}{\mathbf{r}_2} \right) + \frac{e^2}{\mathbf{r}_{12}} \quad (5.5.12)$$

et

$$H_{\text{el.st.}} |\Psi\rangle = (\varepsilon_n + \varepsilon_{n'}) |\Psi\rangle + \frac{e^2}{\mathbf{r}_{12}} |\Psi\rangle \quad (5.5.13)$$

où $|\Psi\rangle$ est construit à partir des ψ_n et $\psi_{n'}$ et des états de base de spin.

Calculons alors pour la configuration $ns^1 n's^1$ les éléments de matrice de $\langle \Psi | H_{\text{el.st.}} | \Psi \rangle$. Noter que les éléments de matrice entre états de spin différents seront nuls par suite de l'orthogonalité des états de spin, et aussi à cause du fait qu'ils sont associés à des états orbitaux de symétrie différente par échange des électrons alors que $H_{\text{el.st.}}$ l'est. On a donc

$$\begin{aligned} \langle \Psi | H_{\text{el.st.}} | \Psi \rangle &= \varepsilon_n + \varepsilon_{n'} \\ &+ \frac{1}{2} \langle \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_{n'}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_n(\mathbf{r}_2) \psi_{n'}(\mathbf{r}_1) | \frac{e^2}{\mathbf{r}_{12}} | \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_{n'}(\mathbf{r}_2) \pm \psi_n(\mathbf{r}_2) \psi_{n'}(\mathbf{r}_1) \rangle \end{aligned} \quad (5.5.14)$$

où le signe $+$ est associé aux états **singulet** $S = 0$ et le signe -1 aux états **triplet** $S = 1$. Ainsi, les énergies moyennes des états singulets $|\Psi_s\rangle$ et triplets $|\Psi_t\rangle$ sont respectivement

$$E_s = \langle \Psi_s | H_{\text{el.st.}} | \Psi_s \rangle = \varepsilon_n + \varepsilon_{n'} + J + K, \quad (5.5.15a)$$

$$E_t = \langle \Psi_t | H_{\text{el.st.}} | \Psi_t \rangle = \varepsilon_n + \varepsilon_{n'} + J - K, \quad (5.5.15b)$$

avec l'**intégrale directe ou de Coulomb** J et l'**intégrale indirecte ou d'échange** K définis par

$$J := \langle \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_{n'}(\mathbf{r}_2) | \frac{e^2}{\mathbf{r}_{12}} | \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_{n'}(\mathbf{r}_2) \rangle, \quad (5.5.16a)$$

$$K := \langle \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_{n'}(\mathbf{r}_2) | \frac{e^2}{\mathbf{r}_{12}} | \psi_n(\mathbf{r}_2) \psi_{n'}(\mathbf{r}_1) \rangle. \quad (5.5.16b)$$

Le calcul de ces deux intégrales positives fait appel à une *technologie* qui sort du cadre de ce cours. Cependant, leur positivité est un facteur déstabilisant sur le plan énergétique. Toutes choses étant par ailleurs égales, les états triplets ont des énergies plus basses que les états singulets correspondants, puisque les spins de ces triplets se *repoussent* moins.

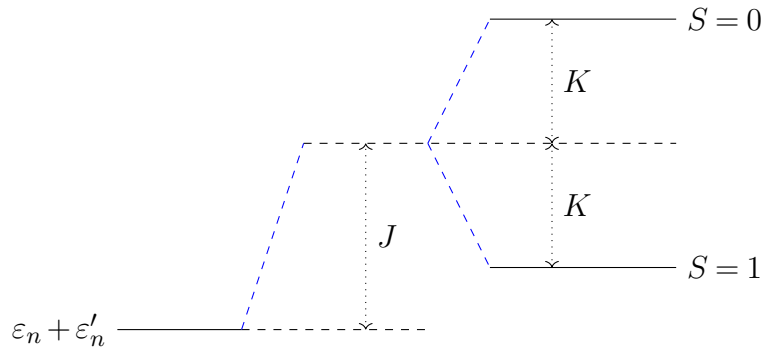


Figure 5.5.2 — Réorganisation des niveaux d'énergie dans un système à deux électrons sous l'effet de la répulsion coulombienne : levée de dégénérescence entre les niveaux $S = 0$ et $S = 1$.

La structure des niveaux d'énergie qui résulte de ces effets est schématisée sur la [figure 5.5.2](#). On voit ainsi que les états $S = 0$ et $S = 1$ associés à la même configuration ont des énergies qui diffèrent de $2K$, quantité appelée aussi [énergie d'échange](#). Il apparaît donc clairement que

$$E_t < E_s. \quad (5.5.17)$$

Le spin influence donc *indirectement* l'énergie de répulsion électronique, par l'intermédiaire du principe d'antisymétrisation, qui impose une expression différente de l'état orbitale, selon qu'il est associé à singulet ou à un triplet.

5.5.3 Cas de l'état fondamental de He

La configuration fondamentale est $1s^2$. On notera que le terme fondamental est 1S , car le terme $S = 1$ est interdit. On a alors $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = -54.4 \text{ eV}$ sur la base d'orbitales hydrogénoïdes $Z = 2$. On calcule alors $K = J = 17 \text{ eV}$. Il en résulte une nouvelle estimation de l'énergie de l'état fondamental de He qui est

$$E_{\text{th}}(1s^2) = -108.8 + 2 \times 17 = -74.8 \text{ eV}, \quad (5.5.18)$$

à comparer avec la valeur expérimentale

$$E_{\text{exp}}(1s^2) = -54.4 - 24.6 = -79 \text{ eV}. \quad (5.5.19)$$

La répulsion de Coulomb déstabilise considérablement le niveau fondamental.

Quant à l'énergie de simple ionisation elle vaut

$$E_{\text{th}}(\text{He}(1s^2) \rightarrow \text{He}^+) = -54.4 + 74.8 = 20.4 \text{ eV}, \quad (5.5.20)$$

à comparer à la valeur expérimentale

$$E_{\text{exp}}(\text{He}(1s^2) \rightarrow \text{He}^+) = 24.6 \text{ eV}. \quad (5.5.21)$$

5.5.4 Remarques finales

- Le fait que les états propres de l'énergie puissent se mettre sous la forme du produit d'un état orbitale par un état de spin résulte du fait que les interactions magnétiques impliquant les moments magnétiques liés aux moments angulaires de spin et aux moments angulaires orbitaux sont *négligeables*, c'est-à-dire en fait petites devant les quantités K et J . Si ce n'est pas le cas, alors les états propres sont toujours antisymétriques par échange des électrons, mais ils sont dans le cas général une combinaison compliquée de [spin-orbitales](#), mélange d'états de spin total différents : [S n'est plus un bon nombre quantique](#).

Une confirmation et un test expérimental de l'existence ou de la non-existence de ce mélange est fourni par l'observation des transitions radiatives et des probabilités de transition associées. Normalement les transitions ayant les probabilités les plus fortes sont les transitions dipolaires électriques. Comme leur nom l'indique, ces transitions s'expriment au moyen des éléments de matrice de l'opérateur [dipôle électrique](#). Celui-ci n'agit pas sur les états de spin, de telle sorte que les probabilités de transition entre états de nombre quantique de spin S différents sont en principe nulle ou très faibles. On constate effectivement que le spectre d'émission d'un élément comme l'hélium comprend 2 familles de

raies chacune connectant des états de même multiplicité de spin, soit *singulet* $S = 0$ soit *triplet* $S = 1$. Cependant, les interactions magnétiques (voir chapitre 6) font que les états propres du Hamiltonien total sont en réalité des mélanges plus ou moins forts d'états de spin différents. C'est pour cela que l'élément de matrice de l'opérateur dipôle électrique n'est pas toujours négligeable entre niveaux catalogués comme ayant des spins différents, mais qui en fait comprennent une composante minoritaire d'état d'une autre multiplicité. Cela explique en particulier l'existence de la transition radiative rouge dans le rubis. Sa probabilité est cependant faible, comme en témoigne la durée de vie exceptionnellement longue (plusieurs ms) pour une transition de cette longueur d'état.

- L'existence de deux niveaux $S = 1$ et $S = 0$ séparés de $2K$ peut être décrite par un Hamiltonien phénoménologique du type $H_{ech} = -2K\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$. Ce type d'Hamiltonien a été introduit par Heisenberg pour rendre compte du comportement magnétique des matériaux. Il est intéressant de noter que cette interaction *d'échange* avec $K > 0$ favorise un comportement du type ferromagnétique où tous les spins pointent dans la même direction. Une interaction du type *magnétique* entre moments magnétiques de spin tendrait au contraire à les aligner de manière antiparallèle.

Chapitre 6

Structure fine et interactions magnétiques

Sommaire

6.1	Interaction spin-orbite - Atomes à 1 électron actif	66
6.2	Interaction spin-orbite - Atomes à plusieurs électrons	69
6.3	Influence du noyau	72
6.4	Atome d'hydrogène dans un champ magnétique	74

Nous savons déjà que les valeurs propres de l'énergie de l'atome d'hydrogène sont caractérisées par le seul nombre quantique principal n des états propres. Cela donne lieu à une série de raies spectrales. Cependant, l'observation à haute résolution de chacune de ces raies montre qu'elles sont la superposition de plusieurs composantes. Cette **structure fine** est la preuve de l'existence de plusieurs sous-niveaux à l'intérieur de l'espace des états associés à une valeur de n . Ceci a pu être interprété par Paul Dirac dans le cadre d'une théorie quantique incorporant l'électrodynamique relativiste. Il a montré qu'en fait les états propres de l'énergie sont caractérisés par n et la valeur propre de l'opérateur \mathbf{J}^2 , où le moment angulaire total $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

Ainsi dans le cas de la transition $n = 3 \rightarrow n = 2$, les états $n = 2$ donnent lieu à 2 niveaux d'énergie correspondant aux 2 valeurs possibles $J = \frac{1}{2}$ et $J = \frac{3}{2}$, résultant de l'addition de moments angulaire orbital (pour lequel $L = 0, 1$) et de spin ($S = \frac{1}{2}$). Les états $n = 3$ donnent de même lieu à 3 niveaux associés aux valeurs $J = \frac{1}{2}$, $J = \frac{3}{2}$, $J = \frac{5}{2}$. Avec la règle de sélection $\Delta J = -1, 0, +1$ pour les transitions dipolaires électriques cela donne lieu à 5 transitions :

$$\begin{aligned} n = 3, J = \frac{1}{2} &\rightarrow n = 2, J = \frac{1}{2} \\ n = 3, J = \frac{1}{2} &\rightarrow n = 2, J = \frac{3}{2} \\ n = 3, J = \frac{3}{2} &\rightarrow n = 2, J = \frac{1}{2} \\ n = 3, J = \frac{3}{2} &\rightarrow n = 2, J = \frac{3}{2} \\ n = 3, J = \frac{5}{2} &\rightarrow n = 2, J = \frac{3}{2} \end{aligned}$$

Les longueurs d'onde associées se regroupent en deux paquets car l'écart entre les niveaux $n = 2, J = \frac{1}{2}$ et $n = 2, J = \frac{3}{2}$ est plus grand que les écarts entre les niveaux de la configuration $n = 3$.

Cette structure fine n'est pas propre à l'atome d'hydrogène, et de nombreuses raies atomiques sont composées de plusieurs raies rapprochées. Un exemple bien connu est celui du **doublet jaune** de l'atome de Na. Cette raie jaune, responsable de la couleur des lampes à vapeur de sodium, qui éclairent nos rues, est en fait composées de deux raies $\lambda = 589.0\text{nm}$ et $\lambda = 589.6\text{nm}$

dont on va montrer qu'elles sont associées aux transitions se produisant entre les niveaux associés respectivement à $J = \frac{3}{2}$ et $J = \frac{1}{2}$ issus de la configuration excitée $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1 {}^2P$ et le niveau $J = \frac{1}{2}$ de l'état fondamental $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 {}^2S$.

Dans le présent chapitre, on va se focaliser sur le terme du Hamiltonien qui domine le plus souvent les autres effets relativistes dans les atomes et qui est connu sous le nom d'interaction **spin-orbite**. Nous poursuivrons par la présentation de la théorie du déplacement des niveaux d'énergie sous l'effet de l'application d'un champ magnétique externe, à l'origine d'un grand nombre d'applications.

6.1 Interaction spin-orbite - Atomes à 1 électron actif

6.1.1 Hamiltonien - cadre électrodynamique

Considérons le cas d'un atome comportant un seul électron périphérique. En plus de sa charge, l'électron porte un moment magnétique lié à son spin

$$\mu = g_s \gamma_0 \mathbf{s}, \quad (6.1.1)$$

avec $\gamma_0 = \frac{q}{2m}$ le rapport gyromagnétique et $g_s = 2$ le facteur de Landé. Puisque pour l'électron q est négatif, μ et \mathbf{s} sont dirigés dans deux sens contraires.

Ce moment magnétique est sensible au champ magnétique vu par l'électron en orbite, créé par le mouvement relatif du **cœur** chargé, \mathbf{B}_{orb} . Cette interaction se décrit au moyen du Hamiltonien **spin-orbite**

$$H_{\text{SO}} = -\mu \cdot \mathbf{B}_{\text{orb}}, \quad (6.1.2)$$

On va montrer que ce \mathbf{B}_{orb} peut s'exprimer en fonction du moment angulaire de l'électron. Dans le cadre d'un modèle classique, on pourrait exprimer \mathbf{B}_{orb} en fonction des formules classiques donnant le champ créé par une charge e (le noyau) animée d'une vitesse relative $-\mathbf{v}$. En fait, on peut aussi remarquer plus généralement que ce champ magnétique dérive du champ électrique \mathbf{E} vu par l'électron auquel on applique une transformation de Lorentz ¹ :

$$\mathbf{B}_{\text{orb}} = -\frac{\mathbf{v}}{c^2} \times \frac{\mathbf{E}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (6.1.3)$$

Quant au champ \mathbf{E} , dans le cadre d'un modèle à électrons indépendants, il dérive d'un potentiel central $U(r)$,

$$\mathbf{E} = -\frac{dU}{dr} \mathbf{e}_r \quad (6.1.4)$$

En insérant (6.1.4) dans (6.1.3) et en remarquant que $\mathbf{r} = r \mathbf{e}_r$ et en faisant apparaître la masse m de l'électron, on trouve

$$\mathbf{B}_{\text{orb}} = -\mathbf{r} \times m \mathbf{v} \cdot \frac{\hbar}{mc^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr}, \quad (6.1.5)$$

soit, en introduisant ℓ le vecteur moment angulaire orbital en unité \hbar

$$\mathbf{B}_{\text{orb}} = -\frac{1}{r} \frac{\hbar}{mc^2} \frac{dU}{dr} \ell. \quad (6.1.6)$$

¹ $\mathbf{B}'_{\perp} = \gamma(\mathbf{B}_{\perp} - \frac{\mathbf{v}}{c^2} \times \mathbf{E}_{\perp})$ avec $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$

Finalement, en insérant cette expression dans (6.1.2) en tenant compte de (6.1.1), on obtient

$$H_{SO} = -\gamma \frac{\hbar}{mc^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \ell \cdot \mathbf{s} = A(r) \ell \cdot \mathbf{s}, \quad \gamma = g_s \gamma_0. \quad (6.1.7)$$

En réalité le raisonnement ci-dessus est incorrect en ce qu'il suppose que le mouvement de l'électron est galiléen. Le fait que ce ne soit pas le cas induit un mouvement de précession de \mathbf{s} qui s'ajoute à celui créé par le champ \mathbf{B}_{orb} , l'ensemble étant décrit par un Hamiltonien qui diffère de l'expression (6.1.7) par un facteur $\frac{1}{2}$. Cela implique que

$$A(r) = -\frac{\gamma}{2} \frac{\hbar}{mc^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr}. \quad (6.1.8)$$

6.1.2 Ordre de grandeur et lois d'échelle

La constante A est en fait un opérateur agissant sur la partie radiale de la fonction d'état. Les opérateurs ℓ et \mathbf{s} ayant des éléments de matrice de l'ordre de l'unité, la structure des niveaux d'énergie induite par H_{SO} va être donnée par l'ordre de grandeur des éléments de matrice de A . Dans le cadre d'un calcul de perturbation vis-à-vis du Hamiltonien électrostatique, on est amené à calculer les éléments de matrice

$$\langle n\ell | A(r) | n\ell \rangle = -\frac{\gamma}{2} \frac{\hbar}{mc^2} \langle n\ell | \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} | n\ell \rangle. \quad (6.1.9)$$

Dans le cadre d'un modèle hydrogénoïde, on a $U(r) = \frac{Zq}{4\pi\epsilon_0 r}$, et donc $\frac{dU}{dr} = -\frac{Zq}{4\pi\epsilon_0 r^2}$, de telle sorte que

$$\langle n\ell | A(r) | n\ell \rangle = -\frac{\gamma}{2} \frac{\hbar}{mc^2} \frac{Zq}{4\pi\epsilon_0} \langle n\ell | \frac{1}{r^3} | n\ell \rangle. \quad (6.1.10)$$

Or on montre que

$$\langle n\ell | \frac{1}{r^3} | n\ell \rangle = \frac{Z^3}{n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1) a_0^3}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}. \quad (6.1.11)$$

Finalement, en introduisant l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, $E_I = \frac{1}{2}\alpha^2 mc^2$, où la constante de structure fine

$$\alpha := \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.0359895}, \quad (6.1.12)$$

on peut ré-exprimer A sous une forme assez compacte,

$$\langle n\ell | A(r) | n\ell \rangle = -\frac{\gamma}{2} \alpha^2 E_I \frac{Z^4}{n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)}. \quad (6.1.13)$$

Remarque 6.1.1

- La formule (6.1.13) diverge pour $\ell = 0$. En fait dans le cas où $\ell = 0$, à cause du facteur $\ell \cdot \mathbf{s}$, les éléments de matrice de H_{SO} à l'intérieur du sous espace $n(\ell = 0)$ sont nuls, et la formule (6.1.13) est sans objet.

- La formule (6.1.13) montre une forte dépendance en n^{-3} et Z^4 . Ceci s'interprète par le fait que *lorsque n augmente, l'électron s'éloigne du noyau et sa vitesse décroît, donc le champ magnétique vu par le spin décroît fortement. Inversement, lorsque Z augmente les orbitales se tassent vers le noyau en même temps qu'augmente la vitesse de l'électron, d'où une augmentation du champ magnétique.* On remarque aussi que les orbitales de petit ℓ ont des valeurs de $A_{n\ell}$ plus grandes à cause de leur caractère plus pénétrant qui fait augmenter $\langle n\ell | \frac{1}{r^3} | n\ell \rangle$.
- Nous n'avons considéré ici que les éléments de matrice de $\frac{1}{r^3}$ entre états de même configuration. Cela sous-entend que pour trouver les niveaux d'énergie on traitera H_{SO} comme une perturbation par rapport à $H_{el.st}$. Cela sera justifié si les éléments de matrice de H_{SO} sont petits par rapport aux écarts de niveaux d'énergie entre termes spectraux déduits de $H_{el.st}$. A cause du facteur Z^4 ça n'est le cas que si le Z_{eff} des orbitales impliquées n'est pas trop grand. On reviendra sur ce point un peu plus tard.

Exemple de la transition H_α de l'hydrogène

Dans ce cas les niveaux impliqués sont $n = 2$ et $n = 3$. A cause du facteur en $\frac{1}{n^3}$, la contribution principale à la structure de la raie provient de la structure du niveau $n = 2$. On calcule alors

$$\langle 2p | A | 2p \rangle \sim 5 \times 10^{-5} \times 13.6 \frac{1}{2^3} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ eV} = 0.23 \text{ cm}^{-1}. \quad (6.1.14)$$

puisque $1 \text{ eV} = 8065 \text{ cm}^{-1}$. C'est bien l'ordre de grandeur observé expérimentalement. Noter que dans le cas de l'hydrogène atomique un calcul quantitatif doit prendre en compte d'autres effets relativistes.

Exemple de la transition 3p-3s du sodium

Dans ce cas la structure va résulter uniquement de $\langle 3p | A | 3p \rangle$. La différence de longueur d'onde entre 589.0 nm et 589.6 nm correspond à une différence de nombre d'onde de $10^7(589.0^{-1} - 589.6^{-1}) = 17 \text{ cm}^{-1}$. L'application de la formule (6.1.13) conduit à une valeur de 0.07 cm^{-1} , 250 fois plus petite ! Le désaccord s'explique par le fait que la charge du noyau n'est qu'incomplètement écrantée par le cœur, conduisant à une valeur de Z effective (fortement pondérée par les petites valeurs de r pour la quantité $\langle \frac{1}{r^3} \rangle$). Ce facteur 250 correspond à $Z = 250^{0.25} \sim 4$.

6.1.3 Niveaux propres

Le calcul de la structure des niveaux d'énergie se ramène à la détermination des vecteurs propres et valeurs propres de l'Hamiltonien H_{SO} . Nous effectuons un calcul de perturbation au premier ordre en diagonalisant cet opérateur au sein du sous espace des états propres associé à un niveau d'énergie du Hamiltonien électrostatique, c'est-à-dire un terme spectral caractérisé par les nombres quantiques (n, ℓ, s) .

En introduisant le moment angulaire total $\mathbf{j} = \ell + \mathbf{s}$, l'opérateur

$$\ell \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2} [j^2 - \ell^2 - s^2], \quad (6.1.15)$$

à les mêmes états propres que j^2 , avec les valeurs propres $\frac{1}{2}[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)]$. Alors les niveaux d'énergie, valeurs propres de $H_{\text{el.st}} + H_{\text{SO}}$, s'écrivent

$$E_{n\ell sj} = E_{n\ell s} + \frac{A_{n\ell}}{2}[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)]. \quad (6.1.16)$$

On remarque que chaque niveau associé à une valeur de j reste $2j+1$ fois dégénéré, correspondant au nombre de valeurs possibles de valeurs propres m_j de l'opérateur j_z suivant une direction quelconque, $-j \leq m_j \leq +j$. Les états sont étiquetés

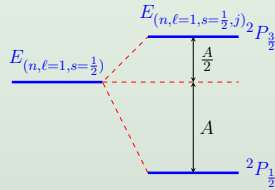
$$2s+1 L_j. \quad (6.1.17)$$

Exemple 6.1.1

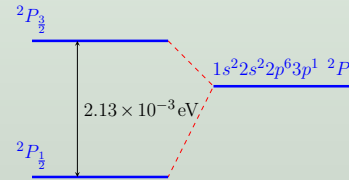
1. Pour $\ell = 0, s = \frac{1}{2}$, on retrouve le fait que $\langle ns | H_{\text{SO}} | ns \rangle = 0$, j ne peut prendre que la valeur $\frac{1}{2}$ et $E_{n,0,\frac{1}{2};\frac{1}{2}} = E_{n,0,\frac{1}{2}}$.

2. Pour $\ell = 1, s = \frac{1}{2}$, et j peut prendre les valeurs $\frac{3}{2}$ et $\frac{1}{2}$, donnant lieu aux niveaux d'énergie représentés ci-dessous :

$$\begin{aligned} E_{n,1,\frac{1}{2};\frac{3}{2}} &= E_{n,1,\frac{1}{2}} + \frac{A_{n\ell}}{2}, \text{ niveau noté } {}^2P_{\frac{3}{2}}; \\ E_{n,1,\frac{1}{2};\frac{1}{2}} &= E_{n,1,\frac{1}{2}} - A_{n\ell}, \text{ niveau noté } {}^2P_{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$



La figure ci-contre représente la levée de dégénérescence du premier niveau excité du sodium évoquée à l'introduction.



Exercice 6.1.1: termes spectraux permis Dans le cadre du couplage LS, déterminer les termes spectraux permis des configurations $2p3p$ et $2p^2$. On tiendra compte du principe d'exclusion de Pauli.

Solution à la page 88

6.2 Interaction spin-orbite - Atomes à plusieurs électrons

6.2.1 Hamiltonien

Dans le cas d'un atome comportant plusieurs électrons indépendants, le Hamiltonien spin-orbite est une somme de Hamiltoniens à un électron :

$$H_{\text{SO}} = \sum_{i=1}^N f(r_i) \ell_i \cdot \mathbf{s}_i. \quad (6.2.1)$$

Pour trouver les niveaux d'énergie associés à ce Hamiltonien, on va là encore procéder par approximations et effectuer un calcul de perturbation. Ce calcul ne s'effectuera pas de la même façon suivant la force de H_{SO} .

6.2.2 Niveaux propres - Approximation du couplage LS

Le cas le plus simple, et heureusement assez fréquent, correspond au cas où **les éléments de matrice de H_{SO} sont petits devant les écarts d'énergie induits par $H_{el.st}$** . C'est ce qu'on avait supposé à la section 6.1 : en effet, dans le cas des systèmes à un électron, des termes spectraux différents sont associés à des configurations différentes, dont l'écart d'énergie est en général assez grand devant les éléments de matrice de H_{SO} (sauf pour l'hydrogène!), pour lequel le problème se résout rigoureusement dans le cadre de l'équation de Dirac (équation d'onde relativiste)). Pour un atome à plusieurs électrons, c'est plus compliqué, car une configuration électronique donne lieu à plusieurs termes spectraux différents par la valeur de L et de S , d'énergies pouvant être assez proches. Dans le cas où H_{SO} est assez petit, les états propres du Hamiltonien vont rester approximativement états propres de L^2 et de S^2 . Alors on pourra traiter H_{SO} comme une perturbation et obtenir les niveaux d'énergie à partir des valeurs propres de H_{SO} restreint au sous espace propre de L^2 et de S^2 associé au terme spectral ^{2S+1}L . Cette approximation est connue sous le nom de **couplage L-S ou approximation de Russel-Saunders** et concerne les atomes qui ne sont pas très lourds.

Dans ces conditions on peut montrer que la restriction de H_{SO} à ce sous espace s'écrit sous une forme qui généralise l'Eq.(6.1.7),

$$H_{SO} = A(n, L, S) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (6.2.2)$$

et dont les niveaux d'énergie associés sont de même donnés par la formule (6.1.7)

$$E_{nLSJ} = E_{nLS} + \frac{A_{nLS}}{2} [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)], \quad (6.2.3)$$

où l'on a juste un peu modifié les notations pour symboliser le fait qu'on a affaire à plusieurs électrons simultanément, en particulier n désigne la configuration électronique du terme spectral considéré.

De la même façon que pour les atomes à un électron actif, les niveaux d'énergie seront associés aux différentes valeurs possibles du nombre quantique J associé à l'opérateur moment cinétique total $J = L + S$, avec la différence que $|L - S| \leq J \leq L + S$.

Exemple 6.2.1

Pour un terme 3P pour lequel $L = 1$ et $S = 1$, on aura 3 niveaux correspondant à $J = 2, 1, 0$, dont les écarts d'énergie déduits de l'Eq.(6.2.3) seront

$$E_{(1,1;J=2)} - E_{(1,1;J=1)} = 2A, \quad E_{(1,1;J=1)} - E_{(1,1;J=0)} = A. \quad (6.2.4)$$

6.2.3 Niveaux et états propres - Approximation du couplage jj

Pour les atomes de grands Z_{eff} , l'approximation de couplage LS n'est plus valable. Il faut alors prendre en compte les éléments de matrice de H_{SO} entre états de L et S différents à l'intérieur

d'une configuration donnée, les états propres du Hamiltonien devenant des mélanges d'états propres de L^2 et de S^2 . La structure des intervalles entre niveaux change alors complètement par rapport à l'Eq.(6.2.3), J restant cependant un **bon nombre quantique**.

Un cas limite, connu sous le nom de **cas de couplage jj** , correspond à la situation où **H_{SO} est plus grand que l'écart d'énergie entre termes spectraux déduits de $H_{el.st}$** . Dans ce cas les états associés à un niveau d'énergie vont être caractérisés par la valeur des nombres quantiques j_i associés aux opérateurs $\mathbf{j}_i = \ell_i + \mathbf{s}_i$, ainsi qu'au nombre quantique J .

Ainsi, puisque s_i ne peut prendre en projection que les valeurs $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$, le nombre quantique j_i correspondant, va prendre les deux valeurs positives,

$$j_i = \ell_i + \frac{1}{2}, \left| \ell_i - \frac{1}{2} \right|. \quad (6.2.5)$$

Ensuite, les j_i se couplent entre eux pour former le J résultant selon la somme vectorielle $\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i$. Les valeurs possibles du nombre quantique J associé au moment angulaire total sont donc telles

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2. \quad (6.2.6)$$

Les états monoélectroniques sont notés ℓ_j , par exemple : $s_{\frac{1}{2}}, p_{\frac{3}{2}}, \dots$. Chaque état a une dégénérescence $(2j+1)$. Un état à deux électrons est noté $(j_1, j_2)J$. Par exemple, pour deux électrons répartis un dans s et un dans p (configuration de couche externe sp), calculons les j possibles. Puisque $\ell_1 = 0$ et $\ell_2 = 1$,

$$j_1 = \frac{1}{2}, \quad j_2 = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}. \quad (6.2.7)$$

Les associations possibles des deux électrons sont $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$.

Les valeurs possibles de J sont

$$\text{pour } (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}), \quad 0 \leq J \leq 1, \quad \text{pour } (\frac{1}{2}, \frac{3}{2}), \quad 1 \leq J \leq 2. \quad (6.2.8)$$

Ainsi, les états jj possibles sont

$$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})0, 1 \quad (\frac{1}{2}, \frac{3}{2})1, 2. \quad (6.2.9)$$

Il y a quatre niveaux. Ce cas correspond à celui à représenté sur la [figure 6.2.1](#).

Dans les cas où plusieurs électrons sont dans la même sous-couche, le principe de Pauli intervient dans le calcul des valeurs de J . Le calcul des valeurs possibles de j n'est pas changé, car, comme il s'agit des électrons individuels, le principe d'exclusion n'intervient pas. Il n'intervient que dans le calcul de J pour exclure les cas où l'on fait la somme de j_i identiques.

On peut souvent corréler l'approximation jj à l'approximation LS . Sur la [figure 6.2.1](#) sont dessinés les niveaux (déterminés expérimentalement) des premiers états de la configuration excitée $ns^2np^1(n+1)s^1$ d'atomes de la colonne IVA : de **Si** à **Pb**, le numéro atomique Z croît. Les valeurs des niveaux sont données en nombres d'ondes (cm^{-1}) mesurés à partir du niveau fondamental $ns^2np^2 \ ^3P_0$.

On voit qu'alors que les niveaux du silicium sont bien décrits dans l'approximation LS , ceux du plomb sont bien décrits dans l'approximation jj . Le germanium et l'étain sont intermédiaires, l'étain étant mieux décrit dans le couplage jj .

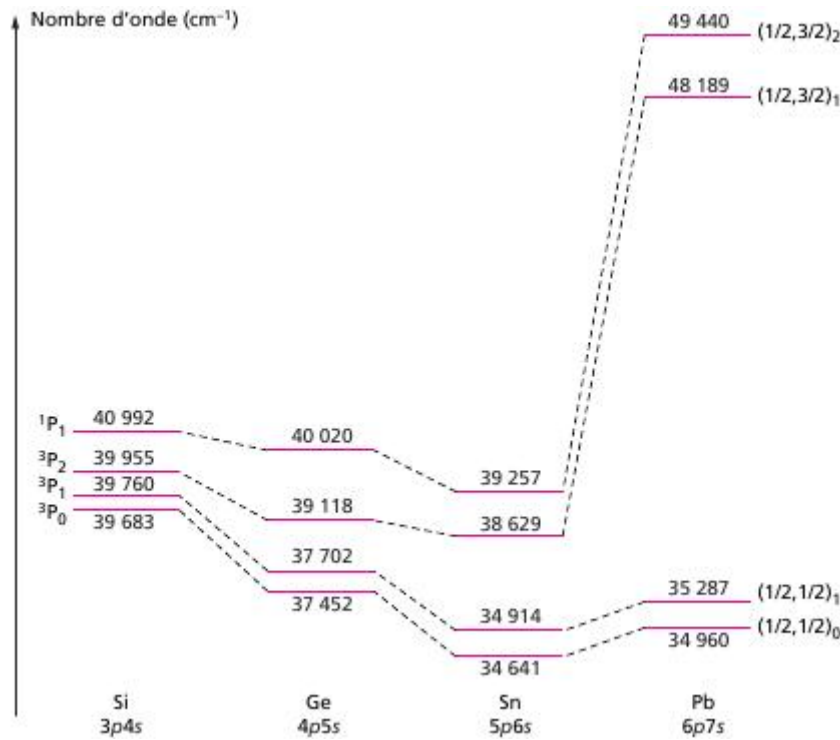


Figure 6.2.1 – Passage du couplage LS au couplage jj dans les atomes à la configuration excitée $ns^2np^1(n+1)s^1$ de la colonne IVA.

La possibilité même d'une telle corrélation entre couplage LS et couplage jj implique que, même dans le cas où l'approximation LS n'est pas valable, les désignations des termes LS peuvent encore être utiles qualitativement pour classer les niveaux.

Exercice 6.2.1: Structure fine et diagramme de ${}_2\text{He}^+$

Les niveaux d'énergie de la structure fine de l'ion Hélium ${}_2\text{He}^+$ sont données par

$$E_{nj} = -\frac{hcZ^2R_H}{n^2} \left[1 + \frac{\alpha^2 Z^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right] \quad (6.2.10)$$

, avec $\alpha^2 = 5.3 \times 10^{-5}$, $hc = 1973 \text{ eV}\text{\AA}$, $R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$.

1. Représenter sur un diagramme la décomposition des niveaux $n = 4$ de l'ion Hélium ${}_2\text{He}^+$ suivant les différentes valeurs de j . Préciser les symboles spectroscopiques de chaque niveau.
2. Calculer en eV les énergies des différents niveaux.

Solution à la page 88

6.3 Influence du noyau

Jusqu'à présent, on a supposé que le noyau atomique était une particule sans structure, ponctuelle et de masse quasi-infinie. Différents effets vont faire que les niveaux d'énergie de l'atome vont être sensibles non seulement à la charge Zq du noyau, mais aussi à sa nature.

6.3.1 Effet de masse

On l'a un peu évoqué au chapitre 3, où on a remarqué que dans le Hamiltonien décrivant le mouvement relatif de l'électron par rapport au proton, il faut prendre la masse réduite $\mu = \frac{mM}{m+M}$, et non pas simplement m , masse de l'électron, pour écrire l'énergie cinétique. En pratique M , masse du noyau est très grand devant m ($M_p = 1836m$), mais des mesures à haute précision peuvent mettre en évidence l'effet, surtout pour les atomes légers, dont les spectres d'absorption vont donc dépendre de l'isotope.

6.3.2 Effet de volume

Le noyau n'étant pas ponctuel, mais occupant un certain volume, les orbitales pénétrantes sont sensibles à ce volume fini qui fait que le potentiel électrique vu par l'électron n'est pas exactement en $\frac{1}{r}$ à (très) faible distance du noyau. Cet effet est notable pour les orbitales s dans les noyaux lourds, où ce volume est le plus grand et où les orbitales se tassent près du noyau très chargé.

6.3.3 Spin et moment magnétique du noyau

Souvent les noyaux portent un spin (par exemple spin $\frac{1}{2}$ pour le proton dans le cas de l'atome d'hydrogène, $\frac{7}{2}$ dans le cas de l'isotope 235 de l'uranium) auquel est associé un moment magnétique. Comme pour l'électron, ce moment magnétique est un opérateur qu'on exprime sous la forme

$$\mu_N = g_p \gamma_p \mathbf{I}, \quad (6.3.1)$$

où \mathbf{I} désigne l'opérateur moment angulaire de spin pour le noyau, et $\gamma_p = \frac{q}{2M_p}$ avec M_p masse du proton. Le facteur $g_p = 5.58550$ pour le proton. Ainsi les moments magnétiques nucléaires sont en gros mille fois plus petit que les moments magnétiques électroniques à cause de la masse de nucléons. Cependant l'interaction avec le champ magnétique \mathbf{B}_{at} créée par les électrons, tant à cause de leur mouvement orbital qu'à cause de leur moment magnétique de spin, est significative et donne lieu à une **structure hyperfine** des niveaux d'énergie.

Le Hamiltonien qui décrit cette interaction peut s'écrire sous la forme

$$H_{\text{HFM}} = \mu_N \cdot \mathbf{B}_{at}, \quad (6.3.2)$$

où \mathbf{B}_{at} est en fait un opérateur dont la restriction à un sous espace propre du Hamiltonien négligeant les interactions avec le noyau est du type $B_{\text{HFM}}(nJ)\mathbf{J}$. Alors

$$H_{\text{HFM}} = -g_p \gamma_p B_{\text{HFM}}(nJ) \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} = A_{\text{HFM}} \mathbf{I} \cdot \mathbf{J}, \quad (6.3.3)$$

la *constante* A_{HFM} dépendant donc en fait de l'état électronique de l'atome. Ce Hamiltonien est formellement identique au Hamiltonien spin orbite (6.2.2) et conduit de la même façon à des niveaux d'énergie caractérisés par la valeur du nombre quantique F associé à l'opérateur F^2 où $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$,

$$E_{nJIF} = E_{nJ} + \frac{A_{\text{HFM}}}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)]. \quad (6.3.4)$$

Considérons le cas de l'Uranium 235 dont le spectre d'absorption entre les états² 5L_6 et 7M_7 est représenté sur la figure 6.3.1. Comme on a $I = \frac{7}{2}$, le niveau 5L_6 pour lequel $J = 6$ donne lieu à 8 niveaux correspondant à $F = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \dots, \frac{19}{2}$. Le niveau 7M_7 pour lequel $J = 7$ donne lieu à 8 autres niveaux $J = \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \dots, \frac{21}{2}$. Comme dans ce cas les transitions radiatives les plus intenses correspondent à $\Delta F = 1$ cela explique l'existence des 8 raies observées dans le spectre de la figure 6.3.1.

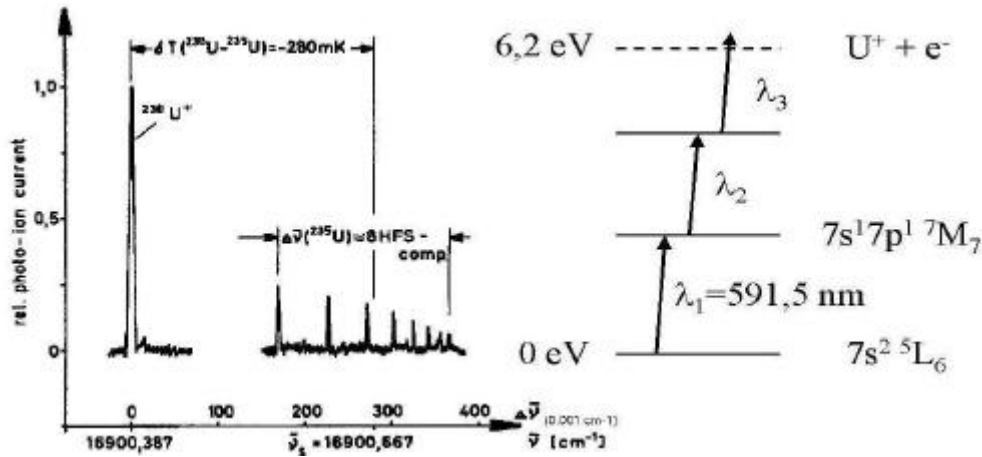


Figure 6.3.1 — Spectre d'absorption de l'uranium atomique. L'expérience utilise en fait 3 lasers accordés de façon à atteindre l'énergie d'ionisation. On détecte ainsi l'ion formé avec une excellente sensibilité (il est beaucoup plus facile de détecter des ions, particules chargées, que des photons). La grande raie à gauche correspond à l'isotope 238 dont le spin vaut $I = 0$ et auquel n'est associé aucun moment magnétique, donc aucune structure hyperfine. Cette expérience est à la base d'un procédé de séparation isotopique par laser, pour le moment abandonné dans le cas de l'Uranium.

6.3.4 Spin et moment quadrupolaire du noyau

Ajoutons, pour être complet, que les noyaux de spin $I > \frac{1}{2}$ possèdent un moment quadrupolaire électrique, d'où résulte une interaction avec le gradient de champ électrique produit par le cortège électronique au voisinage du noyau. Cet effet conduit à un Hamiltonien d'interaction dont les états propres sont également états propres de $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$. Ce terme doit être pris en compte pour expliquer quantitativement le spectre de la figure 6.3.1.

6.4 Atome d'hydrogène dans un champ magnétique

Cette section est consacrée à l'étude des effets qui apparaissent lorsqu'un atome est plongé dans un champ magnétique statique uniforme. En clair, il s'agit d'étudier les niveaux d'énergie d'un électron soumis à la fois à l'influence du champ électrique interne de l'atome et du champ magnétique uniforme externe. En faisant l'approximation des effets du champ magnétique faibles devant ceux du champ électrique interne de l'atome, nous expliquons l'effet Zeeman : le découplage des niveaux d'énergie de l'atome en fonction du nombre quantique magnétique m .

²On remarquera que la notation 5L_6 (où L est la suite de S, P, D, F, G, H, I, J, K, ...) correspond à $S = 2$, $L = 9$ et $J = 6$. En toute rigueur la valeur la plus basse du J qu'on devrait avoir avec $S = 2$ et $L = 9$ est $J = 7$, pas 6 ! Ceci témoigne du fait qu'en réalité les états propres du Hamiltonien sont des mélanges d'états de L et S différents, la notation spectroscopique 5L_6 n'indiquant que les composantes majoritaires de l'état. Idem pour 7M_7 . D'ailleurs la transition entre ces états de spin différents n'est justement possible que par le fait que S n'est pas en réalité un bon nombre quantique

6.4.1 Moment magnétique

Lorsqu'un quanton chargé est plongé dans un champ magnétique \mathbf{B} , il se produit une interaction caractérisée par le moment magnétique μ et le quanton à une énergie $-\mu \cdot \mathbf{B}$ auquel on associe l'opérateur

$$H_M = -\mu \cdot \mathbf{B}, \quad \mu = \gamma_0 \mathbf{L}. \quad (6.4.1)$$

La proportionnalité $\mu = \gamma_0 \mathbf{L}$ à une conséquence importante. En effet, classiquement, d'après le théorème du moment angulaire,

$$\frac{d\mathbf{L}}{dt} = \mu \times \mathbf{B} \Rightarrow \frac{d\mu}{dt} = \gamma_0 \mu \times \mathbf{B}. \quad (6.4.2)$$

Comme $\mu \cdot d\mu = 0 \Rightarrow \|\mu\|$ est constant, et $\mathbf{B} \cdot d\mu = 0 \Rightarrow \mathbf{B} \cdot \mu$ est constant, on conclut que la **projection de μ sur la direction de \mathbf{B} est une constante de mouvement**. Par conséquence, le moment magnétique μ décrit autour de la direction du champ magnétique \mathbf{B} un mouvement de rotation appelé **précession**. La vitesse angulaire ω_0 s'obtient en écrivant l'équation du mouvement sous la forme

$$\frac{d\mu}{dt} = \omega_0 \times \mu, \quad \omega_0 = -\gamma_0 \mathbf{B}. \quad (6.4.3)$$

Ainsi, l'effet d'un champ magnétique sur un moment magnétique isolé n'est pas d'orienter ce moment dans le sens du champ, mais de le faire précesser autour de sa direction (effet gyroscopique). Ce comportement est la conséquence de l'existence du moment angulaire associé au moment magnétique.

Lorsque ce moment magnétique est d'origine orbital électronique, la quantité

$$\omega_L = \frac{e}{2m} B, \quad (6.4.4)$$

est appelée **fréquence de Larmor**. Numériquement,

$$\frac{\nu_L}{B} = \frac{\omega_L}{2\pi B} = 14 \times 10^9 \text{ Hz/T}. \quad (6.4.5)$$

Quantiquement, dans un état propre de H_M , grâce au théorème d'Ehrenfest

$$\frac{d}{dt} \langle \mu \rangle = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mu, H_M] \rangle, \quad (6.4.6)$$

et aux relations de commutations du moment angulaire

$$\mu \times \mu = i\hbar \gamma_0 \mu, \quad (6.4.7)$$

on obtient facilement

$$\boxed{\frac{d}{dt} \langle \mu \rangle = \gamma_0 \langle \mu \rangle \times \mathbf{B}}, \quad (6.4.8)$$

qui est l'analogie quantique de l'équation classique (6.4.2).

6.4.2 Paramagnétisme et diamagnétisme

Nous allons maintenant expliquer le **paramagnétisme** ou magnétisme permanent observé dans les atomes ayant notamment un seul électron sur la couche s .

Considérons un quanton (m_e, q) soumis à l'action simultanée d'un potentiel central scalaire $V(r)$ et d'un potentiel vecteur $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Son Hamiltonien s'écrit

$$H = \frac{1}{2m_e}(\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{R}). \quad (6.4.9)$$

Lorsque le champ magnétique $\mathbf{B} := \nabla \times \mathbf{A}$ est uniforme, on peut prendre le potentiel vecteur \mathbf{A} sous la forme

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{R} \times \mathbf{B}. \quad (6.4.10)$$

Ainsi,

$$(\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2 = P^2 + \frac{q}{2}[\mathbf{P} \cdot (\mathbf{R} \times \mathbf{B}) + (\mathbf{R} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{P}] + \frac{q^2}{4}(\mathbf{R} \times \mathbf{B})^2. \quad (6.4.11)$$

Cependant, comme \mathbf{B} est une constante et non un opérateur, tous les opérateurs commutent avec \mathbf{B} , ce qui permet d'écrire, en utilisant les règles de calcul vectoriel,

$$\begin{aligned} (\mathbf{P} - q\mathbf{A})^2 &= P^2 + \frac{q}{2}[\mathbf{B} \cdot (\mathbf{P} \times \mathbf{R}) - (\mathbf{R} \times \mathbf{P}) \cdot \mathbf{B}] + \frac{q^2}{4}(\mathbf{R}^2 \mathbf{B}^2 - (\mathbf{R} \cdot \mathbf{B})^2) \\ &= P^2 - q\mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \frac{q^2}{4}B^2 R_\perp^2, \end{aligned} \quad (6.4.12)$$

où $\mathbf{L} := \mathbf{R} \times \mathbf{P} = -\mathbf{P} \times \mathbf{R}$ est le moment angulaire orbital et

$$R_\perp := \sqrt{\mathbf{R}^2 - \frac{(\mathbf{R} \cdot \mathbf{B})^2}{B^2}} = \sqrt{R^2(1 - \cos^2 \theta)} = R \sin \theta, \quad (6.4.13)$$

la projection de \mathbf{R} sur un plan perpendiculaire à \mathbf{B} . Si l'on choisit un système d'axes orthonormés $Oxyz$ tels que $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$, alors

$$R_\perp^2 = X^2 + Y^2. \quad (6.4.14)$$

On peut donc écrire H sous la forme

$$H = H_0 + H_1 + H_2, \quad (6.4.15)$$

avec

$$H_0 = \frac{P^2}{2m_e} + V(R), \quad H_1 = -\frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{L} \cdot \mathbf{B}, \quad H_2 = \frac{q^2}{8m_e}B^2 R_\perp^2, \quad (6.4.16)$$

$\mu_B = \frac{q\hbar}{2m_e}$ étant le magnéton de Bohr électronique.

1. Le terme $H_1 = -\frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$ peut être interprété comme l'énergie de couplage $-\mu \cdot \mathbf{B}$ entre le champ magnétique \mathbf{B} et le moment magnétique $\mu = \gamma_0 \mathbf{L}$ lié à la rotation de l'électron autour de son orbite. C'est pourquoi H_1 est appelé terme de **couplage paramagnétique ou terme de Zeeman**. Puisque l'atome d'hydrogène possède le moment μ même avant que le champ soit établi, l'effet paramagnétique ne disparaît pas avec le champ magnétique.

Le moment induit par le paramagnétisme tend à augmenter le champ magnétique car les moments ont tendance à s'aligner le long du champ magnétique. Comme l'agitation thermique qui tend à déranger l'ordre (augmentation de l'entropie), le paramagnétisme est sensible à la température.

2. Le terme $H_1 = \frac{q^2 B^2}{8m_e} R_\perp^2$ décrit le couplage $-\frac{1}{2}\mu_a \cdot \mathbf{B}$ entre le champ magnétique \mathbf{B} et moment magnétique

$$\mu_a = \frac{q^2}{4m_e} [(\mathbf{R} \cdot \mathbf{B})\mathbf{R} - \mathbf{B}^2 \mathbf{B}], \quad (6.4.17)$$

induit par \mathbf{B} sur l'atome. L'effet du moment induit étant, d'après la loi de Lenz, de s'opposer au champ appliqué, cette énergie de couplage est positive. H_2 est appelé terme de **couplage diamagnétique**. Ce couplage, toujours présent lorsque \mathbf{B} existe, disparaît avec ce dernier. Le diamagnétisme est indépendant de la température.

Cependant, le diamagnétisme atomique est un phénomène faible qui, lorsqu'il coexiste avec le paramagnétisme, est très souvent masqué par ce dernier. Cette faiblesse, comme le montre l'expression (6.4.16) de H_2 , est lié à la petitesse de la valeur du rayon atomique. C'est ainsi que l'ordre de grandeur du rapport des termes diamagnétique et paramagnétique est

$$\langle \frac{|e|B}{4\hbar} r^2 \sin^2 \theta \rangle \simeq \frac{|e|B}{4\hbar} a_0^2 \simeq 10^{-7} \text{ BT}. \quad (6.4.18)$$

En revanche, le terme diamagnétique ne peut être négligé dans le calcul des niveaux de Landau car le rayon des orbites électroniques est plutôt macroscopique.

6.4.3 Effet Zeeman

Après avoir dégagé la signification physique des différents termes qui apparaissent dans l'Hamiltonien, étudions de plus près le spectre de l'atome d'hydrogène. Plus précisément, examinons comment l'interaction avec champ magnétique statique extérieur modifie l'émission de la raie optique dite **raie de résonance** ($\lambda \simeq 1200 \text{ \AA}$) de l'atome d'hydrogène. Nous verrons que cette interaction change non seulement la fréquence, mais également la polarisation des raies atomiques : c'est l'**effet Zeeman**.

Levée de la dégénérescence

La raie de résonance de l'atome d'hydrogène correspond à la transition atomique entre le niveau fondamental $1s$ ($|10\rangle$) et le niveau excité $2p$ ($|21\rangle$). Si le moment angulaire orbital est nul au niveau fondamental, il ne l'est pas au niveau excité. Nous faisons donc une faible erreur en négligeant les effets du terme diamagnétique H_2 lors du calcul des modifications des raies optiques en présence du champ magnétique \mathbf{B} . De ce fait,

$$H \simeq H_0 + H_1. \quad (6.4.19)$$

En désignant par $|n\ell m\rangle$ les états propres communs à H_0 , \mathbf{L}^2 et L_z , on a

$$H_0 |n\ell m\rangle = E_n |n\ell m\rangle, \quad E_n = -\frac{E_I}{n^2}, \quad (6.4.20)$$

$$\mathbf{L}^2 |n\ell m\rangle = \hbar^2 \ell(\ell+1) |n\ell m\rangle, \quad (6.4.21)$$

$$L_z |n\ell m\rangle = \hbar m |n\ell m\rangle, \quad (6.4.22)$$

et en choisissant $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z$, on trouve que

$$H |n\ell m\rangle = (H_0 - \frac{\mu_B}{\hbar} B L_z) |n\ell m\rangle = (E_n - m\mu_B B) |n\ell m\rangle. \quad (6.4.23)$$

Lorsqu'on néglige le terme diamagnétique, les états stationnaires de l'atome plongé dans le champ magnétique B ne changent pas, seules les énergies correspondantes sont modifiées : on observe un clivage du niveau d'énergie E_n en $(2\ell + 1)$ sous-niveaux $|E_n \ell m\rangle$ séparés par les intervalles égaux $\Delta E = -\mu_B B$ (voir la figure 6.4.1). C'est l'effet Zeeman.

- Lorsque le nombre quantique j est entier, $(2j + 1)$ est **impair** et on parle d'**effet Zeeman normal**.
- Et lorsque j est demi-entier, $(2j + 1)$ est **pair** et on parle d'**effet Zeeman anormal** (cas des alcalins par exemple).
- Les états $|n\ell m\rangle$ sont appelés **sous-niveaux Zeeman** afin de rappeler que leur dégénérescence est levée par effet Zeeman.

En particulier, pour les états intervenant dans la raie de résonance, on a,

$$H|100\rangle = -E_I|100\rangle \text{ et } H|21m\rangle = (-E_I + \hbar\Omega + m\hbar\omega_L)|21m\rangle, \quad (6.4.24)$$

avec la pulsation de Larmor $\omega_L = -\frac{qB}{2m_e}$ et la pulsation de la raie de résonance en champ nul $\Omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{3E_I}{4\hbar}$. C'est ainsi qu'on observe pour $m = +1$ (respectivement $= -1$), un léger déplacement vers le haut (respectivement vers le bas) du niveau, comme indiqué sur la figure 6.4.1.

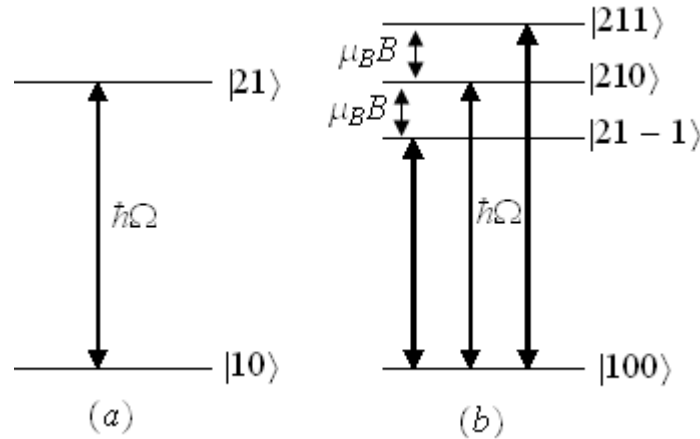


Figure 6.4.1 — Levée de la dégénérescence d'un niveau $2p$ par effet Zeeman. (a). Transition lorsque $B = 0$. (b). Apparition de trois transitions lorsque $B > 0$, dont deux nouvelles : l'une des fréquences légèrement déplacée vers le haut ($m = +1$) et l'autre, légèrement déplacée vers le bas ($m = -1$).

Exercice 6.4.1: Pour l'atome de sodium l'état fondamental est $^2S_{\frac{1}{2}}$ (doublement dégénéré). Le premier état excité est $3p^2P$. L'interaction spin-orbite le divise en deux niveaux très proches : $^2P_{\frac{1}{2}}$ et $^2P_{\frac{3}{2}}$. Dans un champ magnétique B (pas trop fort de façon à ne pas être dans les conditions de l'effet Paschen-Back), que deviennent les niveaux $^2S_{\frac{1}{2}}$, $^2P_{\frac{1}{2}}$ et $^2P_{\frac{3}{2}}$ et les transitions entre ces niveaux (effet Zeemann) ?

Oscillation du dipôle électrique

Désignons par $\mathbf{D} = q\mathbf{r}$ l'opérateur dipôle électrique de l'atome d'hydrogène. Lors d'une symétrie par rapport à l'origine, \mathbf{D} est changé en $-\mathbf{D}$: c'est donc un opérateur impair. Or les fonctions propres $\langle r\theta\varphi | n\ell m \rangle = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$ avec

$$Y_{00} := \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, Y_{11} := -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{i\varphi}, Y_{10} := \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta, Y_{1-1} := \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{-i\varphi}, \quad (6.4.25)$$

ont la parité $(-1)^\ell$ des $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$. Il s'ensuit que pour les niveaux $1s$ et $2p$,

$$\langle 100 | \mathbf{D} | 100 \rangle = \mathbf{0} \text{ et } \langle 21m' | \mathbf{D} | 21m \rangle = \mathbf{0}, \quad (6.4.26)$$

quels que soient m' et m .

On dit que la transition entre deux niveaux de même parité est interdite vis-à-vis du couplage dipolaire électrique (qui ne pourra ni absorber ni émettre de la lumière). C'est la règle de Laporte. Les éléments de matrices non-nuls de D sont donc nécessairement des éléments non-diagonaux.

Introduisons les opérateurs tournants

$$D_+ = \mathbf{D} \cdot \mathbf{e}_+ = -\frac{1}{\sqrt{2}}(D_x + iD_y), \quad D_- = \mathbf{D} \cdot \mathbf{e}_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(D_x - iD_y), \quad (6.4.27)$$

avec

$$\mathbf{e}_\pm := \mp \frac{1}{\sqrt{2}}(\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y), \quad (6.4.28)$$

les vecteurs unitaires caractérisant les polarisations circulaires droite (directe) σ_+ ou gauche (indirecte) σ_- . Il s'ensuit,

$$\mathbf{D} = -D_+ \mathbf{e}_- - D_- \mathbf{e}_+ + D_z \mathbf{e}_z, \quad (6.4.29)$$

avec, puisqu'en coordonnées sphériques, $x = r \sin\theta \cos\varphi$, $y = r \sin\theta \sin\varphi$, $z = r \cos\theta$,

$$D_+ = -\frac{q}{\sqrt{2}}(x + iy) = -\frac{qr}{\sqrt{2}} \sin\theta e^{i\varphi} = qr \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{11}(\theta, \varphi), \quad (6.4.30a)$$

$$D_- = \frac{q}{\sqrt{2}}(x - iy) = \frac{qr}{\sqrt{2}} \sin\theta e^{-i\varphi} = qr \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1-1}(\theta, \varphi), \quad (6.4.30b)$$

$$D_z = qz = qr \cos\theta = qr \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}(\theta, \varphi). \quad (6.4.30c)$$

Les éléments de matrice non-diagonaux sont alors

$$\langle 21m | D_+ | 100 \rangle = \frac{q}{\sqrt{3}} \int_0^\infty dr r^3 R_{21}^*(r) R_{10}(r) \int_\Omega d\Omega Y_{1m}^*(\theta, \varphi) Y_{11}(\theta, \varphi) = \frac{q\delta_{m,1}}{\sqrt{3}} I_r,$$

$$\langle 21m | D_z | 100 \rangle = \frac{q}{\sqrt{3}} \int_0^\infty dr r^3 R_{21}^*(r) R_{10}(r) \int_\Omega d\Omega Y_{1m}^*(\theta, \varphi) Y_{10}(\theta, \varphi) = \frac{q\delta_{m,0}}{\sqrt{3}} I_r,$$

$$\langle 21m | D_- | 100 \rangle = \frac{q}{\sqrt{3}} \int_0^\infty dr r^3 R_{21}^*(r) R_{10}(r) \int_\Omega d\Omega Y_{1m}^*(\theta, \varphi) Y_{1-1}(\theta, \varphi) = \frac{q\delta_{m,-1}}{\sqrt{3}} I_r,$$

avec $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$. Ainsi les seuls éléments de matrice non nuls sont

$$\langle 211 | D_+ | 100 \rangle = \langle 210 | D_z | 100 \rangle = \langle 21-1 | D_- | 100 \rangle = \frac{q}{\sqrt{3}} I_r, \quad I_r = \int_0^\infty dr r^3 R_{21}^*(r) R_{10}(r). \quad (6.4.31)$$

Il apparaît que lors d'une transition d'un état $|n\ell m\rangle$ vers un état $|n'\ell' m'\rangle$ on a, par analogie aux lois de l'électromagnétisme classique appliquées à un dipôle électrique tournant,

1. **une transition π** lors d'une polarisation linéaire suivant l'axe de quantification Oz , (D_z), les règles de sélections étant :

$$\ell' - \ell = \pm 1, \quad m' = m; \quad (6.4.32)$$

2. **une transition σ_+** lors d'une polarisation circulaire autour de l'axe de quantification Oz , (D_+), les règles de sélections étant :

$$\ell' - \ell = \pm 1, \quad m' = m + 1; \quad (6.4.33)$$

3. **une transition σ_-** lors d'une polarisation circulaire autour de l'axe de quantification Oz , (D_-), les règles de sélections étant :

$$\ell' - \ell = \pm 1, \quad m' = m - 1. \quad (6.4.34)$$

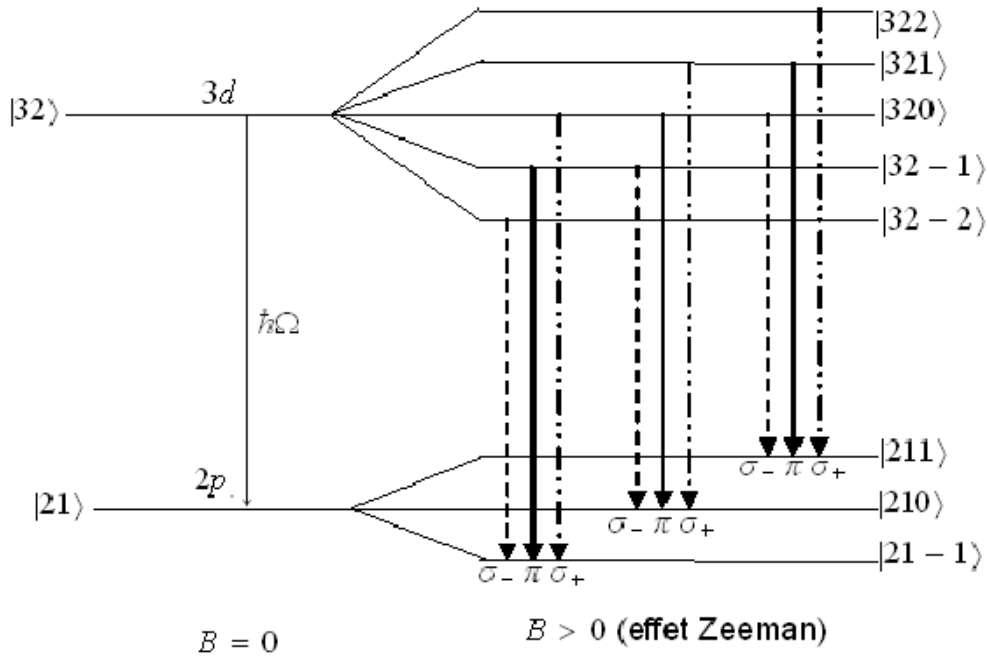


Figure 6.4.2 — Les états $2p$ et $3d$ se subdivisent en sous-niveaux Zeeman sous l'effet du champ magnétique B . D'une transition pour $B=0$ on passe à 9 transitions avec cependant seulement trois fréquences différentes correspondants aux transitions π pour $\Delta m = 0$ (—), σ_+ pour $\Delta m = +1$ (- · -) et σ_- pour $\Delta m = -1$ (- - -).

Dans le particulier des transitions entre les niveaux $2p$ ($|21\rangle$) et $3d$ ($|32\rangle$), illustrées par les figure 6.4.2 et figure 6.4.3, où l'absorption se produit de bas en haut et l'émission induite de haut en bas, on observe, en vertu de (6.4.24), que

1. lors d'une transition σ_+ ($m = +1$), le champ électrique tourne à la vitesse angulaire ω_L autour de Oz dans le sens direct et la pulsation du rayonnement émis est $(\Omega + \omega_L)$ i.e., la raie optique a une fréquence légèrement déplacée par le champ magnétique ;
2. lors d'une transition π ($m = 0$), le champ électrique oscille linéairement sur Oz avec la pulsation Ω , i.e., à la même fréquence qu'en champ nul. La fréquence du rayonnement n'est pas changée par le champ magnétique \mathbf{B} ;
3. lors d'une transition σ_- ($m = -1$), le champ électrique tourne à la vitesse angulaire ω_L autour de Oz dans le sens indirect et la pulsation du rayonnement émis est $(\Omega - \omega_L)$ i.e., la raie optique a une fréquence légèrement déplacée par le champ magnétique.

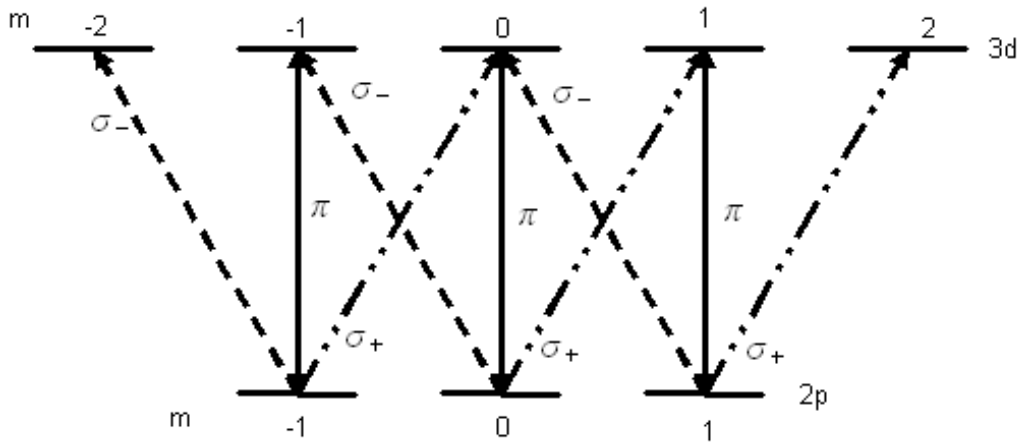


Figure 6.4.3 – Autre représentation des 9 transitions permises entre les sous-niveaux Zeeman 2p et 3d.

Depuis quelques années, on utilise des **pièges magnéto-optiques** (voir la figure 6.4.4) pour obtenir l'effet Zeeman et **refroidir ou manipuler les atomes par laser**. On utilise un champ magnétique inhomogène pour obtenir les niveaux Zeeman de l'état excité $-m\mu_B B$ avec $m = -1, 0, +1$.

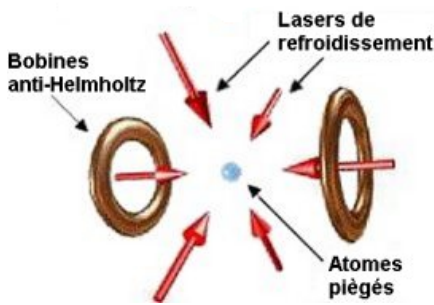


Figure 6.4.4 – Le gaz d'atomes à refroidir (par exemple une vapeur d'alcalin, comme le Rubidium ou le Césium) est introduit dans une cellule éclairée par trois paires de faisceaux laser contra-propageants disposés le long des axes d'un trièdre. Le champ magnétique est créé à l'aide de deux bobines (anti-Helmholtz) parcourues par des courants I opposés.

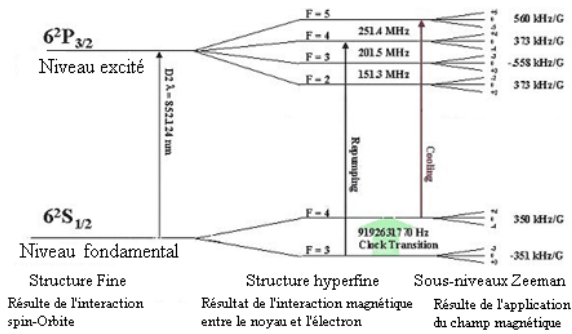


Figure 6.4.5 – Niveaux d'énergie du ^{133}Cs dont la transition entre deux niveaux hyperfins permet la définition de la seconde.

Pour piéger les atomes dans une certaine région de l'espace, on utilise un champ magnétique non-homogène orienté suivant Oz et dépendant de z , $\mathbf{B}(z) = B\mathbf{e}_z$, $B > 0$ et des faisceaux lasers polarisés pour que la pression de radiation change dépendant de la position. Une combinaison de gradient de champ magnétique (produit par des bobines anti-Helmholtz) et des faisceaux lasers polarisés peut pousser les atomes dans une région de l'espace et les y garder jusqu'à ce que le gradient de champ magnétique et les faisceaux lasers soient éteints.

Supposons qu'on piège un gaz de césium ^{133}Cs dont la transition entre deux niveaux hyperfins permet la définition de la seconde (adoptée en 1967). Cette transition est indiquée sur le diagramme 6.4.5 par la transition horloge.

Quand les atomes de césium sont dans un champ magnétique, leur niveaux d'énergie se divisent en sous-niveaux (sous-niveaux Zeeman) proportionnels au champ magnétique local. Avec un champ magnétique qui varie le long de l'axe z , les sous-niveaux d'énergie m_F de l'atome de césium dépendront de la position de l'atome sur l'axe. Cela signifie que la différence

de fréquence entre le faisceau du laser et le sous-niveau atomique dépend aussi de la position de l'atome sur l'axe, et alors la probabilité d'absorption d'un photon varie selon la position de l'atome sur l'axe.

Les règles de sélection dépendent de la polarisation des faisceaux lasers en incidence par rapport à l'atome à cause des règles de conservation du moment magnétique. Les photons avec la polarisation σ_+ (respectivement σ_-) vont interagir qu'avec le niveau $m_F = +1$ (respectivement $m_F = -1$) (voir la figure 6.4.5). Par exemple, pour un atome dans le z positif, les photons σ_+ se rapprochent plus de la résonance. Il est plus probable que l'atome interagissent avec des photons dont la fréquence est plus proche de celle de résonance. L'atome est donc soumis à une force de pression de radiation qui le pousse en direction de $z = 0$, le centre du piège. A $z = 0$, un nombre égal de photons venant de l'axe z positif et négatif est absorbé et la force net (résultante) piège les atomes dans cette région particulière de l'espace.

Exercice 6.4.2: *Atome d'hydrogène dans un champ magnétique* Soit un atome d'hydrogène d'Hamiltonien H_0 , dans l'état quantique $|n\rangle$ (on ne tiendra pas compte du spin de l'électron). On construit la base propre $|n\ell m\rangle$ commune à H_0 , L^2 , L_z .

1. (a) Donner les valeurs propres de H_0 , L^2 , L_z et préciser les relations entre leurs nombres quantiques.
(b) Quelles sont la dégénérescence partielle et la dégénérescence totale des niveaux.
2. On considère maintenant que cet atome est dans l'état $2p$. On note par $|\psi_+\rangle$, $|\psi_0\rangle$, $|\psi_-\rangle$ les états de base correspondant à $m = 1, 0, -1$ respectivement. On plonge l'atome dans un champ extérieur \mathbf{B} parallèle à l'axe Oz et on suppose que l'énergie d'interaction est $W = -\alpha \mathbf{B} \cdot \mathbf{L}$ où α est une constante positive (W est le terme paramagnétique). Son Hamiltonien devient $H = H_0 + W$. Calculer les niveaux d'énergie du système. On posera $\omega = \alpha B$. Qu'observe-t-on ?
3. Le système est dans l'état $|\psi_1\rangle = \frac{1}{2}(|\psi_+\rangle + \sqrt{2}|\psi_0\rangle + |\psi_-\rangle)$. On mesure son énergie. Quelles valeurs peut-on trouver ? Quel état du système après cette mesure ? Quelle est la probabilité d'observer cet état ?
4. Supposant qu'à $t = 0$ le système est dans l'état $|\psi_1\rangle$,
(a) Calculer l'état du système $|\psi(t)\rangle$ à l'instant ultérieur t .
(b) Montrer que L_z dans cet état ne dépend pas du temps et donner sa valeur.

Solution à la page 89

Chapitre 7

Solutions des Exercices

Solution Exercice 1.2.1 de la page 11:

Configuration électronique.

L'élément en question appartient à l'une des trois premières lignes de la classification périodique.

1. Comme seules les configurations p^2 et p^4 possèdent deux électrons célibataires, l'élément recherché peut être C ou Si pour p^2 , O ou S pour p^4 .
2. Puisqu'il appartient à la période du Li, c'est-à-dire à la deuxième ligne, Si et S sont éliminés.
3. La configuration de l'étain ${}_{50}\text{Sn}$ étant, $(\text{Kr})4d^{10}5s^25p^2$, l'élément recherché est donc le carbone ${}_6\text{C}$ ($1s^22s^22p^2$).

Solution Exercice 1.2.2 de la page 11:

Nombre quantiques et configuration électronique.

1. d correspond à $\ell = 2$ et donc $m = -2, -1, 0, 1, 2$. FAUX
2. Si $\ell = 2$, $m = -2, -1, 0, 1, 2$, soit 5 cases quantiques et donc 10 électrons au maximum. FAUX
3. Si $n = 3$, $\ell = 0, 1, 2$, soit s, p, d. Pas du sous-couche f. FAUX.
4. Un ion à la même configuration électronique qu'un atome neutre d'un autre élément. FAUX
5. L'ion et l'atome neutre du même élément ont forcément des configurations électroniques différentes. FAUX

Solution Exercice 1.2.3 de la page 12:

Composé ionique.

- Dans le composé ionique A_2B_3 , A porte 3 charges et B porte 2 charges. On a donc les deux possibilités, $(\text{A}^{3+}, \text{B}^{2-})$ ou $(\text{A}^{3-}, \text{B}^{2+})$.
- On sait que les métaux donnent des cations et les métalloïdes des anions. Ainsi, A est le cation A^{3+} et B est l'anion B^{2-} .

- Puisque A et B sont deux éléments des 2e et 3e périodes de la classification, A peut être le Bore ou l'Aluminium ; B peut être l'Oxygène ou le Soufre.
- En vertu de la règle de Sanderson, on exclut le Bore qui appartient à la 2e période et possède 3 électrons de valence. Il n'est donc pas un métal. Par contre, l'Aluminium qui possède 3 électrons de valence et appartient à la 3e période est bien un métal. L'Oxygène et le Soufre sont bien deux métalloïdes avec leurs 6 électrons de valence.
- Il nous reste donc les deux possibilités Al_2O_3 et Al_2S_3 .

Solution Exercice 2.1.1 de la page 15:

Séries spectrales de l'atome d'hydrogène de Bohr.

1. Si (n_i, n_f) est une paire quelconque d'entiers différents compris entre n et 1 (état fondamental), il y a au moins une transition entre l'état n et l'état fondamental qui inclut la transition $n_i \rightarrow n_f$. Le nombre de photons est alors égal au nombre de ces paires qui est

$$\binom{n}{2} = \frac{n!}{2!(n-2)!} = \frac{n(n-1)}{2}. \quad (7.0.1)$$

On a donc $\binom{5}{2} = 10$ raies différentes qui peuvent être émis par un atome d'hydrogène passant de l'état $n = 5$ à l'état fondamental.

2. Absorption $\frac{1}{\lambda_1} = \frac{E_I}{hc} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)$ et émission $\frac{1}{\lambda_2} = \frac{E_I}{hc} \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{n^2}\right) \Rightarrow 1 - \frac{hc}{E_I} \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right) = \frac{1}{n^2}$.

$$(a) \quad n = \left[1 - \frac{12398 \text{ eV}\text{\AA}}{13.6 \text{ eV}} \left(\frac{1}{97.28 \text{ nm}} - \frac{1}{1879 \text{ nm}}\right)\right]^{-1/2} = 2.9960 = 3.$$

- (b) Cette transition est impossible puisque $\lambda_2 < \lambda_1$ ou $E_1 < E_2$. L'atome ne peut restituer plus d'énergie qu'il n'en reçoive.

Solution Exercice 2.2.1 de la page 20:

Masse atomique relative d'un isotope.

En vertu de (2.2.13),

$$\frac{1}{\lambda_1} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_H}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right), \quad \frac{1}{\lambda_2} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{M_x}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2}\right), \quad (7.0.2)$$

et donc

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{1 + \frac{m_e}{M_H}}{1 + \frac{m_e}{M_x}} \simeq \left(1 + \frac{m_e}{M_H}\right) \left(1 - \frac{m_e}{M_x}\right) \simeq 1 + \frac{m_e}{M_H} - \frac{m_e}{M_x}, \quad (7.0.3)$$

soit

$$\frac{M_x}{M_H} = \frac{m_e}{M_H} \times \left(\frac{m_e}{M_x}\right)^{-1} = (1836.152701)^{-1} \times 3732.57 \simeq 2. \quad (7.0.4)$$

L'isotope est le Deutérium.

Solution Exercice 2.2.2 de la page 20:

Analyse du spectre d'émission d'une lampe à vapeur de sodium

1. On a $E_m - E_n = \frac{1239.8 \text{ eV nm}}{589 \text{ nm}} = 2.1049 \text{ eV}$. Sur le diagramme, cette énergie correspond

à la transition $E_1 \rightarrow E_0$.

2. L'atome absorbe le photon et passe à l'état E_1 .
3. Si l'atome absorbait le photon, il passerait à l'état $E_n = E_0 + 2.5\text{eV} = -2.64\text{eV}$. Cette valeur ne correspond à aucun état excité du diagramme (état entre E_1 et E_2). Donc le photon de 2.5eV ne peut être absorbé et l'atome ne peut être excité.
4. L'électron va transférer l'énergie ΔE_a à l'atome afin qu'il passe à l'état excité E_1 et aura une énergie cinétique E_e après l'interaction.
 - (a) On a donc $2.5\text{eV} = \Delta E_a + E_e \Rightarrow E_e = 2.5\text{eV} - 2.1049\text{eV} = 0.3951\text{eV}$.
 - (b) En se désexcitant, l'atome émet un photon de longueur d'onde $\lambda = 589\text{nm}$ qui correspond à la lumière jaune.

Solution Exercice 4.3.2 de la page 42:

Énergie d'ionisation.

1. $\text{kJ/mol} \times 1000 \mathcal{F}^{-1} \rightarrow \text{eV/at}$, avec $\mathcal{F} = \mathcal{N}e = 96\,500\text{C}$, soit

$$\text{kJ/mol}/96.5 \rightarrow \text{eV/at} \quad (7.0.5)$$

2. Voir les valeurs de $V_{exp}[\text{eV}]$ du tableau 7.0.1.
3. Ces atomes appartiennent à la 2e ligne ou période du tableau périodique et ont pour configurations

Li ($Z=3$)	Be ($Z=4$)	B ($Z=5$)	C ($Z=6$)	N ($Z=7$)	O ($Z=8$)	F ($Z=9$)	Ne ($Z=10$)
$1s^2 2s^1$	$1s^2 2s^2$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$

Le principe de calcul de l'énergie de première ionisation est le suivant :

$$V_1 = E(\text{X}^+) - E(\text{X}), \quad (7.0.6)$$

avec

$$\begin{aligned} E(\text{X}) &= 2V(1s) + n_2 V(2s2p) \\ &= 2(-13.6\text{eV}) \frac{(Z^*(1s))^2}{1^2} + n_2(-13.6\text{eV}) \frac{(Z^*(2s2p))^2}{2^2}, \end{aligned} \quad (7.0.7)$$

et

$$\begin{aligned} E(\text{X}^+) &= 2V(1s) + (n_2 - 1)V'(2s2p) \\ &= 2(-13.6\text{eV}) \frac{(Z^*(1s))^2}{1^2} + (n_2 - 1)(-13.6\text{eV}) \frac{(Z'^*(2s2p))^2}{2^2}. \end{aligned} \quad (7.0.8)$$

où

$$Z^*(1s) = Z - 0.31, \quad (7.0.9a)$$

$$Z^*(2s2p) = Z - (n_2 - 1) \times 0.35 - 2 \times 0.85, \quad (7.0.9b)$$

$$Z'^*(2s2p) = Z - (n_2 - 2) \times 0.35 - 2 \times 0.85. \quad (7.0.9c)$$

Soit,

$$V_1 = (n_2 - 1)(-13.6\text{eV}) \frac{(Z'^*(2s2p))^2}{2^2} - n_2(-13.6\text{eV}) \frac{(Z^*(2s2p))^2}{2^2}. \quad (7.0.10)$$

Atome	Z	n_2	$V_{exp}(\text{KJ mol}^{-1})$	$V_{exp}(\text{eV})$	$V_{cal}(\text{eV})$	Écart (%)
Li	3	1	520	5,39	5,75	6,63
Be	4	2	899	9,32	7,87	-15,51
B	5	3	800	8,29	9,77	17,91
C	6	4	1086	11,25	11,46	1,81
N	7	5	1404	14,55	12,92	-11,20
O	8	6	1314	13,62	14,16	4,00
F	9	7	1678	17,39	15,18	-12,70
Ne	10	8	2084	21,60	15,98	-26,00

Tableau 7.0.1 – Énergies d'ionisation et écarts par rapport aux valeurs expérimentales

- On note sur le [tableau 7.0.1](#) que l'écart moyenne est de 11.94%, ce qui est acceptable, eu égard à la simplicité du modèle utilisé.
- On note sur la [figure 7.0.1](#) la courbe des valeurs calculées s'élève régulièrement alors que celle des valeurs expérimentales présente des discontinuités pour B ($1s^2 2s^2 2p^1$) et O ($1s^2 2s^2 2p^4$).

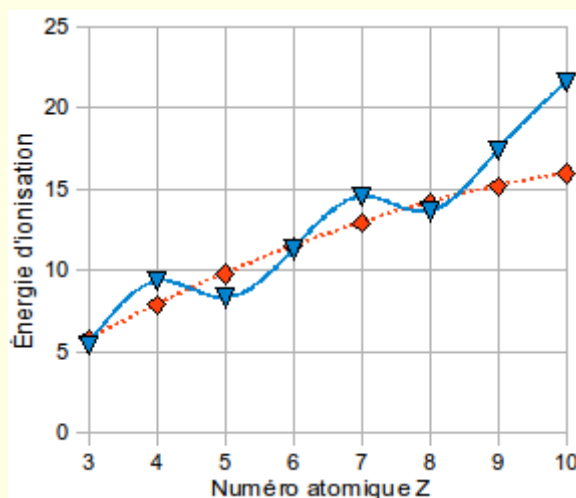


Figure 7.0.1 – Représentation graphique des énergies d'ionisation en fonction de Z.

Utilisons la règle *une couche ou sous-couche à demi remplie ou complètement remplie apporte une stabilité supplémentaire*.

- Les atomes ayant une couche de ce type sont très stables et donc difficiles à ioniser ; leur énergie d'ionisation est donc *anormalement élevée*. Les atomes de ce type dans le tableau sont Be ($1s^2$), N ($1s^2 2s^2 2p^3$) et Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$).
- Inversement, les ions de ce type sont très stables et l'atome correspondant aura une énergie d'ionisation *anormalement faible*. Les atomes de ce type dans le tableau sont B ($1s^2 2s^2 2p^1$) et O ($1s^2 2s^2 2p^4$).
- Le carbone C ($1s^2 2s^2 2p^2$) n'appartient à aucune catégorie et son énergie d'ionisation calculée est très proche de la valeur expérimentale.

- Le lithium Li ($1s^2 2s^1$), est un cas particulier. Sa couche de valence $2s^1$ la placera à la limite dans la première catégorie, mais l'ion formé possède une couche complètement remplie ($1s^2$). C'est cet effet qui domine et on trouve que la valeur expérimentale de l'énergie d'ionisation est plus faible que la valeur calculée.
- Le fluor F ($1s^2 2s^2 2p^5$), comme le carbone, devrait avoir des valeurs calculé et expérimentale proches. Cependant, on a une valeur expérimentale assez élevée par rapport à la valeur calculée ; qui traduit la difficulté à arracher des électrons alors qu'il suffirait d'en ajouter un pour avoir la structure de gaz rare. C'est une manifestation de la **règle d'octet**. Cela traduit aussi la forte électronégativité de l'atome de fluor qui retient fortement les électrons.

Solution Exercice 5.4.1 de la page 58:

Modèle de Slater et termes spectraux

1. Puisque la configuration du $_{11}\text{Na}$ à l'état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, en vertu du modèle de Slater,

$$\begin{aligned}
 E_{Na} &= 2V(1s) + 8V(2s2p) + V(3s) \\
 &= 2 \times (-13.6\text{eV}) \frac{(11 - 0.31)^2}{1^2} + 8 \times (-13.6\text{eV}) \frac{(11 - 2 \times 0.85 - 7 \times 0.35)^2}{2^2} \\
 &\quad + (-13.6\text{eV}) \frac{(11 - 8 \times 0.85 - 2 \times 1)^2}{3^2} \\
 &= -4391.92\text{eV},
 \end{aligned} \tag{7.0.11}$$

et

$$\begin{aligned}
 E_{Na^+} &= 2V(1s) + 8V(2s2p) \\
 &= 2 \times (-13.6\text{eV}) \frac{(11 - 0.31)^2}{1^2} + 8 \times (-13.6\text{eV}) \frac{(11 - 2 \times 0.85 - 7 \times 0.35)^2}{2^2} \\
 &= -4384.60\text{eV}.
 \end{aligned} \tag{7.0.12}$$

L'énergie de première ionisation

$$E(Na^+) - E(Na) = 7.32\text{eV}, \tag{7.0.13}$$

est plus élevée que la valeur expérimentale. Le modèle surestime l'énergie de liaison de l'électron $3s$: l'effet d'écran réel est encore plus élevé.

2. Les électrons $1s^2$ sont appariés et ont donc un spin résultant nul, et comme ce sont des électrons s , ils ont $\ell_i = 0$ et ne contribuent pas au L de l'atome. Les deux électrons $2s^1 2p^1$ ($\ell_1 = 0, \ell_2 = 1$) peuvent combiner sans contrainte de spin, toutes les valeurs possibles m_{ℓ_i} , avec les valeurs de m_{s_i} . Comme $L = 1$ et $S = 0, 1$, on a les termes spectraux singulet ^1P ($S = 0$) et triplet ^3P ($S = 1$).

Solution Exercice 6.1.1 de la page 69:

- Cas $2p3p$. Les deux électrons p sont discernables car leurs nombres quantiques principal n sont distincts.

$$\vec{L} = \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2 \quad \Rightarrow |\ell_1 - \ell_2| \leq L \leq \ell_1 + \ell_2 \quad \Rightarrow L = 0, 1, 2, \quad (7.0.14)$$

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \quad \Rightarrow |s_1 - s_2| \leq S \leq s_1 + s_2 \quad \Rightarrow S = 0, 1. \quad (7.0.15)$$

D'où les termes

$$^1\text{S}, \quad ^3\text{S}, \quad ^1\text{P}, \quad ^3\text{P}, \quad ^1\text{D}, \quad ^3\text{D}. \quad (7.0.16)$$

- Cas $2p^2$. Les deux électrons p sont indiscernables et il faut tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\vec{L} = \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2 \quad \Rightarrow 0 \leq L \leq 2 \quad \Rightarrow -2 \leq M_L \leq 2, \quad (7.0.17)$$

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \quad \Rightarrow 0 \leq S \leq 1 \quad \Rightarrow -1 \leq M_S \leq 1. \quad (7.0.18)$$

- Les termes spectraux, sans principe d'exclusion de Pauli, sont donnés par l'Eq.(7.0.16).
- Le principe d'exclusion de Pauli impose qu'on exclut tous les termes qui ne sont pas antisymétriques par échanges des deux électrons. Autrement, nous ne garderons que les termes pour lesquels
 - * L pair (symétrique) et $S = 0$ (antisymétrique) ;
 - * L impair (antisymétrique) et $S = 1$ (symétrique).

Terme	L	Parité	Symétrie	S	Symétrie	A Garder ?
^1S	0	pair	symétrique	0	antisymétrique	Oui
^1P	1	impair	antisymétrique	0	antisymétrique	Non
^1D	2	pair	symétrique	0	antisymétrique	Oui
^3S	0	pair	symétrique	1	symétrique	Non
^3P	1	impair	antisymétrique	1	symétrique	Oui
^3D	2	pair	symétrique	1	symétrique	Non

On se retrouve donc avec les termes : ^1S , ^1D et ^3P .

Solution Exercice 6.2.1 de la page 72:**Structure fine et diagramme de ${}_2\text{He}^+$**

Pour n donné, l'énergie ne dépend que de j , avec $\mathbf{j} = \ell + \mathbf{s}$. Ainsi, pour $n = 4$, $\ell = 0, 1, 2, 3$ et $s = \frac{1}{2}$ puisqu'il n'y a qu'un seul électron ; $|\ell - \frac{1}{2}| \leq j \leq \ell + \frac{1}{2}$.

ℓ	j	Termes	$E(\text{eV})$
3	$\frac{7}{2}$	$F_{7/2}$	-3.399595
(3,2)	$\frac{5}{2}$	$(F_{5/2}, D_{5/2})$	-3.399610
(2,1)	$\frac{3}{2}$	$(D_{3/2}, P_{5/2})$	-3.399640
(1,0)	$\frac{1}{2}$	$(P_{1/2}, D_{1/2})$	-3.399730

Solution Exercice 6.4.2 de la page 82:

Atome d'hydrogène dans un champ magnétique

1. Les valeurs propres de H_0 , L^2 , L_z sont

$$H_0 |n\ell m\rangle = E_n |n\ell m\rangle, \quad E_n = -\frac{E_I}{n^2} \quad E_I = \frac{1}{2}\alpha^2 \mu c^2 = 13.6 \text{ eV}, \quad (7.0.19)$$

$$L^2 |n\ell m\rangle = \hbar^2 \ell(\ell+1) |n\ell m\rangle, \quad 0 \leq \ell \leq n-1, \quad (7.0.20)$$

$$L_z |n\ell m\rangle = \hbar m |n\ell m\rangle, \quad -\ell \leq m \leq \ell. \quad (7.0.21)$$

- Chaque couche n comporte n sous-couches indexées par $0 \leq \ell \leq n-1$.
- Chaque sous-couche ℓ comporte $(2\ell+1)$ états distincts, associés aux valeurs de m ($-\ell \leq m \leq \ell$).
- Ainsi, la dégénérescence partielle des niveaux, due à m , est $2\ell+1$ et la dégénérescence totale, due à ℓ , est

$$g_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = 1+3+5+\dots+(2n-1) = 2\frac{(n-1)}{2} + n = n^2. \quad (7.0.22)$$

Soulignons que les fonctions propres des états $|n\ell m\rangle$ sont

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \varphi) = \langle r\theta\varphi | n\ell m \rangle = \langle r | n\ell m \rangle \langle \theta\varphi | n\ell m \rangle = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (7.0.23)$$

2. Atome dans l'état $2p$.

$$\begin{aligned} H |21m\rangle &= (H_0 - \omega L_z) |21m\rangle = (E_2 - \hbar\omega m) |21m\rangle \\ &= (-E_I + \hbar(\Omega + m\omega)) |21m\rangle, \end{aligned} \quad (7.0.24)$$

avec $\Omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} = \frac{3}{4} \frac{E_I}{\hbar}$ la **pulsation de la raie de résonance** en champ nul. Ainsi,

$$H |\psi_+\rangle = E_+ |\psi_+\rangle, \quad E_+ = E_2 - \hbar\omega = -E_I + \hbar(\Omega - \omega) \quad (7.0.25)$$

$$H |\psi_-\rangle = E_- |\psi_-\rangle, \quad E_- = E_2 + \hbar\omega = -E_I + \hbar(\Omega + \omega). \quad (7.0.26)$$

Les états stationnaires de l'atome d'hydrogène plongé dans \mathbf{B} reste $|21m\rangle$, mais les énergies correspondantes sont modifiées. On observe en effet un clivage du niveau d'énergie E_2 en 3 sous-niveaux séparés par les intervalles égaux $\Delta E = \hbar\omega$. C'est l'**effet Zeeman normal**.

3. Pour une mesure de l'énergie, on a

Valeurs énergie	Système après	Probabilité
$E_+ = E_2 - \hbar\omega$	$ 211\rangle$	$\mathcal{P}(E_+) = \frac{1}{4}$
$E_0 = E_2$	$ 210\rangle$	$\mathcal{P}(E_0) = \frac{1}{2}$
$E_- = E_2 + \hbar\omega$	$ 21-1\rangle$	$\mathcal{P}(E_-) = \frac{1}{4}$

4. A $t = 0$ le système est dans l'état $|\psi_1\rangle$.

(a)

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= e^{-i\mathbf{H}t/\hbar} |\psi_1\rangle = \frac{1}{2}(e^{-iE_+t/\hbar} |\psi_+\rangle + \sqrt{2}e^{-iE_0t/\hbar} |\psi_0\rangle + e^{-iE_-t/\hbar} |\psi_-\rangle) \\ &= \frac{1}{2}(e^{-iE_+t/\hbar} |\psi_+\rangle + \sqrt{2}e^{-iE_0t/\hbar} |\psi_0\rangle + e^{-iE_-t/\hbar} |\psi_-\rangle) \\ &= \frac{1}{2}(e^{-i(\Omega-\omega)t} |\psi_+\rangle + \sqrt{2}e^{-i\Omega t} |\psi_0\rangle + e^{-i(\Omega+\omega)t} |\psi_-\rangle). \end{aligned} \quad (7.0.27)$$

Nous avons volontairement éliminé dans (7.0.27), le facteur de phase global $e^{iE_I t/\hbar}$ sans conséquence physique.

(b) Puisque

$$[\mathbf{H}, \mathbf{L}_z] = [\mathbf{H}_0, \mathbf{L}_z] + [-\omega \mathbf{L}_z, \mathbf{L}_z] = 0, \quad (7.0.28)$$

\mathbf{L}_z est une constante de mouvement :

$$\mathbf{L}_z |\psi(t)\rangle = \frac{1}{2}(e^{-i(\Omega-\omega)t} |\psi_+\rangle - e^{-i(\Omega+\omega)t} |\psi_-\rangle) \Rightarrow \langle \psi(t) | \mathbf{L}_z | \psi(t) \rangle = 0. \quad (7.0.29)$$

5. Représentation $\{|\psi_+\rangle, |\psi_0\rangle, |\psi_-\rangle\}$ où \mathbf{L}_z est diagonale.

(a) Comme $\mathbf{L}_x \triangleq \frac{1}{2}(\mathbf{L}_+ + \mathbf{L}_-)$ et $\mathbf{L}_y \triangleq -\frac{1}{2}i(\mathbf{L}_+ - \mathbf{L}_-)$, on a

$$\mathbf{L}_+ |\psi_+\rangle = 0, \quad \mathbf{L}_+ |\psi_0\rangle = \hbar\sqrt{2} |\psi_+\rangle, \quad \mathbf{L}_+ |\psi_-\rangle = \hbar\sqrt{2} |\psi_0\rangle, \quad (7.0.30)$$

$$\mathbf{L}_- |\psi_+\rangle = \hbar\sqrt{2} |\psi_0\rangle, \quad \mathbf{L}_- |\psi_0\rangle = \hbar\sqrt{2} |\psi_-\rangle, \quad \mathbf{L}_- |\psi_-\rangle = 0, \quad (7.0.31)$$

et par suite

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_x |\psi_+\rangle &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} |\psi_0\rangle, & \mathbf{L}_x |\psi_0\rangle &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} (|\psi_+\rangle + |\psi_-\rangle), & \mathbf{L}_x |\psi_-\rangle &= \frac{\hbar}{\sqrt{2}} |\psi_0\rangle, \\ \mathbf{L}_y |\psi_+\rangle &= \frac{i\hbar}{\sqrt{2}} |\psi_0\rangle, & \mathbf{L}_y |\psi_0\rangle &= -\frac{i\hbar}{\sqrt{2}} (|\psi_+\rangle - |\psi_-\rangle), & \mathbf{L}_y |\psi_-\rangle &= -\frac{i\hbar}{\sqrt{2}} |\psi_0\rangle. \end{aligned}$$

Par conséquent,

$$\mathbf{L}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{L}_y = \frac{i\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (7.0.32)$$

(b) Les valeurs propres de \mathbf{L}_x et \mathbf{L}_y sont $+\hbar, 0, -\hbar$. Ce qui n'est guère surprenant puisque toutes les directions de l'espace sont équivalentes, donc $\mathbf{L}_x, \mathbf{L}_y$ et \mathbf{L}_z ont les mêmes valeurs propres. Les vecteurs propres de \mathbf{L}_x sont

$$|\psi_+\rangle_x = \frac{1}{2}(|\psi_+\rangle + \sqrt{2}|\psi_0\rangle + |\psi_-\rangle), \quad (7.0.33)$$

$$|\psi_0\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_+\rangle - |\psi_-\rangle), \quad (7.0.34)$$

$$|\psi_-\rangle_x = \frac{1}{2}(|\psi_+\rangle + \sqrt{2}|\psi_0\rangle - |\psi_-\rangle). \quad (7.0.35)$$

6. Calcul des valeurs moyennes.

$$\begin{aligned}\mathbb{L}_x |\psi(t)\rangle &= \frac{\hbar}{2\sqrt{2}} (e^{-i(\Omega-\omega)t} |\psi_0\rangle + \sqrt{2}(|\psi_+\rangle + |\psi_-\rangle) e^{-i\Omega t} + e^{-i(\Omega+\omega)t} |\psi_0\rangle) \\ &= \frac{\hbar e^{-i\Omega t}}{2\sqrt{2}} (2 \cos \omega t |\psi_0\rangle + \sqrt{2}(|\psi_+\rangle + |\psi_-\rangle))\end{aligned}\quad (7.0.36)$$

Par suite,

$$\langle \mathbb{L}_x \rangle_t = \frac{\hbar}{4\sqrt{2}} (2\sqrt{2} \cos \omega t + \sqrt{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})) = \hbar \cos \omega t. \quad (7.0.37)$$

De même

$$\langle L_y \rangle_t = \frac{i\hbar}{2\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\omega t} & \sqrt{2} & e^{i\omega t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\omega t} \\ \sqrt{2} \\ e^{-i\omega t} \end{pmatrix} = \hbar \sin \omega t. \quad (7.0.38)$$

Ces deux valeurs moyennes représente le calcul quantique de la précession d'un moment magnétique.

Bibliographie

- [NE 2022] Nana Engo, Tchapet Jean-Pierre, *Phénomènes Quantique et Applications*, Notes de cours, 2022.
- [Mich2015] Michel Guymont, *Structure de la matière Atomes, liaisons chimiques et cristallographie*, Éditions Belin, 2003.
- [MLB 2007] Michel Le Bellac, *Physique Quantique*, EDP Sciences, 2007.