

2^{ème} année licence physique

Notes de cours en spectroscopie

(D223)

Dr AH. SOUICI

E-mail : abdelhafid.souici@univ-bejaia.dz et souici2015@gmail.com

Groupe de Cristallographie et Simulation des Matériaux
Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse
Faculté des Sciences Exactes
Université de Bejaia

Maître de conférences au département de Physique
Faculté des Sciences Exactes
Université de Bejaia



Chapitre I : Dualité Onde – Corpuscule

- I.1. Le Photon
- I.2. Formule de De Broglie
- I.3. Effet photoélectrique
- I.4. Effet Compton
- I.5. Le corps noir : (Rayonnement thermique)
- I.6. Loi de Stefan-Boltzmann

Constantes fondamentales

Quantité	Symbole	Valeur (MKSA)
Vitesse de lumière (vide)	c	$2,997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Perméabilité du vide	μ_0	$4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$
Permittivité du vide	$\epsilon_0 (= \mu_0^{-1} c^2)$	$8,854\,187\,816 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Charge de l'électron	$-e$	$-1,602\,176\,462\,(63) \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Planck	h	$6,626\,068\,76\,(52) \times 10^{-34} \text{ J s}$
Masse de l'électron	m_e	$9,109\,381\,88\,(72) \times 10^{-31} \text{ kg}$
Masse du proton	m_p	$1,672\,621\,58\,(13) \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Rydberg	R_∞	$1,097\,373\,156\,854\,8\,(83) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
Rayon de Bohr	a_0	$5,291\,772\,083\,(19) \times 10^{-11} \text{ m}$
Nombre d'Avogadro	N_A, L	$6,022\,141\,99\,(47) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Unité de masse atomique	$u (= 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} N_A^{-1})$	$1,660\,538\,73\,(13) \times 10^{-27} \text{ kg}$
Constante des gaz parfaits	R	$8,314\,472\,(15) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Constante de Boltzmann	$k (R N_A^{-1})$	$1,380\,650\,3\,(24) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Magnéton de Bohr	$\mu_B (e \hbar / 2m_e)$	$9,274\,008\,99\,(37) \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Magnéton nucléaire	μ_N	$5,050\,783\,17\,(20) \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$
Moment magnétique électronique	μ_e	$-9,284\,763\,62\,(37) \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
Facteur g de l'électron	$g_e (= 2\mu_e / \mu_B)$	$2,002\,319\,304\,373\,7\,(82)$

Les valeurs entre parenthèses ne sont pas exactes.

Référence :

Mohr, P. and Taylor, B.N., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 28, 1715 (1999), et *Rev. Mod. Phys.*, 72, 351 (2000).

Chapitre I : Dualité Onde – Corpuscule

I.1. Le Photon

Dans le monde de la *physique quantique*, appelée également *mécanique quantique* ou *théorie quantique* du monde microscopique, les valeurs de nombreuses grandeurs physiques, par exemple l'énergie (E) et le moment cinétique (L) d'une orbitale atomique, sont exprimées en fonction de leurs valeurs minimales (E_0 , L_0), (*quantités élémentaires*), c'est-à-dire des multiples entiers de quantités minimales. Ces grandeurs sont alors **quantifiées**.

$$E = n \times E_0 \text{ et } L = n \times L_0$$

E_0 est appelée quantum, *quanta* en pluriel, c'est la quantité minimale associée à la grandeur physique (*l'énergie*). Dans le cas de la lumière, rayonnement électromagnétique, l'énergie (E) est quantifiée (Einstein 1905) et la quantité minimale ou quantum est appelé ***photon***.

L'énergie du photon est exprimée par la relation suivante :

$$E_0 = h \nu \quad \text{avec} \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

Et :

- h : constante de Planck,
- ν : la fréquence,
- c : vitesse de la lumière,
- λ : longueur d'onde.

I.2. Formule de De Broglie

Dans sa thèse intitulée « ***Recherches sur la théorie des quanta*** », soutenue en 1924 à la Sorbonne, Louis de Broglie s'interroge pourquoi il n'en serait pas de même pour les *particules de matière de masse m* . Son hypothèse fondamentale est inspirée de la quantification de l'énergie de Planck ($E = h\nu$) et le principe d'équivalence d'Einstein entre la masse et l'énergie ($E = m_0 c^2$).

Extrait d'un paragraphe de la thèse (page 14)

« On peut donc concevoir que par suite d'une grande loi de la nature à chaque morceau d'énergie de masse propre m_0 soit lié à un phénomène périodique de fréquence ν_0 telle que l'on ait :

$$h \nu_0 = m_0 c^2$$

ν_0 étant mesurée, bien entendu, dans le système lié au morceau d'énergie. Cette hypothèse est la base de notre système : elle vaut, comme toutes les hypothèses ce que valent les conséquences qu'on en peut déduire. »

Dans son travail, il a supposé qu'il est possible, par comparaison aux photons d'énergie ($E = h \nu$), d'associer à une particule, non relativiste ; électron, proton, atome ... de masse m_o et d'une quantité de mouvement ($p = m_o v$) une onde appelée onde de matière ou onde de De Broglie.

La longueur d'onde (λ) de cette particule **non relativiste** ($v \ll c$) de masse m_o est donnée par la relation suivante :

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

La fréquence de la particule est :

$$\nu = \frac{E}{h}$$

Avec :

h : Constante de Planck

m_o : la masse de la particule au repos

v : la vitesse

Le tableau I.1, ci-après, résume les propriétés de photons et de particules non relativistes de masse m_o .

	Photon	Particule non relativiste de masse m_o
Energie	$E = h \nu$	$E = \frac{1}{2} m_o v^2 + E_p$ (Énergie potentielle)
Quantité de mouvement	$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h \nu}{c}$	$p = m_o v$

Dans le cas d'une particule relativiste, c'est-à-dire la vitesse (v) est suffisamment proche à celle de la lumière dans le vide ($v \approx c$), dans ce cas, la masse de la particule m est exprimée par la relation suivante :

$$m = \frac{m_o}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

I.3. Effet photoélectrique

L'effet photo-électrique a été observé pour la première fois par Hertz en 1887, c'est un phénomène d'émission d'électrons par un métal lorsqu'il est soumis à un rayonnement électromagnétique « **d'énergie suffisante** ». Pour l'observer, il suffit d'éclairer une plaque métallique en cuivre (Cu), en zinc (Zn) ou même en cérium (Ce)..., par la lumière ultraviolette (photons plus énergétiques que ceux du visible). Le montage expérimental de la figure I.1, illustre comment les photoélectrons sont arrachés puis accélérés vers l'anode. Dans ce montage, le microampèremètre relié au circuit extérieur permet de mesurer la faible intensité de courant (I) créé par les photoélectrons. Le potentiomètre sert au contrôle de la tension (V) aux bornes de la cellule.

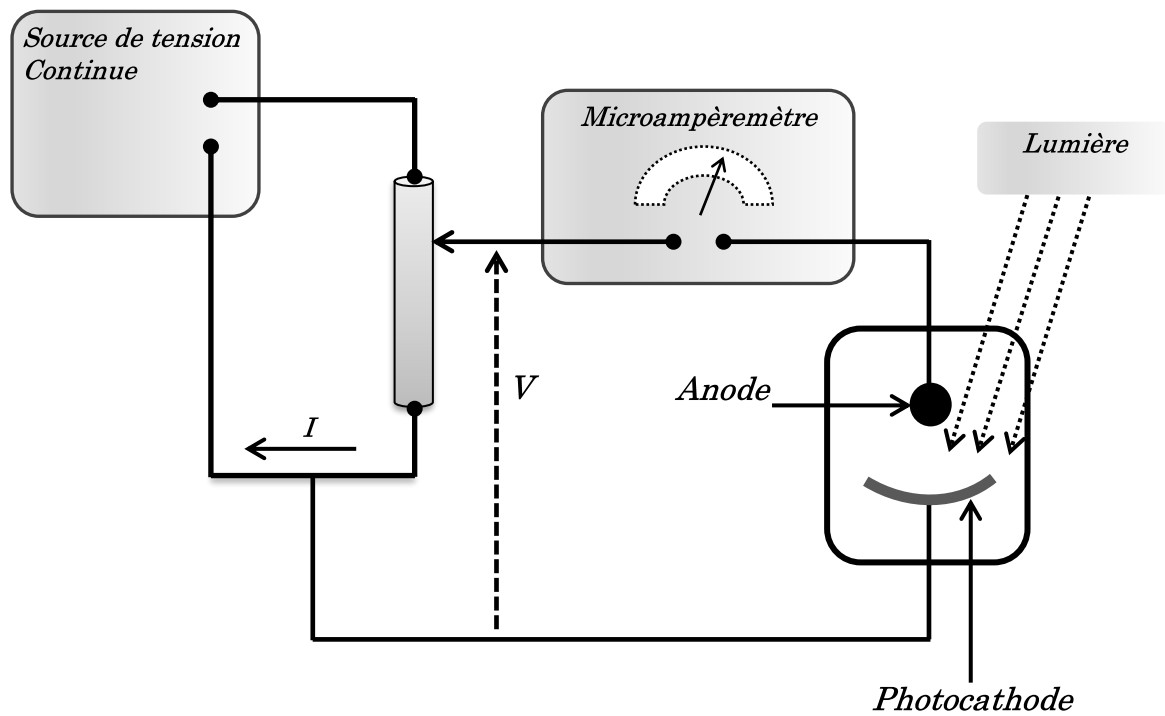


Figure I.1 : Montage expérimental de l'effet photoélectrique (cellule photoélectrique)

Remarques importantes :

- Afin d'éviter l'ionisation des atomes présents dans la cellule qui contient la photocathode, sous l'effet de bombardement par photoélectrons, un vide suffisant dans la cellule sera donc obligatoire.
- La propriété la plus importante de l'effet photoélectrique est l'existence de la fréquence seuil ν_s (s pour seuil) que doit avoir la lumière (le photon) pour arracher l'électron.
- Si la fréquence ν de la lumière utilisée est inférieure à ν_s , l'effet photoélectrique ne se produit pas et il est observé seulement si cette fréquence ν est supérieure à la fréquence seuil (ν_s). Dans ce cas, le microampèremètre indique le passage d'un courant d'intensité (I) non nul ($I \neq 0$).

Pour arracher un électron du métal, il faut lui fournir une certaine énergie appelée travail de sortie W_s . Ce travail (W_s) représente l'énergie minimale E_{min} nécessaire pour éjecter un électron du métal sans vitesse initiale. Cette énergie est de l'ordre de quelques électronvolts (eV), elle est donnée par la relation suivante :

$$E_{min} = W_s = |e| V_s$$

Avec V_s le potentiel de sortie de l'électron. (Noter que : $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$)

La fréquence seuil ν_s est donc déduite à partir de l'égalité suivante :

$$E_{min} = W_s = h \nu_s$$

Si l'énergie ($h \nu$) du photon est supérieure au travail de sortie, l'électron s'éjecte avec une vitesse initiale (ν_o), c'est-à-dire avec une énergie cinétique E_c . Le principe de conservation de l'énergie totale avant et après le phénomène photoélectrique permet d'écrire la relation suivante :

$$h \nu = W_s + E_c$$

Ou ;

$$h \nu = W_s + \frac{1}{2} m \nu_o^2$$

m : représente la masse de l'électron.

Cette relation représente l'équation d'Einstein de l'effet photoélectrique.

- La notion de rendement η (appelé aussi rendement quantique), exprime quantitativement l'efficacité du processus photoélectrique. Si chaque photon incident produit un photoélectron, ce rendement η est maximum et il vaut 1. Le rendement η représente aussi le rapport entre le courant d'électrons émis et le courant de photons incidents, d'où la définition de η suivante :

$$\eta = \frac{n}{N}$$

Avec :

- o N : le nombre total de photons qui arrivent sur la photocathode par unité de temps et de surface.
- o n : le nombre de photoélectrons émis pendant le même temps (unité de temps).
- La puissance lumineuse P des photons s'exprime en fonction de N par la relation suivante :

$$P = N h \nu$$

- Expérimentalement, le nombre de photoélectrons n est mesuré à l'aide du courant de saturation I_M par unité de temps selon la relation :

$$I_M = n |e|$$

Exemple :

Soit une photocathode de surface $S = 1 \text{ cm}^2$, exposée au rayonnement d'une simple lampe jaune, de puissance $P = 100 \text{ W}$, située à une distance $d = 1 \text{ m}$. Démontrer que la puissance (p_s) des photons qui arrivent sur la photocathode par unité de temps (N_s) est donnée par la relation suivante :

$$p_s = N_s h \nu = \frac{S P}{4 \pi d^2} \quad \text{avec} \quad N_s = \frac{P S}{4 \pi d^2 h \nu} \approx 2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Remarque importante :

Un photon ne peut pas se "couper en deux" et même s'il a une fréquence supérieure à $2\nu_s$, un même photon ne peut pas donner deux électrons.

I.4. Effet Compton

Le caractère corpusculaire du photon a été complété par les travaux d'Einstein, en 1917, lorsqu'il a proposé d'attribuer au photon, en plus de son énergie ($E = h\nu$), une quantité de mouvement (p) égale à ($p = h\nu/c$), appelée aussi impulsion avec (c) la vitesse de la lumière dans le vide. Cette hypothèse est une conséquence directe de la théorie de la relativité restreinte selon laquelle l'énergie E d'une particule et sa quantité de mouvement (p) sont liées par la relation :

$$E = c (p^2 + m_o^2 c^2)^{1/2} \quad \text{Avec : } m_o \text{ la masse de la particule au repos.}$$

Pour un photon de masse m_o (nulle) et d'énergie ($E = h\nu$), la relation s'écrit :

$$E = c p$$

Remarquons-nous, si on remplace (p) par ($h\nu/c$), l'énergie du photon devient ($E = h\nu$).

L'expérience effectuée par Compton, en 1923, confirme de manière directe et simple l'aspect corpusculaire du photon. Dans cette expérience, le faisceau des rayons X est dirigé vers un matériau conducteur contenant des d'électrons libres, par exemple l'or (Au) ou le cuivre (Cu). Pour une plaque métallique suffisamment mince, les rayons X transmis sont déviés d'un angle (θ) par rapport à la direction du faisceau incident (direction initiale des rayons X) et sa longueur d'onde est aussi modifiée. Elle est légèrement plus grande que celle des rayons incidents. (Voir figures I.2 et I.3).

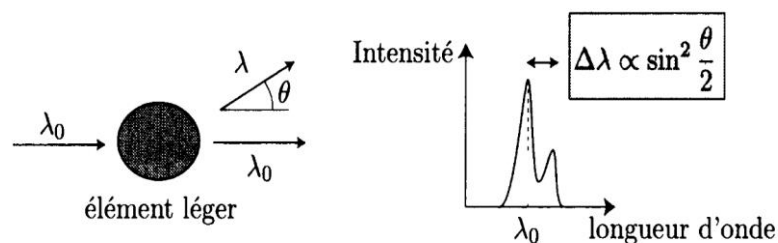


Figure I.2 : Expérience de l'effet Compton

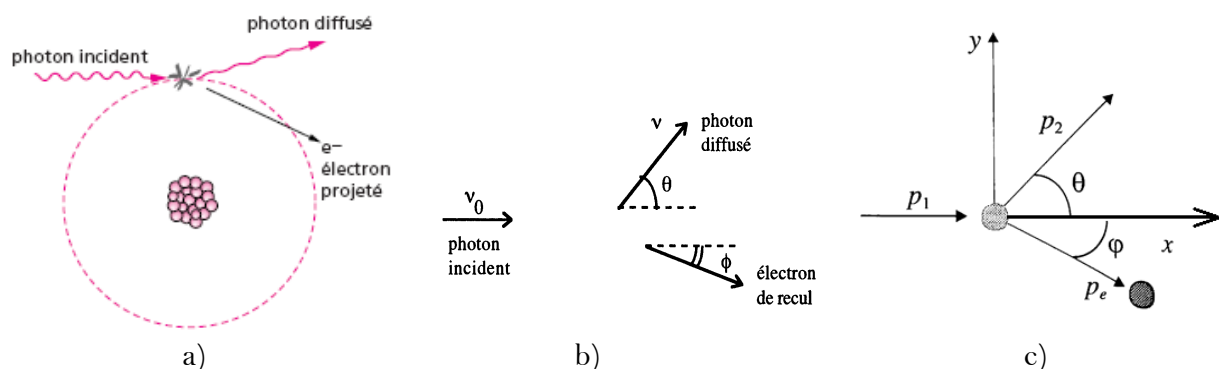


Figure I.3 : Effet Compton. a) interaction photon-électron, b) angles de déviation du photon diffusé et de l'électron de recul, c) représentation des vecteurs quantités de mouvements dans un repère (O, x, y).

L'aspect corpusculaire du photon conduit à une interprétation simple des résultats expérimentaux. En effet, l'application des lois classiques dans le cas d'un choc élastique entre l'électron et le photon permet une étude complète de ce phénomène (effet Compton). Après le choc, le vecteur quantité de mouvement de l'électron \vec{P}_e fait un angle ϕ par rapport à la direction initiale du photon incident. Ce dernier, est aussi dévié d'un angle (θ) et sa quantité de mouvement passe de la valeur ($P_1 = h\nu_1/c$) à une valeur ($P_2 = h\nu_2/c$) avec ($P_2 < P_1$), c'est-à-dire une longueur d'onde plus grande ($\lambda_2 > \lambda_1$).

La variation de la longueur d'onde ($\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$), longueur d'onde du photon avant et après le choc, est déterminée à l'aide des relations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement.

Il faut noter que l'étude d'un tel phénomène où le photon se déplace à la vitesse de la lumière (c) est possible seulement dans le cadre de la mécanique relativiste, dans ce cas :

- La vitesse initiale de l'électron dans le métal est très faible, par rapport à la vitesse de la lumière. Il est donc considéré comme étant au repos avec une masse m_e .
- Le choc est supposé parfaitement élastique, l'énergie relativiste totale du système est donc conservée.
- La somme des énergies du photon incident et de l'électron au repos, avant le choc, doit être égale à la somme des énergies du photon diffusé et de l'électron déplacé, après le choc.

Alors, la conservation de l'énergie donne l'égalité suivante :

$$h\nu_1 + m_e c^2 = h\nu_2 + c(P_e^2 + m_e^2 c^2)^{1/2}$$

$m_e c^2$: Énergie de l'électron au repos.

Et la conservation de la quantité de mouvement lors du choc permet d'écrire :

$$\vec{P}_1 = \vec{P}_2 + \vec{P}_e$$

Le triangle formé par les trois vecteurs liés par la relation quantité de mouvement conduit à la relation entre leurs modules, suivante :

$$P_e^2 = P_1^2 + P_2^2 - 2 P_1 P_2 \cos \theta$$

En fonction des fréquences respectives ν_1 et ν_2 , l'équation précédente s'écrit :

$$P_e^2 = \left(\frac{h\nu_1}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu_2}{c}\right)^2 - 2 \frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{c^2} \cos \theta$$

La relation de la conservation de l'énergie totale s'écrit :

$$\frac{h\nu_1}{c} + m_e c = \frac{h\nu_2}{c} + \left[\left(\frac{h\nu_1}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu_2}{c}\right)^2 - 2 \frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{c^2} \cos \theta + m_e^2 c^2 \right]^{1/2}$$

Cette relation permet également de déduire la variation de fréquence ($\nu_1 - \nu_2$), de la manière suivante :

$$\nu_1 - \nu_2 = \frac{h \nu_1 \nu_2}{m_e c^2} (1 - \cos \theta)$$

Et d'exprimer la variation de la longueur d'onde par la relation de $\Delta\lambda$ suivante :

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{2 h}{m_e c} \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^2 = 2 \lambda_C \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^2$$

La constante ($\lambda_C = \frac{h}{m_e c}$) est appelée longueur d'onde de Compton pour l'électron, elle vaut :

$$\lambda_C = \frac{h}{m_e c} = 2.426\,310\,215 \dots \times 10^{-12} \text{ m} = 0.024 \text{ \AA}$$

Il est aussi possible, à l'aide d'une approximation, de retrouver dans le cadre de la mécanique classique la relation précédente de ($\Delta\lambda$) !!! (À discuter au TD avec démonstration détaillée : exercice n° 3.)

L'angle de déviation φ de l'électron s'obtient après décomposition des relations précédentes suivant les deux axes (Ox) et (Oy).

$$\tan \varphi = \frac{1}{1 + \frac{h \nu_1}{m_e c^2}} \cot \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

Conséquences :

La théorie de Compton explique parfaitement les différents résultats expérimentaux :

- La longueur d'onde observée du rayonnement diffusé est plus grande que celle du rayonnement incident ($\lambda_2 > \lambda_1$), c'est-à-dire, l'énergie des photons diffusés inélastiquement est plus faible que celle des photons incidents.
- L'écart en longueur d'onde est proportionnel à $\left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^2$, avec (θ) angle de diffusion de la lumière (photon).
- Plus l'angle de diffusion est grand, l'énergie du photon diffusé est faible. Ceci veut dire que pour un grand angle de diffusion, le transfert d'énergie du photon vers l'électron est grand.
- D'après la relation de ($\Delta\lambda$) précédente, cette variation de longueur d'onde ne dépend pas de la longueur d'onde initiale (λ_1) et la constante de proportionnalité ($\lambda_C = \frac{h}{m_e c}$) ne dépend que des constantes fondamentales (h , m_e et c).

Cas particuliers :

- Pour une diffusion maximale du photon ($\theta = \pi$), le photon dans ce cas fait demi-tour et l'angle de recul de l'électron ϕ est nul ($\phi=0$).
- Pour une diffusion minimale du photon ($\theta = 0$), l'angle de recul de l'électron est ($\phi = \pi/2$), l'électron se déplace perpendiculairement à la direction d'incidence. Dans ce cas, le principe de conservation de l'impulsion n'est pas vérifié. En plus, la relation de $(\Delta\lambda)$ montre qu'il n'y a pas de transfert d'énergie ($\Delta\lambda = 0$), donc l'effet Compton ne peut pas se produire dans ces conditions.

Remarques :

- Pour un angle de diffusion donné, le rapport des intensités des deux raies (élastique à λ_1 et inélastique à λ_2) dépend fortement du numéro atomique de l'élément chimique de la cible. Le rapport $(I_{\text{inélastique}} / I_{\text{élastique}})$ diminue quand Z augmente (pour les grandes valeurs de Z , l'observation du pic Compton inélastique devient difficile).
- Ce sont les électrons "libres" qui contribuent à l'effet Compton, plus précisément ceux de quelques dizaines d'eV d'énergie, c'est-à-dire essentiellement les électrons périphériques ou ceux des liaisons chimiques.
- λ_C : est la plus simple longueur d'onde que l'on peut former avec la constante de Planck, la masse de l'électron et la vitesse de la lumière.
- La diffusion Compton implique un mécanisme universel où intervient un constituant élémentaire de la matière, **l'électron**.

I.5. Le corps noir : (Rayonnement thermique)

Le premier qui a essayé de comprendre le rayonnement thermique issu du soleil est Gustav Kirchhoff en 1859. À cette époque, il ne disposait que de la théorie de la thermodynamique. À l'équilibre thermodynamique, la surface d'un corps émet dans la bande de fréquence $\Delta\nu$ un rayonnement d'énergie $[E(\nu) \Delta\nu]$ par unité de surface et de temps. Il a introduit un coefficient propre au matériau appelé coefficient d'absorption du corps $a(\nu)$ qui ne dépend que de la fréquence ν du rayonnement. Lorsqu'un corps est soumis à un rayonnement de fréquence ν , sa surface absorbe la fraction $a(\nu)$ de son intensité et réfléchit la fraction $[1 - a(\nu)]$. Les corps donc émettent et absorbent continuellement des radiations électromagnétiques. Le rayonnement émis est appelé « **rayonnement du corps noir** ».

La plus simple méthode expérimentale est celle d'une enceinte rigide de forme sphérique percée d'une étroite ouverture (un petit trou), voir figure I.4. Le petit trou permet aux rayonnements électromagnétiques de passer à l'intérieur de l'enceinte et empêche l'échange d'énergie avec le milieu l'extérieur. A l'intérieur de l'enceinte, le rayonnement se propage et se réfléchit sur la paroi dans tous les sens plusieurs fois. A l'équilibre du processus, la température de l'enceinte atteint une valeur constante (T).

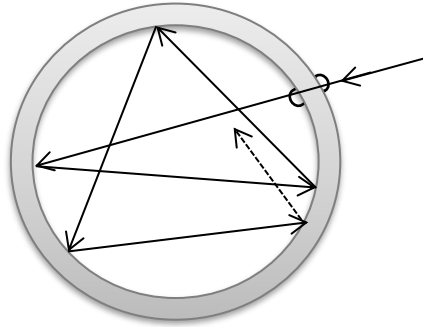


Figure I.4: Réflexions successives de rayonnements dans une enceinte rigide (corps noir).

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint dans l'enceinte et à l'aide d'un spectromètre placé devant le petit trou, la distribution en longueur d'onde ou en fréquence de l'intensité du rayonnement prend la forme de l'une des courbes illustrées par les figures I.5a et I.5b.

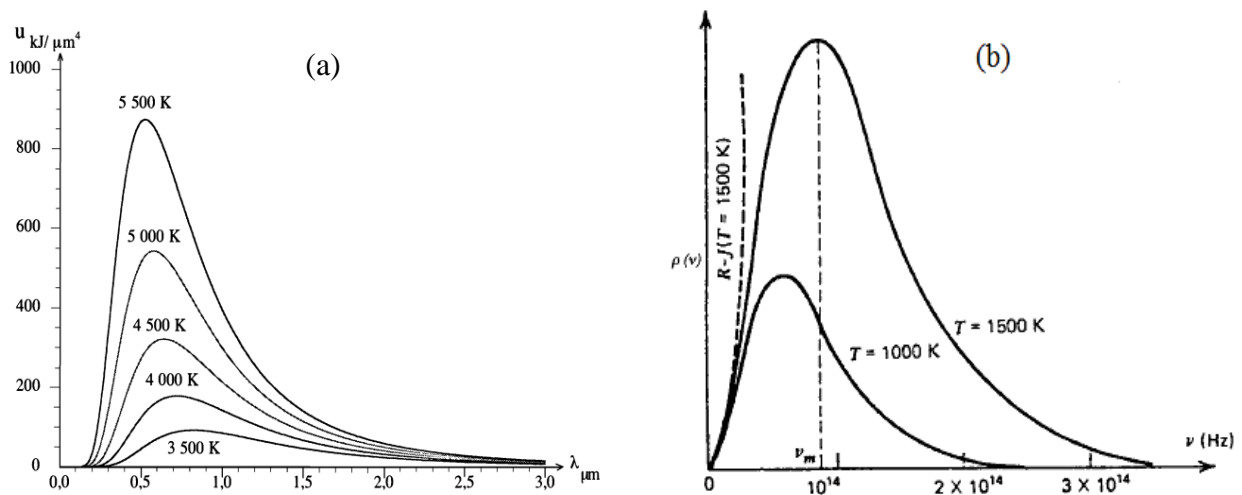


Figure I.5: a) Répartition de l'intensité $u(\lambda)$, (en $\text{kJ}/\mu\text{m}^2$), du rayonnement du corps noir en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures. b) Densité spectrale d'énergie $\rho(\nu)$ du rayonnement du corps noir en fonction de la fréquence pour $T = 1000 \text{ K}$ et $T = 1500 \text{ K}$.

Quelques remarques :

- La répartition spectrale observée par spectromètre ne dépend ni de la forme de l'enceinte ni de la nature physique de ses parois.
- L'évolution de l'intensité $U(\lambda)$ en fonction de la longueur d'onde a l'allure d'une courbe en cloche asymétrique.
- L'intensité atteint une valeur maximale pour une longueur d'onde λ_{\max} .
- La loi de Wien (1893) stipule que le produit $(\lambda_{\max} \times T)$ est une constante, elle est exprimée par la relation suivante :

$$\lambda_{\max} \times T = 0,2898 \text{ cm.K}$$

Cette loi est connue sous le nom de la Loi de déplacement de Wien. Elle montre clairement que lorsque la température augmente λ_{\max} se déplace vers les petites longueurs d'onde.

- Pour une température donnée et une fréquence donnée, l'intensité émise (par unité de surface) par le corps noir est toujours supérieure à celle de n'importe quel corps porté à la même température, c'est pourquoi le corps noir est aussi appelé radiateur idéal.
- La densité spectrale d'énergie exprimée en fonction de la longueur d'onde ($\lambda = \frac{c}{\nu}$) a été proposée par Wien sous la forme empirique, suivante :

$$\rho(\lambda, T) = \frac{a}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{b}{\lambda T}\right)$$

Où a et b sont des constantes

Un corps en rayonnement peut être considéré comme étant composé d'un grand nombre d'oscillateurs harmoniques ($N \gg 10^{23}$). Ces particules oscillantes, les ions par exemple, sont chargées et émettent un rayonnement électromagnétique d'énergie ($E = h\nu$).

L'énergie d'un oscillateur harmonique ne peut avoir une valeur quelconque, il occupe un état discret d'énergie, c'est-à-dire :

$$\varepsilon_n = n h\nu$$

Son énergie moyenne exprimée par Planck est la quantité $\left(\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}\right)$, au lieu de $(k_B T)$.

La densité spectrale s'écrit donc :

$$\rho(\lambda, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1\right)}$$

Cette relation représente la loi de Planck, avec $h = 6.626196.10^{-34} \text{ J.s}$, constante de Planck.

- Si dans la relation précédente l'énergie moyenne de l'oscillateur $\left(\frac{h\nu}{e^{k_B T} - 1} \right)$ est remplacée par $(k_B T)$, la densité spectrale devient :

$$u = \rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T$$

Cette dernière relation représente la formule de Rayleigh-Jeans. Elle est en bon accord avec les observations expérimentales obtenues à basses fréquences, figure I.6. Par contre pour des fréquences élevées, la densité spectrale s'éloigne très rapidement des résultats expérimentaux.

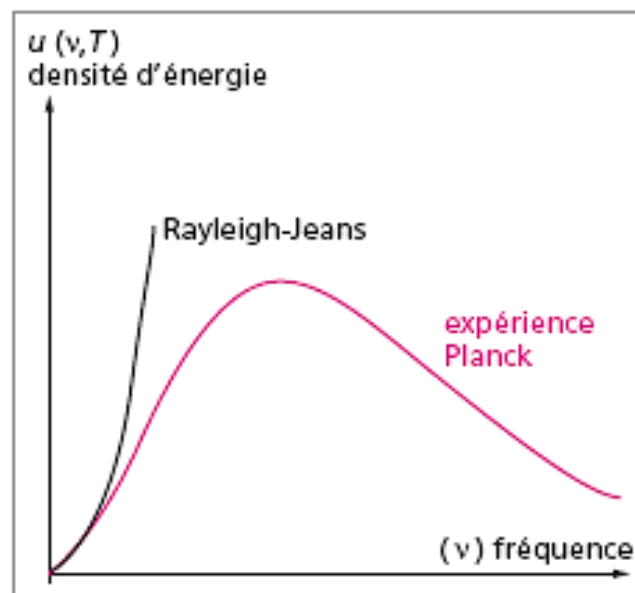


Figure I.6 : Densité d'énergie selon la formule de Rayleigh-Jeans et l'expérience de Planck

I.6. Loi de Stefan-Boltzmann

La puissance totale (P_t) par unité de surface d'un corps noir porté à une température (T) est l'énergie émise dans toutes les directions de l'espace de toutes les longueurs d'onde, elle est exprimée par la loi de Stefan – Boltzmann :

$$P_t = \sigma T^4$$

Avec la constante de Stefan ;

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 c^2 h^3} = 5.67 \times 10^{-8} \text{ [W m}^{-2} \text{ T}^{-4}\text{]}$$

La puissance totale (P) émise par un corps noir de surface S est donc :

$$P = P_t S = \sigma T^4 S$$

Université A. Mira de Béjaïa,
Faculté des sciences exactes
Département de Physique

Série N°1 : Dualité Onde – corpuscule

Exercice n°1 : (Spectre électromagnétique)

La figure ci-dessous illustre les différents domaines du spectre électromagnétique.

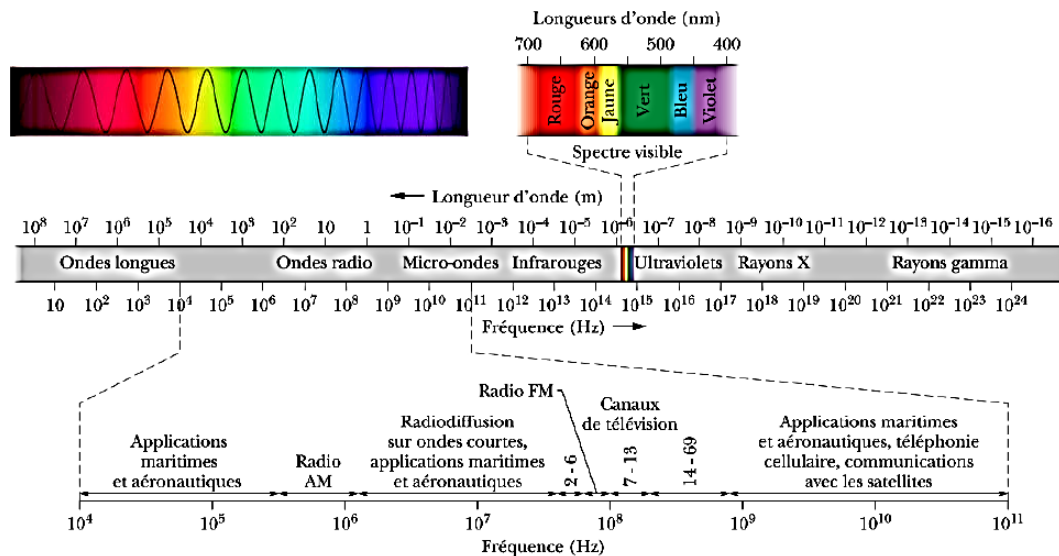


Figure 1 : Différents domaines du spectre électromagnétique

- Donner la relation de l'énergie du photon (E) en fonction de la longueur d'onde (λ).
- Exprimer cette énergie en électronvolts (eV).
- Écrire les relations permettant d'exprimer l'énergie E (eV) en fonction la longueur d'onde λ en nanomètre (nm) puis l'énergie E (eV) en fonction du nombre d'ondes $\bar{\nu}$ en (cm^{-1}). Le nombre d'ondes $\bar{\nu}$ est le nombre de λ dans 1 cm, c'est-à-dire $\bar{\nu} \lambda = 1$.
- Dans le domaine visible, calculer l'énergie correspondante aux de longueurs d'onde limites suivantes $\lambda=400$ nm et $\lambda=800$ nm.

Exercice n°2 : (Effet photoélectrique)

- Le seuil photoélectrique d'une photocathode en césium est $\lambda_0 = 0,6 \mu\text{m}$. quelle est l'énergie d'extraction W_0 correspondante (en J et en eV) ? On dirige sur la photocathode un faisceau lumineux monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$, de flux lumineux constant dont la puissance $P = 1 \text{ W}$.
- Calculer l'énergie cinétique maximale E_{cin} des photoélectrons émis puis comparer leur vitesse v à c (vitesse de la lumière dans le vide).
- À quel potentiel électrostatique faut-il soumettre ces électrons pour les amener à une énergie cinétique nulle ?
- Quel est le rendement quantique η (pourcentage de photons qui réalisent l'extraction d'un électron) de la photocathode, si le courant photoélectrique a une intensité $I = 16,3 \text{ mA}$.
- Maintenant un faisceau de rayons X parallèles de longueur d'onde $\lambda = 0,1 \text{ \AA}$ est dirigé vers la photocathode. Comparer la vitesse des photoélectrons émis avec c .

A.N : Masse de l'électron : $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Charge de l'électron : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Constante de Planck : $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Vitesse de la lumière : $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$

Exercice n°3 : (Effet Compton)

Nous avons vu en cours que l'étude de l'effet Compton s'effectue dans le cadre de la mécanique relativiste. Maintenant nous allons démontrer comment la mécanique classique permet de retrouver la même relation en supposant que la variation de fréquence ($\nu_1 - \nu_2$) est suffisamment négligeable devant (ν_1).

1. Mécanique relativiste :

- Écrire l'équation de la conservation de l'énergie avant et après le choc entre le photon et l'électron.
- Écrire les équations donnant la conservation des composantes de la quantité de mouvement sur les axes Ox et Oy .
- Déterminer l'expression de la quantité de mouvement de l'électron.
- Déduire la variation de la longueur d'onde $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$.

2. Mécanique classique :

- Écrire l'équation de la conservation de l'énergie avant et après le choc entre le photon et l'électron.
- Écrire les équations donnant la conservation des composantes de la quantité de mouvement sur les axes Ox et Oy .
- Déterminer l'expression de la quantité de mouvement de l'électron.
- Si la différence des fréquences ($\nu_1 - \nu_2$) est négligeable devant la fréquence (ν_1), déterminez l'expression de la variation de fréquence ($\nu_1 - \nu_2$) en fonction de l'angle de diffusion (θ).
- En déduire la variation de la longueur d'onde $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$.

3. Exprimer l'angle de déviation φ de l'électron.

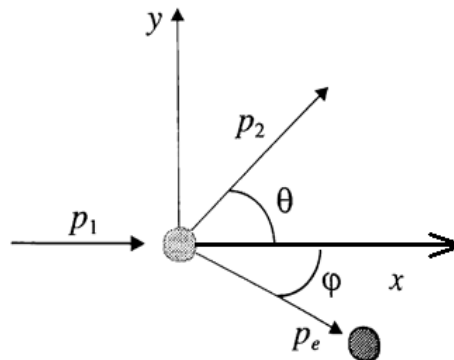


Figure 2 : Photon diffusé et électron de recul

Exercice n°4 : (Corps noir et température d'un astre)

Si les astres sont considérés comme des corps noirs, la température de surface d'une étoile peut être donc estimée à partir de la loi de déplacement de Wien :

$$\lambda_{max} \times T = 0,29 \text{ (cm.K)}$$

- Calculer la température de surface du Soleil, de l'étoile Polaire et de Sirius, sachant que leurs spectres présentent un maximum pour les longueurs d'onde respectives de $0,55 \mu\text{m}$; $0,35 \mu\text{m}$ et $0,29 \mu\text{m}$ (la constante de Wien est égale à $0,29 \text{ cm K}$).
- Admettant que la Terre et le Soleil rayonnent comme des corps noirs, calculer la température de la Terre, T_T , en fonction de celle du soleil T_S , du rayon du Soleil R_S et de la distance Terre - Soleil d_{TS} . La puissance émise par un corps noir exprimée en unité de surface est donnée par la loi de Stefan – Boltzmann suivante :

$$P = \sigma T^4 \text{ (W m}^{-2}\text{)}$$

$$(R_S = 7 \times 10^8 \text{ m, } d_{TS} = 150 \times 10^6 \text{ km})$$

Corrigé de la Série N°1 : Dualité Onde – corpuscule

Exercice n°1 : (Spectre électromagnétique)

Quelques remarques :

- Le domaine des ondes électromagnétique du visible est très étroit. Toutes les ondes électromagnétiques perceptibles à l'œil humain, c'est-à-dire toutes les couleurs se trouvent dans cette gamme.
- Cette gamme du visible se trouve entre l'ultraviolet et l'infrarouge, **entre 380 et 760nm**.
- Sur cette figure les ondes électromagnétiques les plus énergétiques sont les rayons gamma (ondes courtes) et les moins énergétiques sont les ondes longues.

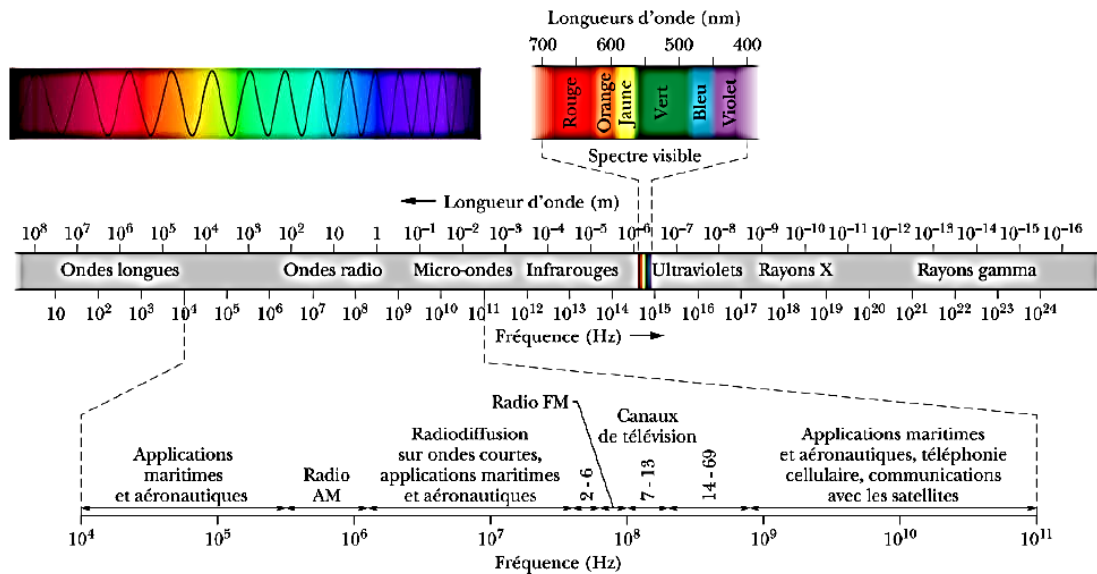


Figure 1 : Différents domaines du spectre électromagnétique

1. La relation de l'énergie (E) du photon exprimée en joule est :

$$E = h \nu \quad (\text{Joule})$$

Avec : h la constante de Planck égale à $6,626\,068\,76\,(52) \times 10^{-34}$ J s

ν : est la fréquence en Hz.

La fréquence ν est donnée par la relation :

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Avec : c la vitesse de la lumière égale à $2,997\,924\,58 \times 10^8$ m s⁻¹

λ : la longueur d'onde exprimée en mètre

Alors en fonction de la longueur d'onde (λ) l'énergie s'écrit :

$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (\text{Joule})$$

2. Energie du photon (E) en électronvolts (eV) :

Pour l'exprimer en électrons volts (eV) il suffit tout simplement de la diviser sur la valeur de $+e$, charge d'un l'électron avec le signe +, c'est-à-dire ($1,602\,176\,462 \times 10^{-19}$). Il faut savoir aussi que :

$$1 \text{ électrons volts (eV)} = 1,602\,176\,462 \times 10^{-19} \text{ joules}$$

Alors :

$$E(\text{eV}) = h \frac{c}{\lambda \times 1,602\,176\,462 \times 10^{-19}} \quad (\text{eV})$$

3. a) Pour exprimer l'énergie $E(\text{eV})$ en fonction la longueur d'onde λ en (nm), il suffit de remplacer toutes les constantes par leurs valeurs et de convertir la longueur d'onde λ du nanomètre (nm) en mètre (m), alors :

$$E(\text{eV}) = 6,626\,068\,76 \times 10^{-34} \times \frac{2,997\,924\,58 \times 10^8}{\lambda(\text{nm}) \times 10^{-9} \times 1,602\,176\,462 \times 10^{-19}} \left[\frac{\text{J} \cdot \text{s} \times \text{m/s}}{\text{m} \times \text{J}} \right] (\text{eV})$$

$$E(\text{eV}) = \frac{12,3984185734 \times 10^2}{\lambda(\text{nm})} (\text{eV})$$

$$E(\text{eV}) = \frac{1239,84185734}{\lambda(\text{nm})} \approx \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} (\text{eV})$$

- b) $E(\text{eV})$ en fonction du nombre d'ondes $\bar{\nu}$ en (cm^{-1}), il suffit de remplacer toutes les constantes par leurs valeurs et de convertir la longueur d'onde λ du centimètre (cm) en mètre (m), alors :

$$(\text{eV}) = 6,626\,068\,76 \times 10^{-34} \times \frac{2,997\,924\,58 \times 10^8}{\lambda(\text{cm}) \times 10^{-2} \times 1,602\,176\,462 \times 10^{-19}} \left[\frac{\text{J} \cdot \text{s} \times \text{m/s}}{\text{m} \times \text{J}} \right] (\text{eV})$$

$$E(\text{eV}) = \frac{12,3984185734 \times 10^{-5}}{\lambda(\text{cm})} (\text{eV})$$

Avec le nombre d'onde $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda(\text{cm})}$, la relation précédente devient :

$$E(\text{eV}) = 12,3984185734 \times 10^{-5} \times \frac{1}{\lambda(\text{cm})} (\text{eV})$$

$$E(\text{eV}) = 12,3984185734 \times 10^{-5} \times \bar{\nu} (\text{eV})$$

Ou :

$$E(\text{eV}) = 1240 \times 10^{-7} \times \bar{\nu} (\text{eV})$$

4. L'énergie en (eV) correspondante aux de longueurs d'onde limites du visible $\lambda=380$ nm et $\lambda=760$ nm :

- a. $\lambda=380$ nm: $E(\text{eV}) = \frac{1240}{380} = 3,263 (\text{eV})$,
b. $\lambda=760$ nm : $E(\text{eV}) = \frac{1240}{760} = 1,631 (\text{eV})$,

Exercice n°2 : (Effet photoélectrique)

1. L'énergie d'extraction du césium W_0 est égale à l'énergie correspondante au photon de longueur d'onde $\lambda_0 = 0,6 \mu\text{m}$, c'est-à-dire :

$$W_0 = E_0 = h \nu_0 = \frac{h}{\lambda_0} c$$

$$W_0 = \frac{6.62617 \times 10^{-34}}{0.6 \times 10^{-6}} \times 3 \times 10^8 = 3.313 \times 10^{-19} \text{ J} = 2.045 \text{ eV}$$

2. La longueur d'onde du faisceau lumineux est inférieure à celle correspondante au seuil photoélectrique, l'énergie du photon est donc suffisante pour arracher les électrons et les éjecter avec une vitesse non nulle.

L'énergie cinétique T est donnée alors par la relation suivante :

$$h \nu = W_0 + T \quad \text{D'où} \quad T = h \nu - W_0$$

$$T = h \nu - W_0 = \frac{h}{\lambda} c - \frac{h}{\lambda_0} c = \frac{6.62617 \times 10^{-34}}{0.5 \times 10^{-6}} \times 3 \times 10^8 - 3.313 \times 10^{-19}$$

$$T = 3.975 \times 10^{-19} - 3.313 \times 10^{-19} = 6.627 \times 10^{-20} = 0.409 \text{ eV}$$

La vitesse se déduit à partir de la relation suivante :

$$T = \frac{1}{2} m_e v^2 \quad \text{D'où} \quad v = \sqrt{\frac{2T}{m_e}} = 3.816 \times 10^5 \text{ (m/s)}$$

La vitesse des électrons est beaucoup plus faible que la vitesse c .

$$\text{Avec : } \frac{v}{c} = 1.272 \times 10^{-3}$$

3. Pour que l'énergie cinétique soit nulle il faut appliquer un potentiel électrostatique V_o tel que :

$$T + e V_o = 0 \quad \text{Ou} \quad \frac{1}{2} m_e v^2 = -e V_o$$

$$\text{C'est-à-dire un potentiel } V_o = -\frac{T}{e} = -\frac{6.627 \times 10^{-20}}{1.62 \times 10^{-19}} = -0.409 \text{ Volts}$$

4. Le rendement quantique est donné par la relation suivante :

$$\eta = \frac{n}{N}$$

Avec : n le nombre d'électrons émis par effet photoélectrique par unité de temps et N le nombre de photons illuminant la photocathode par unité de temps.

- le nombre d'électrons émis par effet photoélectrique par unité de temps est donné par :

$$I = n e$$

- le nombre de photons illuminant la photocathode par unité de temps est donné par :

$$P = N h \nu = N h \frac{c}{\lambda}$$

Alors le rendement s'écrit :

$$\eta = \frac{I h c}{e P \lambda} = \frac{16.3 \times 10^{-3}}{1.6 \times 10^{-19}} \times \frac{6.62617 \times 10^{-34}}{1 \times 0.5 \times 10^{-6}} \times 3 \times 10^8 = 0.04$$

$$\eta = 0.04 = 4 \%$$

5. La longueur d'onde du faisceau de rayons X est très inférieure (0.1 \AA) à celle correspondante au seuil photoélectrique. L'énergie des rayons X est suffisamment élevée pour arracher les électrons et les éjecter avec une grande vitesse.

L'énergie cinétique T est donnée alors par la relation suivante :

$$h \nu = W_o + T \quad \text{D'où} \quad T = h \nu - W_o$$

$$T = h \nu - W_o = \frac{h}{\lambda} c - \frac{h}{\lambda_o} c = \frac{6.62617 \times 10^{-34}}{0.1 \times 10^{-10}} \times 3 \times 10^8 - 3.313 \times 10^{-19}$$

$$T = 198.785 \times 10^{-16} - 3.313 \times 10^{-19} = 198.781 \times 10^{-16} \text{ J} = 122704.32 \text{ eV}$$

La vitesse se déduit à partir de la relation suivante :

$$T = \frac{1}{2} m_e v^2 \quad \text{D'où} \quad v = \sqrt{\frac{2T}{m_e}} = 2.09 \times 10^8 \text{ (m/s)}$$

La vitesse des électrons est beaucoup plus faible que la vitesse c .

Avec : $\frac{v}{c} = 0.7$ (la vitesse des électrons est proche à la vitesse c , un calcul relativiste est donc nécessaire)

Exercice n°3 : (Effet Compton)

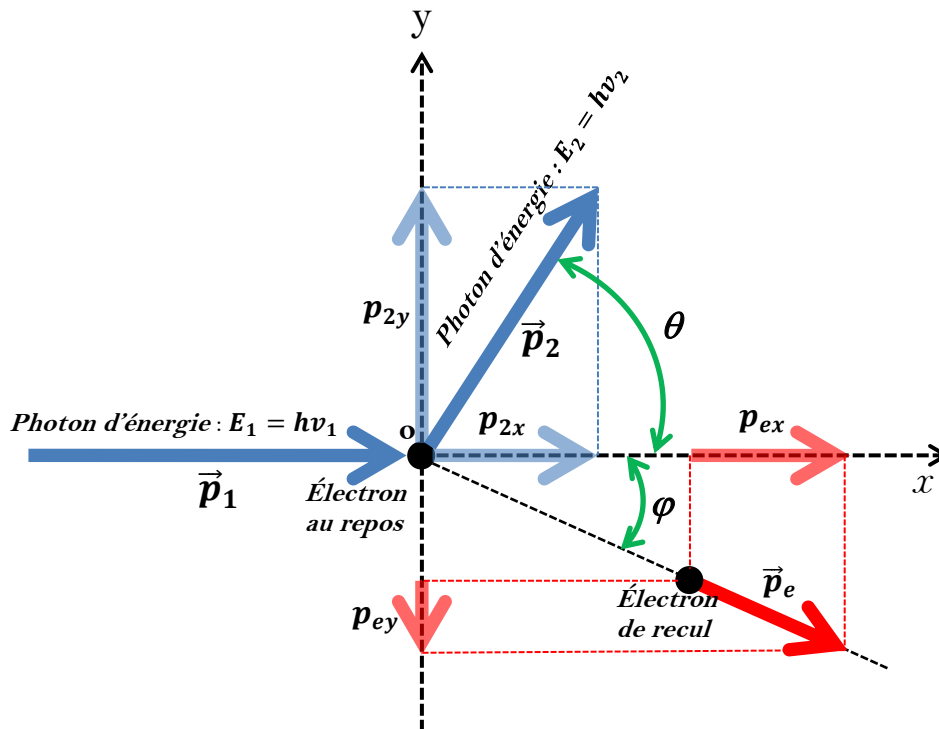
Dans le cadre de la mécanique relativiste l'énergie E d'une particule et sa quantité de mouvement (p) sont liées par la relation :

$$E = c (p^2 + m_e^2 c^2)^{1/2}$$

Avec : m_0 la masse de la particule au repos.

La quantité de mouvement du photon est : $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}$

La quantité de mouvement de l'électron est : $\vec{p}_e = m_e \vec{V}$



- Les composantes de la quantité de mouvement du photon sont :

Avant interaction avec l'électron suivant l'axe (Ox): $p_1 = \frac{h\nu_1}{c}$

Après l'interaction avec l'électron suivant l'axe (Ox): $p_{2x} = \frac{h\nu_2}{c} \cos \theta$

Après l'interaction avec l'électron suivant l'axe (Oy): $p_{2y} = \frac{h\nu_2}{c} \sin \theta$

- Les composantes de la quantité de mouvement de l'électron sont :

Avant l'interaction avec le photon l'électron est au repos alors : $p_e = 0$

Après l'interaction avec le photon : $\vec{p}_e = m_e \vec{V}$ et ses composantes sont :

$$p_{ex} = m_e V \cos \varphi$$

$$p_{ey} = -m_e V \sin \varphi$$

1. **Dans le cadre de la mécanique relativiste :**

a. La conservation de l'énergie avant et après le choc (interaction) entre le photon et l'électron s'écrit :

$$h \nu_1 + m_e c^2 = h \nu_2 + c (P_e^2 + m_e^2 c^2)^{1/2}$$

Avec :

$m_e c^2$: est l'énergie de l'électron au repos.

b. La conservation de la quantité de mouvement lors du choc permet d'écrire :

$$\vec{P}_1 = \vec{P}_2 + \vec{P}_e$$

Suivant l'axe (Ox) :

$$\frac{h \nu_1}{c} = \frac{h \nu_2}{c} \cos \theta + m_e V \cos \varphi$$

Suivant l'axe (Oy) :

$$0 = \frac{h \nu_2}{c} \sin \theta - m_e V \sin \varphi$$

c. Le triangle formé par les trois vecteurs liés par la relation quantité de mouvement conduit à la relation entre leurs modules, suivante :

$$P_e^2 = P_1^2 + P_2^2 - 2 P_1 P_2 \cos \theta$$

En fonction des fréquences respectives ν_1 et ν_2 , l'équation précédente s'écrit :

$$P_e^2 = \left(\frac{h \nu_1}{c} \right)^2 + \left(\frac{h \nu_2}{c} \right)^2 - 2 \frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{c^2} \cos \theta$$

d. La relation de conservation de l'énergie totale s'écrit :

$$\frac{h \nu_1}{c} + m_e c = \frac{h \nu_2}{c} + \left[\left(\frac{h \nu_1}{c} \right)^2 + \left(\frac{h \nu_2}{c} \right)^2 - 2 \frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{c^2} \cos \theta + m_e^2 c^2 \right]^{1/2}$$

$$\frac{h}{c}(\nu_1 - \nu_2) + m_e c = \left[\left(\frac{h \nu_1}{c} \right)^2 + \left(\frac{h \nu_2}{c} \right)^2 - 2 \frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{c^2} \cos \theta + m_e^2 c^2 \right]^{1/2}$$

$$\left[\frac{h}{c}(\nu_1 - \nu_2) + m_e c \right]^2 = \left[\left(\frac{h \nu_1}{c} \right)^2 + \left(\frac{h \nu_2}{c} \right)^2 - 2 \frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{c^2} \cos \theta + m_e^2 c^2 \right]$$

$$\frac{h^2}{c^2}(\nu_1 - \nu_2)^2 + (m_e c)^2 + 2 \frac{h}{c}(\nu_1 - \nu_2) m_e c = \left(\frac{h \nu_1}{c} \right)^2 + \left(\frac{h \nu_2}{c} \right)^2 - 2 \frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{c^2} \cos \theta + m_e^2 c^2$$

$$\left(\frac{h \nu_1}{c} \right)^2 + \left(\frac{h \nu_2}{c} \right)^2 - 2 \frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{c^2} + (m_e c)^2 + 2 \frac{h}{c}(\nu_1 - \nu_2) m_e c = \left(\frac{h \nu_1}{c} \right)^2 + \left(\frac{h \nu_2}{c} \right)^2 - 2 \frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{c^2} \cos \theta + m_e^2 c^2$$

Les termes de mêmes couleurs s'annulent et le reste donne l'équation suivante :

$$\frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{c^2} - \frac{h}{c}(\nu_1 - \nu_2) m_e c = \frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{c^2} \cos \theta$$

$$\frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{c^2} - \frac{h^2 \nu_1 \nu_2}{c^2} \cos \theta = \frac{h}{c}(\nu_1 - \nu_2) m_e c$$

$$\frac{h \nu_1 \nu_2}{c} (1 - \cos \theta) = (\nu_1 - \nu_2) m_e c$$

$$\nu_1 - \nu_2 = \frac{h \nu_1 \nu_2}{m_e c^2} (1 - \cos \theta)$$

Pour exprimer la variation de la longueur d'onde $\Delta \lambda$ il suffit de remplacer les fréquences par les relations suivantes :

$$\nu_1 = \frac{c}{\lambda_1} \quad \text{et} \quad \nu_2 = \frac{c}{\lambda_2}$$

Alors :

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{2h}{m_e c} \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^2 = 2 \lambda_c \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^2$$

2. **Dans le cadre de la mécanique classique :**

a. L'équation de la conservation de l'énergie avant et après le choc entre le photon et l'électron s'écrit :

$$h \nu_1 = h \nu_2 + \frac{1}{2} m_e V^2$$

b. La condition de la conservation de la quantité de mouvement permet d'écrire les équations sur les axes Ox et Oy sont :

$$\text{Suivant l'axe } Ox : \quad \frac{h \nu_1}{c} = \frac{h \nu_2}{c} \cos \theta + m_e V \cos \varphi$$

$$\text{Suivant l'axe } Oy : \quad 0 = \frac{h \nu_2}{c} \sin \theta - m_e V \sin \varphi$$

c. La relation ; $\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi = 1$ permet d'éliminer l'angle φ entre les relations précédentes, alors :

$$\frac{h \nu_1}{c} - \frac{h \nu_2}{c} \cos \theta = m_e V \cos \varphi$$

$$\frac{h \nu_2}{c} \sin \theta = m_e V \sin \varphi$$

Pour les deux équations, la somme des carrés permet de déduire le carré de la quantité de mouvement de l'électron p_e^2 de la manière suivante :

$$\left(\frac{h}{c} \right)^2 (\nu_1 - \nu_2 \cos \theta)^2 = (m_e V \cos \varphi)^2$$

$$\left(\frac{h \nu_2}{c} \sin \theta \right)^2 = (m_e V \sin \varphi)^2$$

Ou :

$$h^2 (\nu_1 - \nu_2 \cos \theta)^2 = c^2 (m_e V \cos \varphi)^2 \dots\dots\dots(1)$$

$$(h \nu_2 \sin \theta)^2 = c^2 (m_e V \sin \varphi)^2 \dots\dots\dots(2)$$

Le développement de la première équation donne ;

$$h^2 \nu_1^2 + h^2 (\nu_2 \cos \theta)^2 - 2 h^2 \nu_1 \nu_2 \cos \theta = c^2 (m_e V \cos \varphi)^2$$

L'addition avec la deuxième équation donne :

$$h^2 \nu_1^2 + h^2 \nu_2^2 - 2 h^2 \nu_1 \nu_2 \cos \theta = c^2 (m_e V)^2$$

Addition et soustraction de la même quantité : ($2 h^2 \nu_1 \nu_2$)

$$h^2 \nu_1^2 + h^2 \nu_2^2 - 2 h^2 \nu_1 \nu_2 + 2 h^2 \nu_1 \nu_2 - 2 h^2 \nu_1 \nu_2 \cos \theta = c^2 p_e^2$$

$$h^2 (\nu_1 - \nu_2)^2 + 2 h^2 \nu_1 \nu_2 (1 - \cos \theta) = c^2 p_e^2$$

Enfin la quantité de mouvement de l'électron est :

$$p_e = m_e V = \frac{h}{c} \sqrt{(\nu_1 - \nu_2)^2 + 2 \nu_1 \nu_2 (1 - \cos \theta)}$$

d. A partir de la conservation de l'énergie suivante :

$$h \nu_1 = h \nu_2 + \frac{1}{2} m_e V^2$$

La quantité de mouvement de l'électron s'écrit :

$$2 m_e h (\nu_1 - \nu_2) = p_e^2$$

Après substitution de la quantité de mouvement de l'électron dans la relation suivante :

$$h^2 (\nu_1 - \nu_2)^2 + 2 h^2 \nu_1 \nu_2 (1 - \cos \theta) = c^2 p_e^2$$

Elle devient :

$$h^2 (\nu_1 - \nu_2)^2 + 2 h^2 \nu_1 \nu_2 (1 - \cos \theta) = c^2 2 m_e h (\nu_1 - \nu_2)$$

Si la différence des fréquences $(\nu_1 - \nu_2)$ est négligeable devant la fréquence (ν_1) , le premier terme est donc négligeable devant le deuxième terme, alors la relation devient :

$$2 h^2 \nu_1 \nu_2 (1 - \cos \theta) = c^2 2 m_e h (\nu_1 - \nu_2)$$

$$\nu_1 - \nu_2 = \frac{h \nu_1 \nu_2 (1 - \cos \theta)}{m_e c^2}$$

Avec : $\nu_1 = \frac{c}{\lambda_1}$ et $\nu_2 = \frac{c}{\lambda_2}$

Elle s'écrit :

$$\left(\frac{c}{\lambda_1} - \frac{c}{\lambda_2} \right) = \frac{h \frac{c}{\lambda_1} \frac{c}{\lambda_2} (1 - \cos \theta)}{m_e c^2}$$

$$c^2 \left(\frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\lambda_1 \lambda_2} \right) = c^2 \frac{h (1 - \cos \theta)}{\lambda_1 \lambda_2 m_e c^2}$$

$$\Delta \lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{h}{m_e c^2} (1 - \cos \theta)$$

La relation : $1 - \cos \theta = 2 \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right)$;

$$\Delta \lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{h}{m_e c^2} \left(\cos^2 \frac{\theta}{2} + \sin^2 \frac{\theta}{2} - \cos^2 \frac{\theta}{2} + \sin^2 \frac{\theta}{2} \right)$$

$$\Delta \lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \frac{2 h}{m_e c} \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^2 = 2 \lambda_C \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^2$$

Avec : $\lambda_C = \frac{2 h}{m_e c}$

- e. Les relations de la quantité de mouvement permettent de déduire l'angle φ en fonction de l'angle de diffusion θ .

Suivant l'axe Ox : $m_e V \cos \varphi = \frac{h \nu_1}{c} - \frac{h \nu_2}{c} \cos \theta$

Suivant l'axe Oy : $m_e V \sin \varphi = \frac{h \nu_2}{c} \sin \theta$

Alors :

$$\tan \varphi = \frac{\frac{h \nu_2}{c} \sin \theta}{\frac{h \nu_1}{c} - \frac{h \nu_2}{c} \cos \theta} = \frac{\nu_2 \sin \theta}{\nu_1 - \nu_2 \cos \theta}$$

Exercice n°4 : (Corps noir et température d'un astre)

1. D'après la relation de Wien, la température est donnée par la relation suivante :

$$T = \frac{0,29}{\lambda_{\max}} (K)$$

Alors les températures sont :

Soleil : $\lambda_{\max} = 0,55 \mu m = 0,55 \times 10^{-4} cm \Rightarrow T_{\text{Soleil}} = \frac{0,29}{0,55 \times 10^{-4}} = 5273 K$

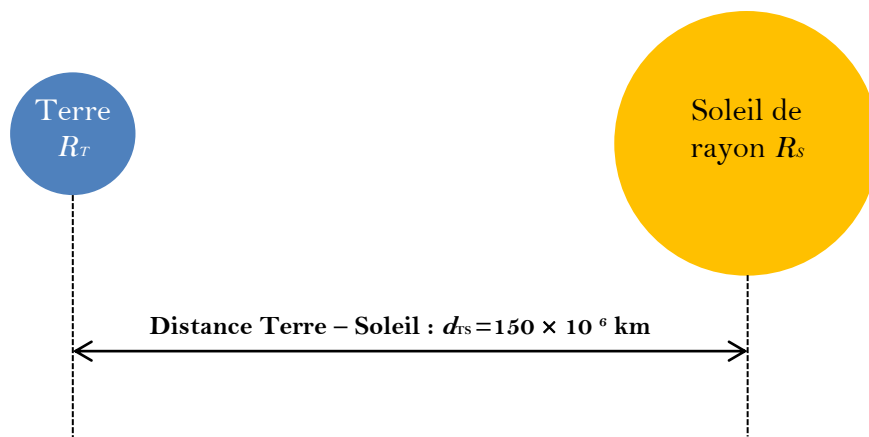
Etoile polaire : $\lambda_{\max} = 0,35 \mu m = 0,35 \times 10^{-4} cm \Rightarrow T_{\text{Etoile polaire}} = \frac{0,29}{0,35 \times 10^{-4}} = 8286 K$

Sirius : $\lambda_{\max} = 0,29 \mu m = 0,29 \times 10^{-4} cm \Rightarrow T_{\text{Sirius}} = \frac{0,29}{0,29 \times 10^{-4}} = 10000 K$

2. Température de la Terre (T_T) en fonction de la température du soleil (T_S), du rayon du Soleil R_S et de la distance Terre - Soleil d_{TS} . La puissance émise par un corps noir de température T , exprimée en unité de surface, est donnée par la loi de Stefan – Boltzmann suivante :

$$P = \sigma T^4 \quad (W m^{-2})$$

Avec les données : $R_S = 7 \times 10^8 m$ et $d_{TS} = 150 \times 10^6 km$.



Explication de la solution :

Le soleil est considéré un corps noir, la puissance totale émise par toute la surface du soleil est :

$$P_S = \sigma T_S^4 \times S_S \quad (W m^{-2}) \text{ avec } T_S \text{ la température du soleil et } S_S = 4 \pi R_S^2, \text{ la surface du soleil.}$$

$$P_S = 4 \pi \sigma T_S^4 R_S^2$$

Cette puissance totale est émise dans tout l'espace et seulement une petite fraction arrive sur la surface de la terre P_T qui se trouve à une distance d_{TS} . Il faut donc calculer cette puissance P_T reçue par la terre (voir schéma). Pour la calculer on suppose que la terre se trouve sur une sphère de rayon d_{TS} et de centre O, le même centre du soleil, dans ce cas :

La puissance reçue par la surface de cette sphère de rayon d_{TS} est exactement égale à la puissance totale émise par le soleil et celle reçue par la terre P_T correspond à une surface égale à $S_T = \pi R_T^2$ (c'est la surface de la terre qui coupe la sphère de rayon d_{TS}). Alors, la règle trois donne le résultat suivant :

$$4 \pi d_{T-S}^2 \rightarrow 4 \pi \sigma T_S^4 R_S^2$$

$$\pi R_T^2 \rightarrow P_T$$

Alors ;

$$P_T = \frac{\pi R_T^2 \times 4 \pi \sigma T_S^4 R_S^2}{4 \pi d_{T-S}^2} = \frac{\sigma \pi T_S^4 R_T^2 \times R_S^2}{d_{T-S}^2} \dots\dots\dots(\text{équation 1})$$

D'une autre part, la terre est aussi considérée comme corps noir, alors la puissance totale P_T émise s'exprime aussi par la loi de Stefan – Boltzmann ;

$$P_T = \sigma T_T^4 \times S_T = 4 \pi \sigma T_T^4 R_T^2 \dots\dots\dots(\text{équation 2})$$

Enfin, l'égalité des deux équations (1) et (2) donne :

$$4 \pi \sigma T_T^4 R_T^2 = \frac{\sigma \pi T_S^4 R_T^2 \times R_S^2}{d_{T-S}^2}$$

$$T_T^4 = T_S^4 \frac{R_S^2}{4 d_{T-S}^2} \Rightarrow T_T = T_S \sqrt{\frac{R_S}{2 d_{T-S}}}$$

$$T_T = 5273 \sqrt{\frac{7 \times 10^8}{2 \times 150 \times 10^9}} = 5273 \sqrt{\frac{7 \times 10^8}{300 \times 10^9}} = 255 \text{ K } (-18^\circ \text{C})$$



Chapitre II : Le modèle planétaire de Rutherford

- II.1. Introduction (spectre atomique)
- II.2. Formule de Balmer et généralisation de Ritz
- II.3. Le modèle planétaire de Rutherford
 - II.3.1. Vitesse de l'électron dans une orbite circulaire
 - II.3.2. Énergie totale de l'électron
 - II.3.3. Échec du modèle planétaire
- II.4. Le modèle de Bohr : (1913)
 - II.4.1. Orbites stationnaires de Bohr
 - II.4.2. Quantification du moment cinétique
- II.5. Les insuffisances du modèle de Bohr
- II.6. Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

Chapitre II : Le modèle planétaire de Rutherford

II.1. Introduction : (*spectre atomique de l'atome d'hydrogène : H*)

Les expériences de Anders Jonas Angström effectuées en 1862 sur l'hydrogène atomique montrent que ce dernier émet de la lumière (**des photons visibles**) à des fréquences bien déterminées : 4341, 4862 et 6564Å. Elles sont caractéristiques seulement à cet élément chimique, l'hydrogène atomique (H), traits fins de couleur blanche (figure II.1). Il note comme remarques importantes le caractère de la discontinuité des fréquences émises ainsi que la différence des distances entre raies successives. En plus, des résultats similaires sont également observés pour d'autres éléments chimiques tels que le mercure (Hg) et le néon (Ne), voir figure II.1. A cette époque, ce phénomène d'émission de raies est totalement incompréhensible en physique classique.

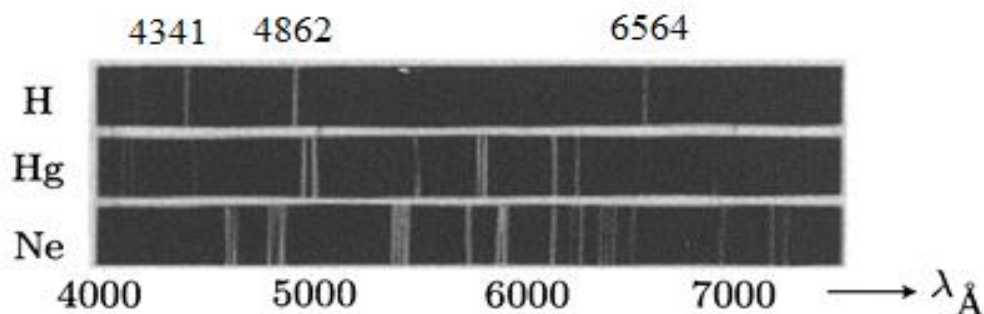


Figure II.1 : Spectres de raies dans le visible de l'hydrogène (H), de mercure (Hg) et de néon (Ne). La longueur d'onde est exprimée en Å.

Conclusion : Chaque élément chimique possède son propre spectre de raies d'émission caractéristiques.

II.2. Formule de Balmer et généralisation de Ritz

L'émission de la lumière par des atomes peut être réalisée à l'aide d'une vapeur d'atomes confinée dans un tube à décharge. Expérimentalement, le champ électrique créé aux bornes de ce tube provoque l'ionisation des atomes. Les électrons ainsi libérés sont ensuite accélérés, et sur leurs trajectoires vont entrer en interaction avec les autres atomes de la vapeur. Ce processus permet de les exciter à un état d'énergie élevé, c'est-à-dire état excité de l'atome. Le retour à l'état fondamental, l'atome excité doit donc libérer une quantité d'énergie vers l'extérieur sous forme de photons d'énergie égale à ($E=h\nu$). La lumière émise par les atomes forme un spectre de raies, bien séparées les unes des autres.

Lors d'une étude quantitative effectuée sur le spectre d'émission de l'hydrogène atomique, Balmer a observé que les longueurs d'onde des quatre raies découvertes par Angström obéissaient

à une formule dite « **magique** » où interviennent seulement des nombres entiers. Ces longueurs d'onde, exprimées en Å, s'obtiennent respectivement par multiplication une certaine longueur d'onde, précisément 3645,6 Å par les valeurs de (9/5), (16/12), (25/21) et (36/32). Il a aussi remarqué que les numérateurs indiquent le début de la série n^2 avec n entier supérieur ou égal à 3 et les dénominateurs sont les différences de carrés ($n^2 - 2^2$). L'ensemble des raies observées forme une série appelée série de Balmer, les longueurs d'onde sont données par la relation suivante : (voir aussi la figure II.2)

$$\lambda(\text{Å}) = B_a \frac{p^2}{p^2 - 4} \quad (\text{C'est la formule historique de Balmer})$$

Avec : $B_a = 3645,6 \text{ Å}$: appelée la constante de Balmer

Cette relation s'écrit aussi sous la forme :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{4}{B_a} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{p^2} \right) = Ry \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

Avec : $p = 3 ; 4 ; \dots$ et $Ry = \frac{4}{B_a} = 109677,6 \text{ cm}^{-1}$ (appelée constante de Rydberg)

Pour déterminer toutes les transitions de l'hydrogène, la formule de Balmer s'écrit :

$$\frac{1}{\lambda} = Ry \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

(Généralisée par Rydberg en 1888, c'est la formule de Rydberg)

Avec : $p = n+1, n+2, \dots$

Alors : $n = 1$ (couche K, série de Lyman) dans l'ultraviolet (figure II.3)

$n = 2$ (couche L, série de Balmer)

$n = 3$ (couche M, série de Paschen)

$n = 4$ (couche N, série de Brackett)

$n = 5$ (couche O, série de Pfund)

.....

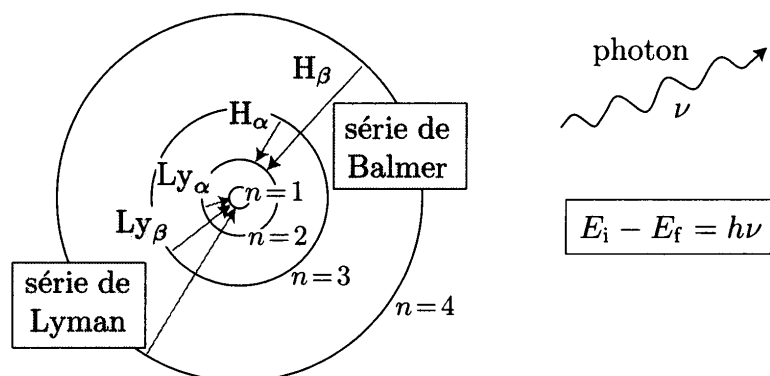


Figure II.2 : Représentation selon Bohr de l'émission d'un photon par un atome d'hydrogène.

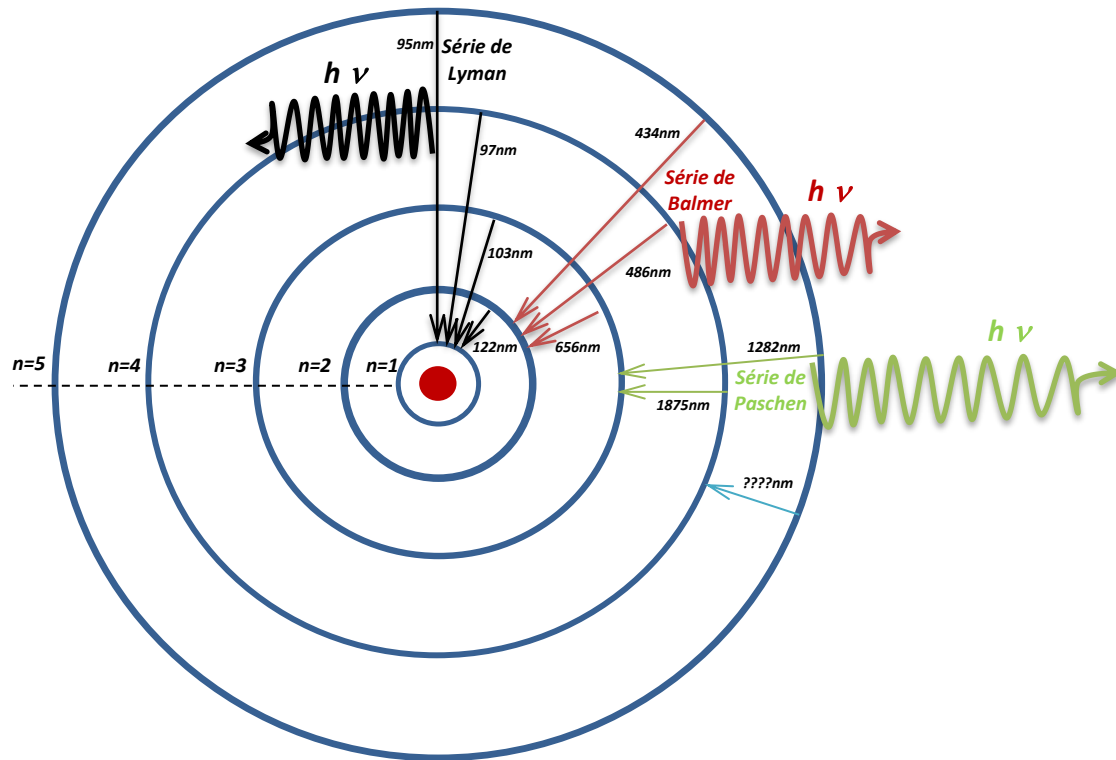


Figure II.3 : Représentation des séries observées pour l'atome d'hydrogène

Les d'observations spectroscopiques effectuées sur d'autres atomes ont permis à Ritz de généraliser la formule de Balmer. Il propose d'exprimer les longueurs d'onde de luminescence, lumière émise, de tout atome par la différence entre deux quantités appelées termes spectraux (T_n). Selon Ritz (1908), la longueur (λ_{np}) d'onde de toute raie atomique peut être exprimée en fonction des termes spectraux T_n et T_p :

$$\frac{1}{\lambda_{np}} = T_n - T_p \quad (\text{C'est la règle de Ritz})$$

Question importante :

Quel est le modèle théorique qui est capable d'expliquer ces résultats expérimentaux ? c'est-à-dire de retrouver la relation de Balmer ?

II.3. Le modèle planétaire de Rutherford

Le modèle atomique de Rutherford appelé aussi modèle planétaire est basé sur les observations de Geiger et Marsden (1909) réalisées sur l'effet de bombardement d'un film mince, en or, de quelques micromètres (μm) d'épaisseur, par un faisceau de particules alpha (α = noyau de l'atome d'hélium He^{2+}). Dans ces expériences, les observations montrent qu'une grande partie des particules alpha (α) passent à travers le film d'or **sans changement de direction** ! Qu'est-ce que ça veut dire et de quoi est-elle composée la matière ? Elles les ont conduits à conclure que ces atomes d'or sont principalement constitués de **vide**. En plus, l'étude effectuée sur les particules

alpha (α) déviées démontre que la masse de l'atome est concentrée seulement dans un tout petit corps appelé noyau de charge $(+Ze)$. **Noter que, le diamètre d'un atome est de l'ordre de 1Å et celui du noyau de 10^4 à 10^5 fois plus petit.**

Dans son modèle, Rutherford suppose que les électrons, particules chargées négativement, tournent en orbite autour d'un noyau qui porte une charge positive. Son modèle est assimilé à celui du système solaire où la force de gravitation est remplacée par la force électrostatique attractive. Les caractéristiques de ces deux forces, c'est qu'elles sont proportionnelles à l'inverse du carré de la distance (r) au centre et tracent les mêmes trajectoires elliptiques et hyperboliques.

II.3.1. Vitesse de l'électron dans une orbite circulaire

Dans le cas d'une trajectoire circulaire de rayon (r), cas particulier de l'ellipse, la force d'attraction électrostatique (\vec{F}_{att}), force de Coulomb dirigée vers le noyau, est exprimée par la relation suivante, voir figure II.4 :

$$\vec{F}_{att} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} \vec{u}; \quad \vec{u} : \text{Vecteur unitaire}$$

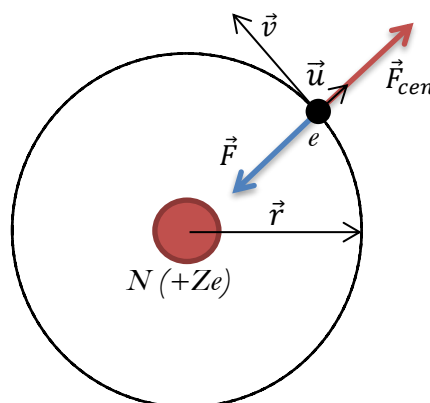


Figure II.4 : Schéma de l'atome planétaire à un électron (orbite circulaire)

Le déplacement de l'électron avec une vitesse (\vec{v}) sur son orbite lui permet sous l'effet d'une force dirigée vers l'extérieur de rester sur son orbite et de ne pas « tomber » sur le noyau, c'est la force centrifuge (\vec{F}_{cen}). Elle est exprimée en fonction de la vitesse de l'électron, de sa masse et du rayon (r) de son orbite.

$$\vec{F}_{cen} = m \frac{v^2}{r} \vec{u}$$

Pour que l'électron reste dans son orbite, les deux forces doivent vérifier la condition d'équilibre suivante :

$$\vec{F}_{att} + \vec{F}_{cen} = \vec{0}$$

Alors ;

$$\frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{Z e^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}$$

$$\frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{Z e^2}{r} = m v^2$$

Et de déduire la vitesse selon la relation :

$$v^2 = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{Z e^2}{m r}$$

II.3.2. Énergie totale de l'électron

L'énergie totale (E_T) de l'électron est égale à la somme de son énergie cinétique (E_{cin}) et de son énergie potentielle (E_p).

$$E_T = E_{cin} + E_p$$

Avec l'énergie cinétique :

$$E_{cin} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{8 \pi \epsilon_0} \frac{Z e^2}{r}$$

Et l'énergie potentielle :

$$dE_p = -F dr$$

$$\int_{\infty}^r dE_p = - \int_{\infty}^r F_{att} dr$$

$$E_p(r) - E_p(\infty) = - \int_{\infty}^r - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{Z e^2}{r^2} dr$$

$$E_p(r) - E_p(\infty) = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0} \int_{\infty}^r \frac{1}{r^2} dr$$

L'énergie potentielle à l'infini $E_p(\infty)$ est nulle, alors :

$$E_p(r) = \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0} \left[-\frac{1}{r} - \left(-\frac{1}{\infty} \right) \right]$$

$$E_p(r) = - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$$

L'énergie totale est :

$$E_T = E_{cin} + E_p = \frac{1}{8 \pi \epsilon_0} \frac{Z e^2}{r} - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$$

$$E_T = - \frac{Z e^2}{8 \pi \epsilon_0 r}$$

$$E_T = \frac{1}{2} E_p = - E_{cin}$$

L'énergie totale de l'électron E_T est négative

II.3.3. Échec du modèle planétaire

Selon la théorie de l'électromagnétisme, les électrons qui décrivent des orbites sont considérés des particules chargées et accélérées (*trajectoire non rectiligne*). Ils émettent constamment un rayonnement de fréquence égale exactement à la fréquence de rotation autour du noyau. Cela veut dire que, l'énergie totale de l'électron n'est pas conservée. Il faut noter que, l'énergie totale est une énergie électrostatique négative proportionnelle à $\left(-\frac{1}{r}\right)$ et si l'énergie de l'électron diminue par émission d'un rayonnement, le rayon (r) de l'orbite doit donc diminuer et sa vitesse augmente. L'électron va donc tracer une trajectoire spirale et finir par tomber sur le noyau en un temps très court, seulement en quelques 10^{-11} s, d'où l'échec du modèle planétaire de Rutherford.

II.4. Le modèle de Bohr : (1913)

Lors de l'étude du modèle planétaire de Rutherford, Bohr a développé une théorie basée sur le principe de Ritz et le photon d'Einstein en introduisant à la mécanique classique quelques conditions de quantification. Il a introduit la **quantification du moment cinétique** et la **quantification de l'énergie**. Ces grandeurs ne peuvent donc varier que par « quanta », c'est-à-dire, par quantités discrètes (multiples d'une unité quantique minimale).

Ces démonstrations ont permis d'expliquer les spectres observés dans le cas de l'atome d'hydrogène. Si l'atome émet de la lumière, c'est qu'il libère de l'énergie sous forme de photons en passant d'un état initial d'énergie E_i à un autre état final d'énergie inférieure ($E_f < E_i$).

La conservation de l'énergie impose alors au photon émis d'avoir une fréquence ν satisfaisant :

$$E_i = E_f + h \nu \Leftrightarrow E_i - E_f = h \nu \Leftrightarrow \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{h c} (E_i - E_f)$$

Cette relation s'écrit aussi :

$$(E_i - E_f) = h c \frac{1}{\lambda} = h c (T_n - T_p)$$

Avec : $p > n, T_n > T_p$

Selon Bohr, les énergies de l'atome ne sont pas réparties continument, mais d'une manière discontinue.

L'énergie du niveau n est donnée par la relation suivante :

$$E_n = - h c T_n$$

Soit ;

$$E_n = - h c \frac{Ry}{n^2}$$

Remarque :

Il revient à Bohr seul d'avoir proposé la première description théorique quantitative des spectres atomiques.

II.4.1. Orbites stationnaires de Bohr

Selon Bohr, la relation précédente montre bien que l'énergie E_n est quantifiée, ce qui veut dire que le moment cinétique lui aussi est quantifié ainsi que le rayon R de la trajectoire de l'électron. Il est donc nécessaire de caractériser le mouvement de l'électron autour du noyau. En raison de l'équilibre entre la force centrifuge (\vec{F}_γ) et la force de Coulomb (\vec{F}_{e-N}) autour du noyau, la trajectoire de l'électron est circulaire, figure II.5. Alors,

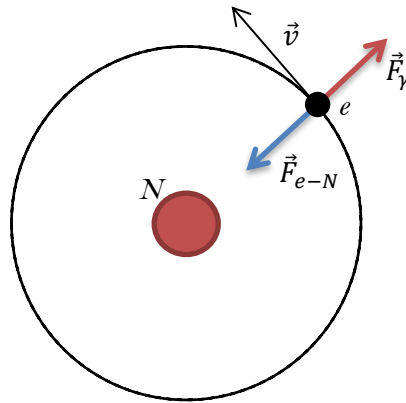


Figure II.5 : Mouvement de l'électron autour du noyau

L'égalité des deux forces donne ;

$$m \frac{v^2}{R} = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{R^2}$$

Et donne :

$$m v^2 = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{R}$$

On a aussi, l'énergie cinétique :

$$E_{cin} = \frac{1}{2} m v^2$$

Et l'énergie potentielle :

$$E_{pot} = -\frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{R}$$

L'énergie totale s'écrit :

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{pot}$$

Alors :

$$E_{tot} = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{R} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{R} \right) - \left(\frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{R} \right)$$

$$E_{tot} = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{R} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{R} \right) - \left(\frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{R} \right)$$

$$E_{tot} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^2}{R} \right)$$

$$E_{tot} = -E_{cin} = +\frac{1}{2} E_{pot}$$

II.4.2. Quantification du moment cinétique

Le moment cinétique est une constante du mouvement (la force est centrale), la relation vectorielle est donnée par :

$$\vec{J} = \vec{R} \wedge \vec{p} \quad \text{Ou} \quad \vec{J} = \vec{R} \wedge m \vec{v} \quad \text{avec : } \vec{R} \perp \vec{v}$$

Le module du moment cinétique est donc :

$$J = m v R$$

D'après l'une des relations précédentes :

$$m v^2 R = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0}$$

Ce qui permet d'écrire la relation suivante :

$$J v = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \Rightarrow v = \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 J}$$

L'énergie totale s'écrit aussi en fonction du moment cinétique J :

$$E_{tot} = -E_{cin} = -\frac{1}{2} m \left(\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 J} \right)^2$$

D'après la formule de Rydberg, le moment cinétique est aussi quantifié. La relation s'écrit aussi sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_p - E_n = h v \\ \Delta E &= E_p - E_n = \frac{h c}{\lambda} = Ry h c \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \\ -\frac{1}{2} m \left(\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 J_p} \right)^2 - \left[-\frac{1}{2} m \left(\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 J_n} \right)^2 \right] &= Ry h c \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \end{aligned}$$

Alors :

$$\frac{m e^4}{2 (4 \pi \epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{J_n^2} - \frac{1}{J_p^2} \right) = Ry h c \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

Par identification :

$$\frac{m e^4}{2 (4 \pi \epsilon_0)^2} \frac{1}{J_n^2} = Ry h c \frac{1}{n^2}$$

$$J_n^2 = \frac{m n^2 e^4}{2 (4 \pi \epsilon_0)^2} \frac{1}{Ry h c}$$

Soit :

$$J_n = \frac{n e^2}{4 \pi \epsilon_0} \sqrt{\frac{m}{2 Ry h c}}$$

Ou :

$$J_n = n \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \sqrt{\frac{m}{2 Ry h c}}$$

$$J_n = n \frac{h}{2 \pi} = n \hbar$$

Cette relation exprime la quantification du moment cinétique. Le moment cinétique de l'électron en mouvement sur son orbite ne peut prendre comme valeurs que des multiples entiers n de l'unité $(h/2\pi)$, où h est la constante de Planck.

Avec la constante :

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{m}{2Ryhc}} \approx 0.159 h \approx \frac{h}{2\pi} = \hbar$$

L'énergie totale est aussi quantifiée, elle s'écrit :

$$E_n = -\frac{1}{2} m \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 n \hbar} \right)^2 = -\frac{m e^4}{2 (4\pi\epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2}$$

Pour $n=1$, l'énergie $E_n = -13.605\,691\,72\,eV \approx -13.60\,eV$

En fonction de la constante fondamentale de la physique atomique (α), appelée aussi la constante de l'électrodynamique quantique ou constante de la structure fine, l'énergie s'écrit :

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

$$E_n = -\frac{\alpha^2}{2n^2} m c^2$$

La quantification de l'énergie et du moment cinétique entraîne celle du rayon de l'orbite, R , et de la vitesse (constante) v , ce qui permet d'écrire le moment cinétique avec l'indice n :

$$J_n = m v_n R_n = n \hbar$$

Cette équation exprime la stabilité des orbites affirmée par Bohr (états stationnaires). Le périmètre des cercles (orbites), est un multiple entier d'une certaine longueur : $\lambda = \frac{h}{m v_n}$, C'est la longueur d'onde associée à l'électron.

$$2\pi R_n = n \frac{h}{m v_n} = n \lambda$$

Le rayon R se déduit de la relation de l'énergie : $E_{tot} = E_n = \frac{1}{2} E_{pot}$

$$-\frac{m e^4}{2 (4\pi\epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0) R_n}$$

$$R_n = n^2 \frac{\hbar^2}{m \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)}$$

Pour $n = 1$, le rayon est : $R_1 = a_o = \frac{\hbar^2}{m \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)} = 0.529 \text{ \AA}$

C'est le rayon de la première orbite de Bohr.

Alors :

$$R_n = n^2 a_o$$

Où a_o est appelée rayon de la première orbite de Bohr de l'hydrogène.

Remarques :

1. Pour un atome de masse M , la bonne constante de Rydberg est donnée par :

$$R_{yM} = R_{y\infty} \frac{1}{1 + \frac{m}{M}} ; \text{ avec : } m \text{ la masse de l'électron et } R_{y\infty} = 109700 \text{ cm}^{-1}$$

Cette correction de masse permet de distinguer le spectre de l'hydrogène (H) de celui du deutérium (D). Les deux isotopes peuvent donc être identifiés par une analyse fine de leurs spectres.

2. Pour un atome hydrogénoïde, atome avec seulement 1 électron, de charge nucléaire ($+Ze$) l'énergie est donnée par la relation générale suivante :

$$E_n = - \frac{m Z^2 e^4}{2 (4 \pi \epsilon_0)^2 n^2 \hbar^2} = - \frac{E_R Z^2}{n^2}$$

$$E_n = - \frac{E_R Z^2}{n^2}$$

Avec : E_R la constante énergétique de Rydberg qui est égale à ($E_R = 13.60 \text{ eV} = 2.174 \times 10^{-18} \text{ J}$) :

$$E_R = \frac{1}{2} m \left[\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 \hbar} \right]^2$$

Et le rayon de l'orbite est donné par :

$$R_n = n^2 \frac{a_0}{Z}$$

Ce sont les seules orbites permises (orbites stationnaires) par la condition de quantification du moment cinétique orbital.

3. Les nombres d'ondes des raies sont aussi donnés par :

$$\frac{1}{\lambda} = Z^2 R_y \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

4. Le modèle de Bohr permet non seulement de calculer la constante de Rydberg, mais aussi d'identifier les raies d'émission des atomes hydrogénoïdes.

II.5. Les insuffisances du modèle de Bohr

Malgré toutes ses réussites avec l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes, le modèle de Bohr présente quelques insuffisances. En effet, il ne permet pas d'expliquer le spectre d'émission des **atomes à plusieurs électrons** ni de définir de manière parfaite les **orbitales atomiques**. En plus, il n'est pas possible à l'aide de ce modèle, *théorie des quanta*, de calculer les **intensités des raies émises**.

En conséquence, l'étude de ces propriétés ne peut être effectuée que dans le cadre d'une autre théorie plus générale et cohérente, c'est celle de la **mécanique quantique** (depuis 1926).

II.6. Diagramme énergétique de l'atome d'hydrogène

Les transitions électroniques possibles entre niveaux (n_i et n_f), dans l'atome d'hydrogène, sont représentées par des flèches dans le schéma de la figure II.6 (*diagramme énergétique*). Il faut noter que dans chaque série il existe un nombre infini de transitions électroniques, c'est-à-dire un nombre infini de raies émises ou de photons émis.

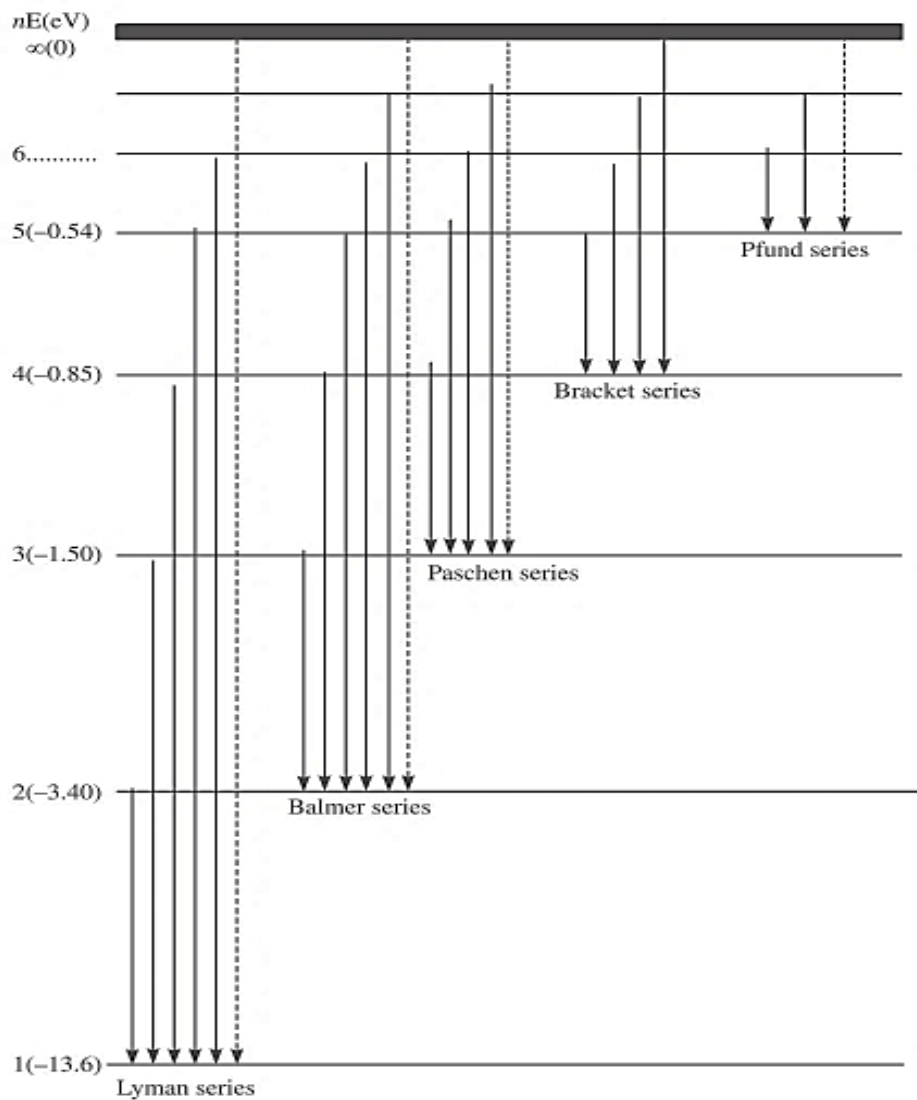


Figure II.6 : Diagramme énergétique et transitions électroniques dans l'atome d'hydrogène

Université A. Mira de Béjaïa
Faculté des sciences exactes
Département de Physique

Série N°2 : Spectroscopie de l'atome d'Hydrogène

Exercice n°1 : (Spectroscopie de l'atome d'hydrogène)

Les longueurs d'onde des raies d'émission de l'atome d'hydrogène (H) sont données par la relation suivante : $\frac{1}{\lambda} = Ry_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$; **Avec** : n et p des entiers strictement positifs où $p > n$.

La constante de Rydberg exprimée en (cm^{-1}) est : $Ry(H) = 109\,675,8 \text{ cm}^{-1}$.

1. Déterminer les longueurs d'onde extrêmes, λ_{\min} et λ_{\max} , des cinq premières séries d'émission de l'atome d'hydrogène ; Lyman ($n = 1$), Balmer ($n = 2$), Paschen ($n = 3$), Brackett ($n = 4$) et Pfund ($n = 5$).
2. Représenter par un schéma, en fonction de la longueur d'onde, les cinq premières séries d'émission de l'atome d'hydrogène puis discuter la présence de zones sombres sur le spectre.
3. Quelle est la longueur d'onde λ_{\max} de la série qui vient juste après celle de Pfund ?
4. Calculer, en électronvolts (eV), l'énergie d'ionisation correspondante à l'état fondamental ?

Exercice n°2 : (Spectroscopie de l'atome d'hydrogène, suite)

Les spectres d'émission obtenus par les expériences d'Angström (1862) et de Balmer (1885), effectuées sur les atomes d'hydrogène (H), de mercure (Hg) et de néon (Ne), montrent que les raies observées entre 4000\AA et 7600\AA sont bien séparées les unes des autres et situées aux positions non-équidistantes, voir figure ci-dessous.

1. Expliquer pourquoi ces raies sont observées entre 4000\AA et 7600\AA .
2. Dans le cas de l'atome d'hydrogène, donner la relation permettant d'exprimer la longueur d'onde (λ) des raies émises en fonction des nombres entiers n et p puis identifier les transitions observées à 4341 ; 4862 et 6564\AA , c'est-à-dire trouver les nombres positifs n et p .
3. Quelle est l'origine du doublet, *raie de faible intensité*, observée à 4862\AA ? Expliquer.
4. La « série de Humphreys » est une autre série du spectre d'hydrogène atomique, ses raies sont observées dans l'infrarouge entre $3281,4 \text{ nm}$ et $12\,368 \text{ nm}$. Quelles sont les transitions mises en jeu ? (Calculer n et p)
5. Calculer les longueurs d'onde des transitions intermédiaires.

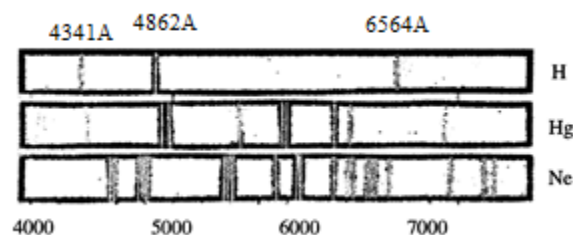


Figure : Spectres de raies dans le visible de l'hydrogène (H), de mercure (Hg) et de néon (Ne). La longueur d'onde est exprimée en \AA .

Exercice n°3 :

Si un atome d'hydrogène dans l'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 ?

1er cas : $\lambda_1 = 97,28 \text{ nm}$; $\lambda_2 = 1\,879 \text{ nm}$

2ème cas : $\lambda_1 = 97,28 \text{ nm}$; $\lambda_2 = 78,15 \text{ nm}$

Exercice n°4 :

Si l'électron de l'hydrogène est excité au niveau N ($n = 5$), combien de raies peuvent être émises lors de son retour au niveau K ($n = 1$) ? Classez les transitions correspondantes par fréquence décroissante des photons émis.

Corrigé de la Série N°2 : Spectroscopie de l'atome d'Hydrogène

Exercice n°1 : (Spectroscopie de l'atome d'hydrogène)

1. La plus petite longueur d'onde d'une série se déduit lorsque p tend vers l'infini, alors :

$$\frac{1}{\lambda_{\min}} = Ry \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad \text{Ou} \quad \lambda_{\min} = \frac{n^2}{Ry}$$

La plus grande longueur d'onde se déduit lorsque p est égal à $(n + 1)$, alors :

$$\frac{1}{\lambda_{\max}} = Ry \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right) = Ry \left(\frac{(n+1)^2 - n^2}{n^2 (n+1)^2} \right) = Ry \left(\frac{2n+1}{n^2 (n+1)^2} \right)$$

$$\lambda_{\max} = \frac{n^2 (n+1)^2}{Ry (2n+1)} = \lambda_{\min} \frac{(n+1)^2}{(2n+1)}$$

Alors :

Lyman ($n = 1$):

$$\lambda_{\min} = \frac{1^2}{Ry} \Rightarrow \lambda_{\min} = 91,12 \times 10^{-7} \text{ cm} = 91,12 \text{ nm} \text{ et } \lambda_{\max} = \lambda_{\min} \frac{(1+1)^2}{(2+1)} = 121,49 \text{ nm}$$

Balmer ($n = 2$):

$$\lambda_{\min} = \frac{2^2}{Ry} \Rightarrow \lambda_{\min} = 364,71 \times 10^{-7} \text{ cm} = 364,71 \text{ nm} \text{ et } \lambda_{\max} = \lambda_{\min} \frac{(2+1)^2}{(4+1)} = 364,71 \frac{3^2}{5} = 656,48 \text{ nm}$$

Paschen ($n = 3$):

$$\lambda_{\min} = \frac{3^2}{Ry} \Rightarrow \lambda_{\min} = 820,08 \times 10^{-7} \text{ cm} = 820,08 \text{ nm} \text{ et } \lambda_{\max} = \lambda_{\min} \frac{4^2}{7} = 1874,47 \text{ nm}$$

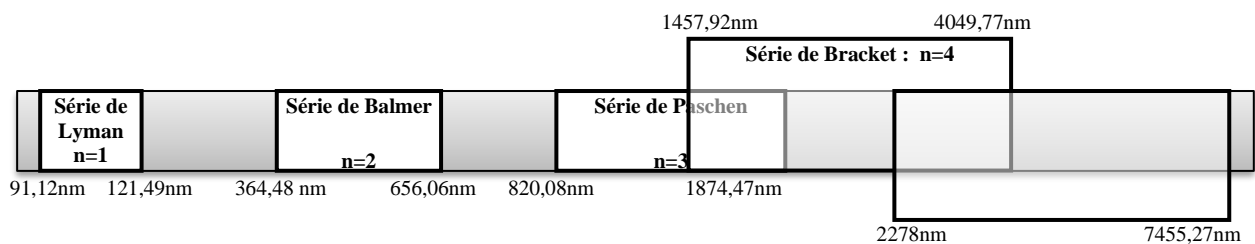
Bracket ($n = 4$):

$$\lambda_{\min} = \frac{4^2}{Ry} \Rightarrow \lambda_{\min} = 1457,92 \times 10^{-7} \text{ cm} = 1457,92 \text{ nm} \text{ et } \lambda_{\max} = \lambda_{\min} \frac{5^2}{9} = 4049,77 \text{ nm}$$

Pfund ($n = 5$):

$$\lambda_{\min} = \frac{5^2}{Ry} \Rightarrow \lambda_{\min} = 2278 \times 10^{-7} \text{ cm} = 2278 \text{ nm} \text{ et } \lambda_{\max} = \lambda_{\min} \frac{6^2}{11} = 7455,27 \text{ nm}$$

2. Représentation des cinq premières séries d'émission de l'atome d'hydrogène (**H**) :



3. La longueur d'onde λ_{\max} de la série qui vient juste après celle de Pfund est :
Pour la série de Pfund ($n = 5$) et celle qui vient juste après ($n = 6$)
Alors :

$$\lambda_{\max} = \frac{n^2 (n+1)^2}{Ry (2n+1)} = \lambda_{\min} \frac{7^2}{13} = 3280,32 \frac{7^2}{13} = 12364,28 \text{ nm}$$

4. L'énergie d'ionisation en électronvolts (eV) de l'état fondamental correspond à λ_{\min} de la série de Lyman, alors :

$$E_i = \frac{1240}{\lambda_{\min}} = \frac{1240}{91,12} = 13,608 \text{ eV}$$

Exercice n°2 : (Spectroscopie de l'atome d'hydrogène, suite)

1. Ces raies sont observées entre 4000Å et 7600Å parce qu'elles se trouvent dans le domaine visible.
2. La relation permettant d'exprimer la longueur d'onde (λ) des raies émises en fonction des nombres entiers n et p est la formule :

$$\frac{1}{\lambda} = Ry \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right) \quad (\text{Généralisée par Rydberg en 1888, appelée formule de Rydberg})$$

Avec : $p = n+1, n+2, \dots$

Et :

- $n = 1$ (couche K, série de Lyman) dans l'ultraviolet
- $n = 2$ (couche L, série de Balmer) dans la gamme visible
- $n = 3$ (couche M, série de Paschen)
- $n = 4$ (couche N, série de Brackett)

La série visible est celle de Balmer ($n = 2$: c'est la couche L), alors les transitions observées à 4341 ; 4862 et 6564Å, correspondent respectivement aux valeurs suivantes de p :

$$p = 3 : \lambda = 656,4 \text{ nm}$$

$$p = 4 : \lambda = 486,2 \text{ nm}$$

$$p = 5 : \lambda = 434,1 \text{ nm}$$

3. L'origine du doublet observé avec la raie à 4862 Å est principalement dû à la présence de l'isotope d'hydrogène (Deutérium).
4. Les transitions mises en jeu sont :

D'après la formule de *Rydberg* :

$$\frac{1}{\lambda} = Ry \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

Les longueurs d'onde extrêmes sont données par les relations suivantes :

- La plus petite longueur d'onde dans la série se déduit lorsque p tend vers l'infini, alors :

$$\frac{1}{\lambda_{min}} = Ry \left(\frac{1}{n^2} \right) \quad \text{Ou} \quad \lambda_{min} = \frac{n^2}{Ry}$$

La plus petite longueur d'onde est $\lambda_{min} = 3281,4 \text{ nm}$, alors :

$$\lambda_{min} = \frac{n^2}{Ry} = 3281,4 \text{ nm} \quad \text{D'où} \quad n = 6$$

Alors, les transitions mises en jeu sont celles de $n = 6$ et $p > 6$.

- La plus grande longueur d'onde se déduit lorsque p est égal à $(n + 1)$, alors :

$$\frac{1}{\lambda_{max}} = Ry \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right) = Ry \left(\frac{(n+1)^2 - n^2}{n^2 (n+1)^2} \right) = Ry \left(\frac{2n+1}{n^2 (n+1)^2} \right)$$

$$\lambda_{\max} = \frac{n^2 (n+1)^2}{Ry (2n+1)} = \lambda_{\min} \frac{(n+1)^2}{(2n+1)}$$

La plus grande longueur d'onde est $\lambda_{\max} = 12368 \text{ nm}$, alors les transitions mises en jeu sont :

($n = 6$ et $p = 7$) ; ($n = 6$ et $p = 8$) ; ($n = 6$ et $p = 9$) ; ($n = 6$ et $p = 10$) ; ($n = 6$ et $p = 11$) ; ($n = 6$ et $p = 12$)

5. Calculer les longueurs d'onde des transitions intermédiaires. Les longueurs d'onde correspondantes aux transitions intermédiaires sont :

$$\begin{aligned} n = 6 \text{ et } p = 8 : \lambda &= 7502,50 \text{ nm} \\ n = 6 \text{ et } p = 9 : \lambda &= 5908,24 \text{ nm} \\ n = 6 \text{ et } p = 10 : \lambda &= 5128,66 \text{ nm} \\ n = 6 \text{ et } p = 11 : \lambda &= 4672,52 \text{ nm} \\ n = 6 \text{ et } p = 12 : \lambda &= 4376,46 \text{ nm} \end{aligned}$$

Exercice n°3 :

1er cas : $\lambda_1 = 97,28 \text{ nm}$; $\lambda_2 = 1879 \text{ nm}$

L'atome d'hydrogène dans l'état fondamental ($n=1$) absorbe un photon de longueur d'onde λ_1 , l'électron passe au niveau p d'énergie supérieure, alors ;

$$\frac{1}{\lambda_1} = Ry_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right), Ry(H) = 109737 \text{ cm}^{-1}$$

Cette relation permet de déduire la valeur de p selon la relation :

$$p = \sqrt{\frac{\lambda_1 Ry n^2}{\lambda_1 Ry - n^2}}$$

Dans ce cas : $\lambda_1 = 97,28 \text{ nm} = 97,28 \times 10^{-7} \text{ cm}$

Et $n = 1$

$$p = \sqrt{\frac{97,28 \times 10^{-7} \times 109737}{97,28 \times 10^{-7} \times 109737 - 1}} = \sqrt{16} = 4$$

Donc l'électron passe au niveau $p=4$

Lors d'émission d'un photon de longueur d'onde $\lambda_2 = 1879 \text{ nm}$, l'électron va donc descendre du niveau 4 à un autre niveau $n = ?$ d'énergie inférieure, alors :

$$\frac{1}{\lambda_2} = Ry_H \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{4^2} \right)$$

La valeur de n est déduite à partir de la relation :

$$n = \sqrt{\frac{\lambda_2 Ry p^2}{\lambda_2 Ry + p^2}}$$

Avec : $p=4$ et $\lambda_2 = 1879 \text{ nm} = 1879 \times 10^{-7} \text{ cm}$

$$n = \sqrt{\frac{1879 \times 10^{-7} \times 109737 \times 4^2}{1879 \times 10^{-7} \times 109737 + 4^2}} = \sqrt{\frac{329913}{36619}} = 3$$

L'électron donc passe au niveau $n=3$.

2ème cas : $\lambda_1 = 97,28 \text{ nm}$; $\lambda_2 = 78,15 \text{ nm}$

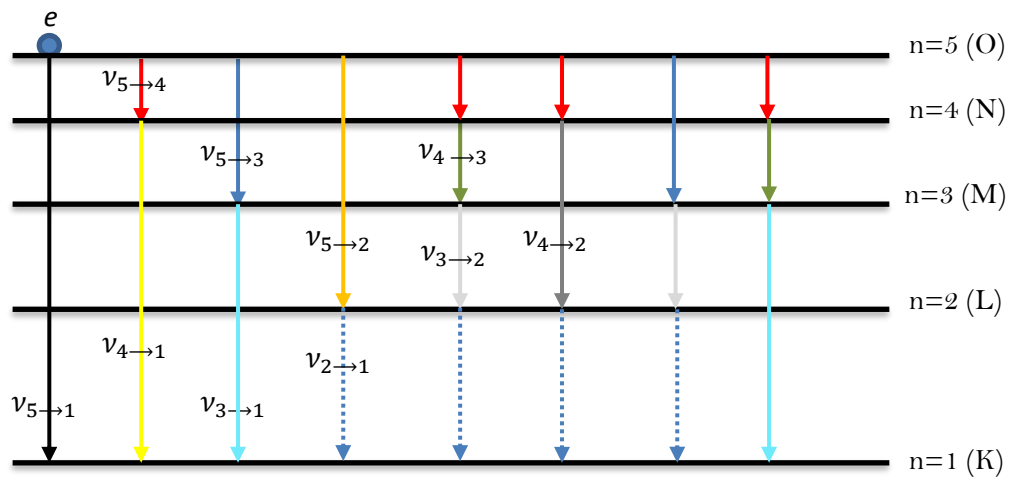
Dans ce cas, $\lambda_2 = 78,15 \text{ nm}$ est légèrement supérieure à $\lambda_1 = 97,28 \text{ nm}$. Il est donc possible que ce soit le même niveau $n=1$.

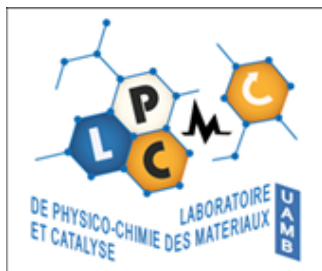
$$n = \sqrt{\frac{78,15 \times 10^{-7} \times 109737 \times 4^2}{78,15 \times 10^{-7} \times 109737 + 4^2}} = \sqrt{\frac{13,72}{16,86}} = 1$$

Exercice n°4 :

Si l'électron de l'hydrogène est excité au niveau N ($n = 5$), dix raies peuvent être émises lors de son retour au niveau K ($n = 1$). Le classement par ordre décroissant de fréquences des photons émis est comme suite, voir aussi le schéma ci-dessous.

$$\nu_{5 \rightarrow 1} > \nu_{4 \rightarrow 1} > \nu_{3 \rightarrow 1} > \nu_{2 \rightarrow 1} > \nu_{5 \rightarrow 2} > \nu_{4 \rightarrow 2} > \nu_{3 \rightarrow 2} > \nu_{5 \rightarrow 3} > \nu_{4 \rightarrow 3} > \nu_{5 \rightarrow 4}$$





Chapitre III : Spectroscopie atomique

III.1. Définitions : potentiel d'ionisation, potentiel d'excitation et affinité électronique

III.1.1. Potentiel d'ionisation

III.1.2. Potentiel d'excitation « *Etat excité de l'atome* »

III.1.3. Affinité électronique

III.2. Principe de combinaison de Ritz

III.3. Spectres atomiques

III.4. Raies d'émission et effet Doppler

III.5. Largeur des raies spectrales

III.6. Principe d'incertitude d'Heisenberg (*WERNER HEISENBERG : 1901-1976*)

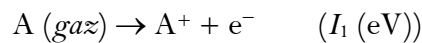
III.7. Durée de vie de l'état excité atomique

Chapitre III : Spectroscopie atomique

III.1. Définitions : potentiel d'ionisation, potentiel d'excitation et affinité électronique

III.1.1. Potentiel d'ionisation

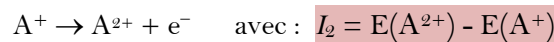
Le potentiel d'ionisation (I) est défini comme étant l'énergie nécessaire pour éjecter, en phase gazeuse et à température 0 K, un des électrons d'un atome (éjecter complètement un électron de son noyau). Il est possible d'ioniser un atome (A) plusieurs fois, c'est-à-dire il devient (A^+), (A^{2+}), et ainsi de suite jusqu'à (A^{Z+}). Dans un atome, le potentiel d'ionisation (I_1) correspondant à la première ionisation, atome chargé positivement (A^+), est inférieur à (I_2) potentiel d'ionisation de la deuxième ionisation (voir tableau III.1). Les valeurs expérimentales montrent que le potentiel d'ionisation (I_n) est de plus en plus élevé avec le nombre d'ionisations n , ceci est bien clair, car pour éjecter un électron des couches proches du noyau il faut plus d'énergie.



Le potentiel d'ionisation est :

$$I_1 = E(A^+) - E(A)$$

L'énergie (I_2) de la deuxième ionisation correspond à la réaction :



Et l'énergie (I_n) de la $n^{\text{ième}}$ ionisation correspond à la réaction :



La figure III.1 illustre l'évolution du potentiel d'ionisation (*première ionisation*) de quelques éléments chimiques de gaz rares (He, Ne, Ar, Kr, Xe et Rn) et quelques éléments alcalins (Li, Na, K, Rb et Cs). Le graphe montre clairement que les gaz rares sont des éléments considérés les moins faciles à ioniser et les alcalins sont les éléments les plus faciles à ioniser.

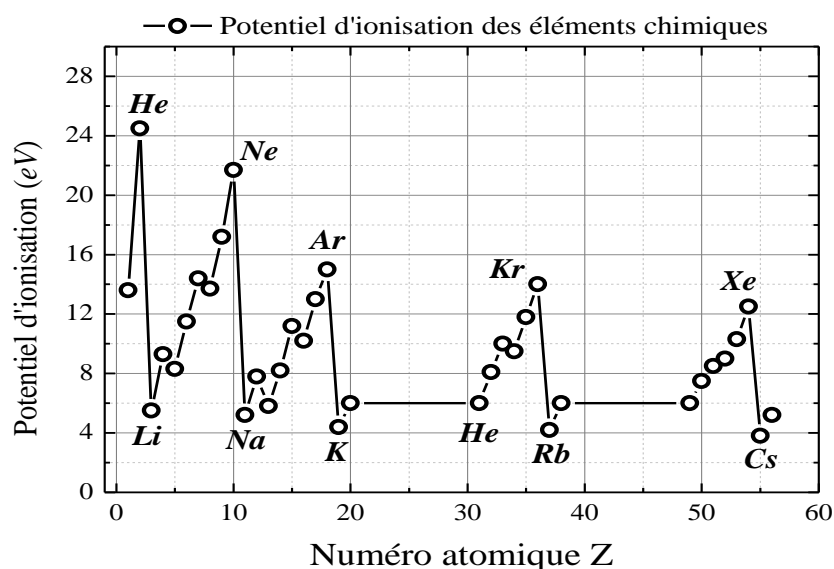


Figure III.1. Évolution du potentiel d'ionisation (eV) des atomes, de l'hydrogène au radon, en fonction du numéro atomique Z de l'élément.

Le tableau III.1 regroupe les valeurs de l'énergie en (eV) correspondantes à la première et la deuxième d'ionisation.

Tableau III.1. *Énergie de la première et la deuxième d'ionisation en (eV).*
(1 eV = 96,49 kJ.mol⁻¹ = 23,056 kcal.mol⁻¹)

H 13,6																	He 24,5 54,2	
Li 5,37 75,3	Be 9,5 18,1											B 8,3 24,2	C 11,2 24,3	N 14,5 29	O 13,6 35	F 18,0 34	Ne 21,6 40,9	
Na 5,14 44	Mg 7,6 15											Al 5,96 18,7	Si 8,15 16,2	P 10,3 19,8	S 10,36 23,3	Cl 13,0 23,8	Ar 15,7 27,7	
K 4,3 31,8	Ca 6,1 11,8	Sc 6,6 12,8	Ti 6,8 13,6	V 6,8 14,1	Cr 6,7 16,6	Mn 7,4 15,7	Fe 7,8 16,2	Co 7,9 17,1	Ni 7,7 18,2	Cu 7,7 20,3	Zn 9,4 17,9	Ga 6 20,5	Ge 7,9 15,9	As 10 18,6	Se 9,8 21,2	Br 11,8 21,8	Kr 14 24,4	
Rb 4,2 27,5	Sr 5,7 11	Y 6,6 12,3	Zr 7 14,0	Nb 6,8 7,2	Mo 7,2					Pd 8,3 19,8	Ag 7,6 21,4	Cd 9 16,8	In 5,8 18,9	Sn 7,3 14,6	Sb 8,6 18,6	Te 9 18,6	I 10,5 19,1	Xe 12,1 21,2
Cs 3,9 25,1	Ba 5,2 10	La 5,6 11,4	Hf 5,5	Ta 7,9	W 8					Pt 9	Au 9,3 20,0	Hg 10,5 18,6	Tl 6,1 20,4	Pb 7,4 15	Bi 7,3 16,7	Po 8,4	At 9,5	Rn 10,8
Fr	Ra 5,28																	

Remarques :

- L'énergie de première ionisation I_1 est la différence entre l'énergie totale de l'atome et l'énergie totale de l'ion une fois positif (***chacun dans leur état fondamental***).
- L'ionisation est une perte d'électron(s), elle est équivalente à une oxydation.
- Il faut plus d'énergie pour ioniser un atome que pour l'exciter.
- Plus le potentiel d'ionisation (I) est faible plus l'élément est réducteur.
- Si le potentiel d'ionisation ($I > 25-30$ eV), l'ionisation par voie chimique devient impossible.
- D'après les valeurs du potentiel d'ionisation, les métaux alcalins de la colonne 1 de la classification périodique, Li, Na... ne peuvent exister qu'à l'état monovalent.
- Les alcalino-terreux (colonne 2) Be, Mg... existent à l'état de cations divalents.
- Les éléments comme Al, Ga..., peuvent atteindre la valence trois (A^{3+}).
- Pour un ion libre, il est difficile de dépasser ce degré d'oxydation (la valence trois).

III.1.2. Potentiel d'excitation « Etat excité de l'atome »

Un atome (A) est dit qu'il est dans un état excité noté (A^*) si l'un de ses électrons passe de sa couche électronique fondamentale (état initial, noté i) à une couche électronique d'énergie supérieure (état final, noté f). Généralement, l'excitation d'un électron est possible après absorption d'une quantité suffisante d'énergie (ΔE) égale à la différence entre le niveau final et le niveau initial, figure III.2.

$$\Delta E = E_f - E_i$$

Il faut noter que l'état excité d'un atome est instable, l'électron va donc revenir à sa couche électronique initiale et libère la même quantité d'énergie absorbée sous forme d'émission d'un photon d'énergie ($\Delta E = h \nu$) (figure III.2), c'est la désexcitation de l'atome, alors :

$$\Delta E = E_f - E_i = h \nu$$

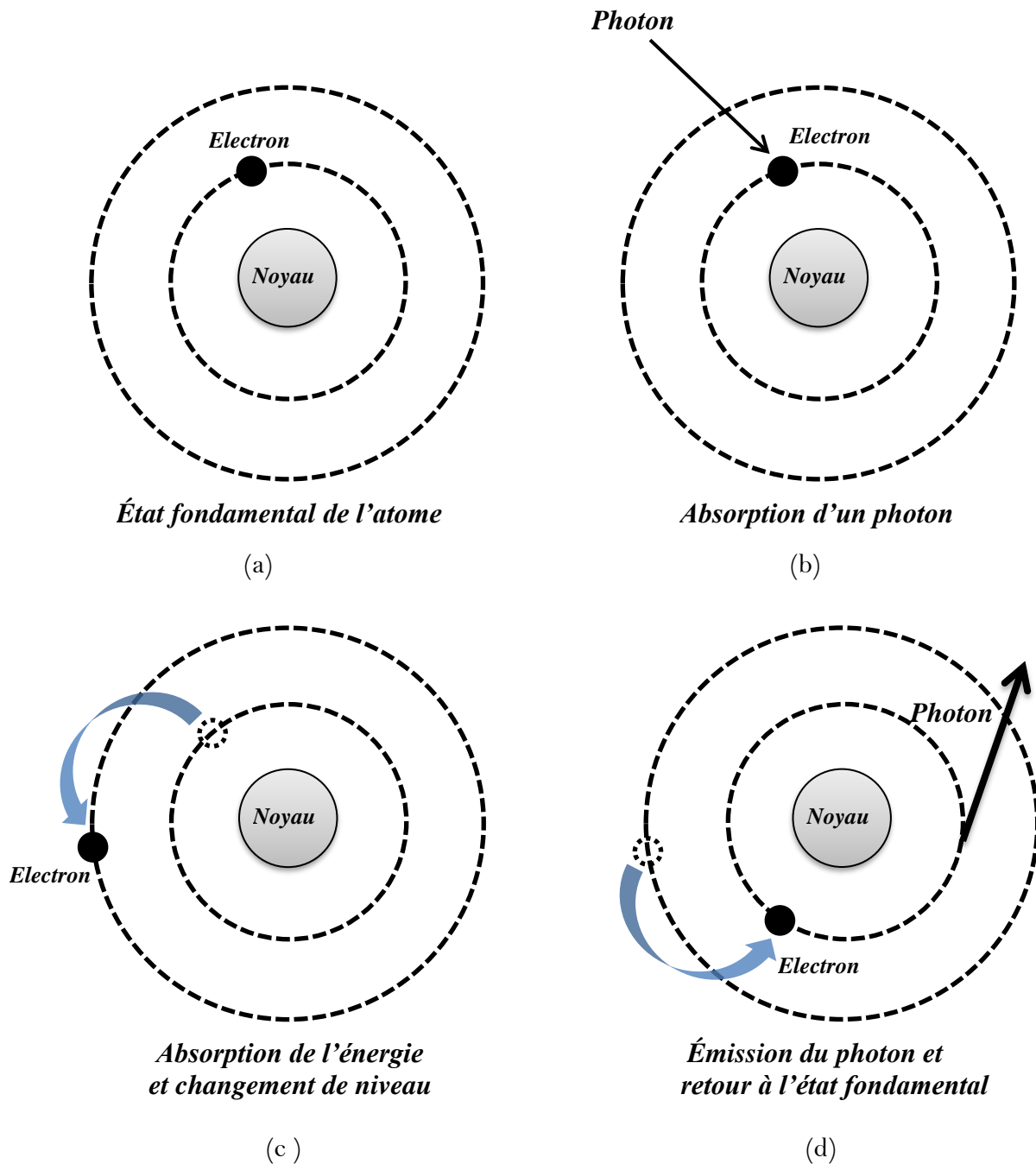
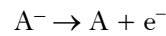


Figure III.2. Les différentes étapes entre état fondamental, état excité et émission d'un photon dans un atome

III.1.3. Affinité électronique

L'affinité électronique notée \mathcal{A} est une énergie égale à la différence entre l'énergie totale de l'atome et l'énergie totale de l'ion une fois négatif (atome avec 1 électron de plus), chacun dans leur état fondamental. C'est-à-dire :



L'affinité \mathcal{A} est donc donnée par :

$$\mathcal{A} = E(A) - E(A^-)$$

Le tableau III.2, illustre les valeurs de l'affinité électronique en (eV) de quelques éléments chimiques.

Tableau III.2 : Affinités électroniques en (eV) de quelques éléments chimiques.

Atome A	Configuration électronique de A	Affinité électronique (eV)	Configuration électronique de A^-
H	1s	0,75	(He)
Li	(He)2s	0,62	(He)2s ²
Be	(He)2s ²	- 0,19	(He)2s ² 2p ¹
Na	(Ne)2s	0,34	(Ne)2s ²
C	(He)2s ² 2p ²	1,25	(He)2s ² 2p ³
Si	(Ne)2s ² 2p ²	1,84	(Ne)2s ² 2p ³
N	(He)2s ² 2p ³	- 0,1	(He)2s ² 2p ⁴
P	(Ne)3s ² 3p ³	0,7	(Ne)3s ² 3p ⁴
O	(He)2s ² 2p ⁴	1,47	(He)2s ² 2p ⁵
S	(Ne)3s ² 3p ⁴	2,07	(Ne)3s ² 3p ⁵
F	(He)2s ² 2p ⁵	3,45	(Ne)
Cl	(Ne)3s ² 3p ⁵	3,61	(Ar)
Br	(Ar)4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	3,36	(Kr)
I	(Kr)5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	3,06	(Xe)

Remarques :

- Si l'affinité est négative ($\mathcal{A} < 0$), ceci veut dire que cet ion négatif n'existe pas et impossible de se former. Autrement dit, la configuration électronique de (A^-) n'est pas possible, voir dans le tableau les cas de N et Be.
- Expérimentalement, la valeur de l'affinité électronique d'un élément chimique est difficile à déterminer.

III.2. Principe de combinaison de Ritz

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les raies émises par un atome sont classées en séries spectrales, par exemple les différentes séries de l'atome de l'hydrogène : séries de Lyman, de Blamer, de Paschen et

Principe de combinaison de Ritz (1908) : Selon le principe de Ritz, les nombres d'ondes des raies spectrales issues d'un même élément, même atome ou ion, sont égaux à des différences ou à des sommes de nombre d'ondes d'autres paires de raies connues de cet élément. C'est-à-dire n'importe quelle raie spectrale d'un atome ou d'un ion peut être déterminée à partir des combinaisons possibles entre deux termes spectraux caractéristiques.

La figure III.3, illustre le principe de combinaison de Ritz. La différence d'énergie émise sous forme d'une raie, photon de fréquence $\nu_{l,n}$, résulte d'une transition électronique d'un niveau d'énergie E_l vers un autre niveau d'énergie inférieur E_n , elle s'écrit :

$$h \nu_{l,n} = E_l - E_n = E_l - E_m + E_m - E_n$$

Cette relation peut être exprimée aussi par la relation suivante :

$$\hbar \omega_{l,n} = E_l - E_n = E_l - E_m + E_m - E_n$$

Ou en fonction des fréquences correspondantes aux différences d'énergies $(E_l - E_m)$ et $(E_m - E_n)$ sous la forme suivante :

$$\hbar \omega_{l,n} = \hbar \omega_{l,m} + \hbar \omega_{m,n} \Rightarrow \omega_{l,n} = \omega_{l,m} + \omega_{m,n}$$

Noter que les séries spectrales résultent des transitions entre les niveaux d'énergie supérieur vers un niveau fondamental commun E_n , figure III.3.

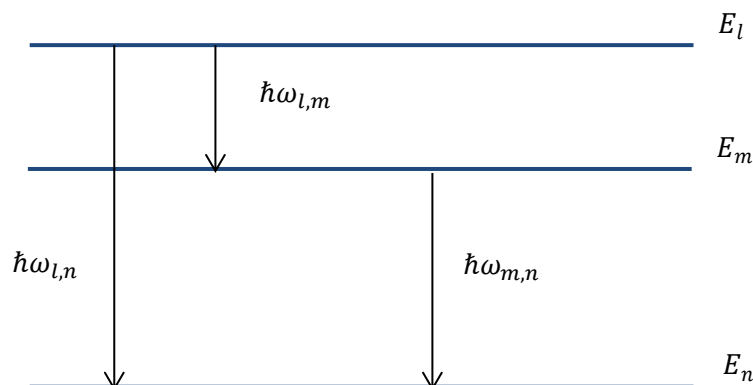
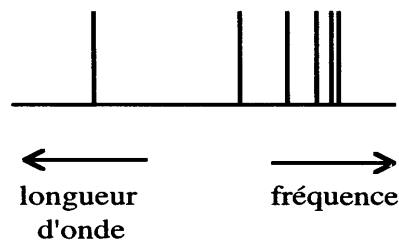


Figure III.3 : Principe de combinaison de Ritz

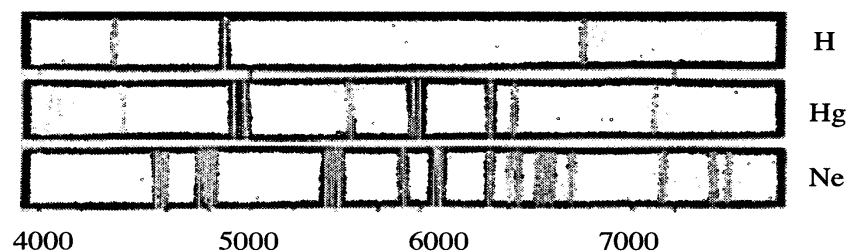
III.3. Spectres atomiques

Les atomes sont constitués de particules chargées, électrons de charge négative et noyau de charge positive, susceptibles d'interagir avec un rayonnement électromagnétique extérieur. Dans l'étude de l'interaction rayonnement matière, le noyau est remplacé par son champ coulombien qui agit sur les électrons. Ces électrons sont donc directement couplés au champ électromagnétique par sa composante électrique, le champ électrique E . L'interaction avec la composante magnétique du rayonnement n'introduit que des petites corrections (*non considérée dans cette interaction, mais elle peut être une précieuse source d'informations, elle n'est pas traitée dans ce cours*). En raison de l'interaction champ électromagnétique – matière, des échanges d'énergie peuvent se produire. L'atome peut donc absorber une partie de l'énergie du champ électromagnétique (absorption de lumière) ou au contraire lui donner de l'énergie (émission de lumière). La **spectroscopie atomique** consiste essentiellement à mesurer l'intensité émise ou absorbée par un atome en fonction de la fréquence, ou de la longueur d'onde, dans un but d'enregistrer toutes les informations nécessaires à son identification.

Les expériences réalisées sur plusieurs atomes montrent que ces derniers émettent un spectre de raies, Angström 1862 et Balmer 1885, dont l'intensité émise n'est pas continûment répartie en fréquence, ou en longueur d'onde, mais n'apparaît que pour des fréquences déterminées, bien séparées les unes des autres, sous la forme d'un pic de Dirac aux positions non équidistantes (figure III.4a et III.4b). L'analyse avec une bonne résolution de ces résultats expérimentaux montre que chaque raie n'est pas parfaitement fine, mais elle possède une certaine largeur.



(a)



(b)

Figure III.4 : a) Représentation schématisée d'un spectre de raies atomique sous forme de pics de Dirac. b) Spectre de raies dans le visible pour l'hydrogène, le mercure et le néon (longueur d'onde en Å).

Ces résultats montrent clairement que chaque atome possède un ensemble de raies caractéristiques (c'est-à-dire le spectre). Ce dernier constitue ce qu'on appelle l'empreinte caractéristique de cet élément chimique. L'analyse des raies caractéristiques permet l'identification des éléments chimiques de n'importe quel échantillon. En astrophysique, cette technique spectroscopique non destructrice est utilisée pour identifier la composition chimique des surfaces des différentes planètes ; Mercure, Vénus, Lune, Mars, Jupiter, Saturne, Uranus, Neptune.... Le tableau III.3, regroupe les longueurs d'ondes émises dans les gammes ultraviolette et visible de plusieurs éléments chimiques.

III.4. Raies d'émission et effet Doppler

Les raies d'émission enregistrées lors d'une l'analyse des atomes à l'état gazeux, présentent une certaine largeur, c'est l'effet doppler qui est à l'origine de ce phénomène. A l'état gazeux, les atomes se déplacent à une vitesse v capable à modifier la longueur d'onde d'émission et d'absorption par une valeur $(\lambda - \lambda_0)$. La position du maximum est donc déplacée selon la relation suivante :

$$\lambda - \lambda_0 = \frac{v}{c} \lambda_0 : \quad \text{Avec } c \text{ la vitesse de la lumière dans le vide.}$$

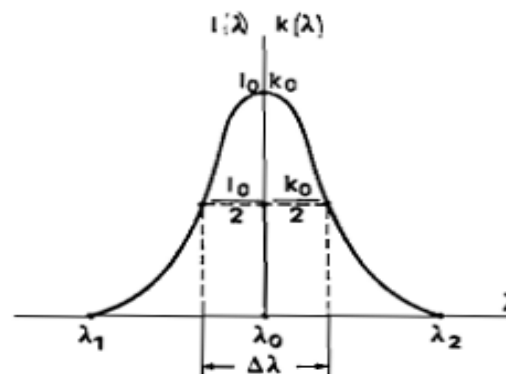


Figure III.5 : Élargissement par effet doppler du pic d'émission ou d'absorption

$\Delta\lambda$: C'est la largeur à mi-hauteur qui dépend de la température T et de la masse atomique M selon la relation suivante :

$$\Delta\lambda = \frac{2\lambda_0}{c} \left(\frac{2k_B T \ln 2}{M} \right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \Delta\nu = \frac{2\nu_0}{c} \left(\frac{2k_B T \ln 2}{M} \right)^{1/2}$$

$$\Delta\lambda = 7.16 \times 10^{-7} \times \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}}$$

La forme de la raie est donc similaire à celle d'une gaussienne, figure III.4

Rappel : (Relations de Doppler)

$$\begin{aligned} \nu_{\text{éloigne}} &= \nu_0 \left(\frac{1 - V/c}{1 + V/c} \right)^{1/2} & \text{avec } (V \ll c) \Rightarrow & \nu_{\text{éloigne}} \approx \nu_0 \frac{1}{1 + V/c} \\ \nu_{\text{approche}} &= \nu_0 \left(\frac{1 + V/c}{1 - V/c} \right)^{1/2} & \text{avec } (V \ll c) \Rightarrow & \nu_{\text{approche}} \approx \nu_0 \frac{1}{1 - V/c} \end{aligned}$$

Tableau III.3 : Raies caractéristiques des éléments chimiques observées entre 200 et 800 nm en (Å)

Wavelength	Intensity	Spectrum	Wavelength	Intensity	Spectrum	Wavelength	Intensity	Spectrum	Wavelength	Intensity	Spectrum
Aluminum						Bismuth					
2367.06	18	I	2492.91	44	I	2061.70	55	I	4133.80	190	II
2373.13	36	I	2745.00	44	I	2627.91	70	I	4186.60	250	II
2567.99	24	I	2780.22	140	I	2897.98	400	I	4460.21	170	II
2575.10	48	I	2860.44	90	I	2938.30	320	I			
2652.49	15	I				2989.03	280	I	Cesium		
2660.39	20	I	Barium			2993.34	70	I	4555.36	40	I
3082.16	320	I	3891.78	140	II	3024.64	240	I	4593.18	20	I
3092.71	650	I	4130.66	150	II	3067.72	3600	I	6010.33	8	I
3944.03	450	I	4554.03	6500	II	3397.21	55	I	6212.87	12	I
3961.53	900	I	4934.09	2000	II	4722.19	60	I	6723.28	20	I
Antimony			5535.48	650	I				6973.29	20	I
2175.81	38	I	5853.68	280	II	Boron			8015.71	6	I
2311.47	45	I	6110.78	170	I	2088.93	7	I	8521.10	1500	I
2528.52	320	I	6141.72	2000	II	2089.59	11	I	8761.38	55	I
2598.05	600	I	6496.90	1200	II	2496.78	240	I	8943.50	800	I
2670.64	38	I	6498.76	160	I	2497.73	480	I			
2769.95	90	I							Chromium		
2877.92	140	I	Beryllium						3017.57	360	I
3029.83	50	I	2348.61	300	I	Cadmium			3021.56	360	I
3232.52	100	I	2494.56	70	I	2144.38	60	II	3578.69	2400	I
3267.51	85	I	2494.73	100	I	2265.02	110	II	3593.49	2100	I
Arsenic			2650.47	140	I	2288.02	1500	I	3605.33	1600	I
1971.97	28	I	3130.42	480	II	3466.20	250	I	4254.35	1700	I
2003.34	28	I	3131.07	320	II	3610.51	360	I	4274.80	1300	I
2288.12	44	I	3321.01	60	I	3612.88	70	I	4289.72	850	I
2349.84	85	I	3321.34	100	I	4678.16	80	I	5204.52	440	I
2456.53	36	I	4572.67	12	I	4799.92	140	I	5206.04	700	I
			4708.60	7	BeO	5085.82	280	I	5208.44	900	I
									Cobalt		
						Calcium			3405.12	700	I
						3933.67	4200	II	3412.34	420	I
						3968.47	2200	II	3443.64	550	I
						4226.73	1100	I	3453.50	1300	I
						4302.53	110	I	3474.02	500	I
						4454.78	140	I	3502.28	600	I
						5588.75	70	I	3506.32	440	I
						6162.17	140	I	3529.81	460	I
						6439.07	70	I	3569.38	550	I
						6462.57	70	I	3587.19	420	I
						8542.09	100	II			
						Cerium			Copper		
						3655.85	160	II	2492.15	36	I
						3801.53	200	II	2618.37	40	I
						3942.75	190	II	2824.37	50	I
						3952.54	220	II	2961.16	24	I
						3999.24	200	II	3247.54	5000	I
						4012.39	190	II	3273.96	2500	I
									5105.54	40	I
Wavelength	Intensity	Spectrum	Wavelength	Intensity	Spectrum	Wavelength	Intensity	Spectrum	Wavelength	Intensity	Spectrum
5218.20	100	I	3796.37	500	II	Holmium			3949.10	900	II
5782.13	40	I	3850.97	500	II	3398.98	900	II	3988.52	440	II
8092.63	40	I				3456.00	1800	II	3995.75	360	II
Dysprosium			Gallium			3484.84	700	II	4042.91	300	II
3531.70	2000	I	2450.07	75	I	3796.75	1000	I	4086.72	550	II
3645.41	1000	I	2500.17	130	I	3810.73	1000	I	4123.23	440	II
3872.13	600	II	2500.70	12	I	3891.02	1500	II	4333.74	460	II
3944.70	850	II	2659.87	34	I	4053.93	900	I			
3968.42	1100	II	2719.65	80	I	4013.84	1000	I	Lead		
4000.48	650	II	2874.24	500	I	4163.03	900	I	2614.18	700	I
4045.99	1000	I	2943.64	950	I				2663.16	300	I
4077.98	600	II	2944.18	150	I	Indium			2801.99	1000	I
4186.78	950	I	4032.98	1000	I	2560.15	110	I	2823.20	410	I
4211.72	1300	I	4172.06	2000	I	2710.26	160	I	2833.06	950	I
Erbium			Germanium			2753.88	70	I	2873.32	280	I
3372.76	750	II	2417.37	85	I	2932.63	110	I	2873.32	280	I
3499.11	650	II	2497.96	90	I	3039.36	800	I	3639.58	550	I
3692.64	700	II	2592.54	500	I	3256.09	1300	I	3683.48	1400	I
3830.53	320	II	2651.18	1200	I	3258.56	300	I	3739.95	280	I
3862.82	600	I	2651.58	550	I	4101.76	1700	I	4057.83	3400	I
3892.69	340	I	2691.34	500	I	4511.31	1800	I			
3896.25	420	II	2709.63	850	I	Iridium			Lithium		
3906.34	850	II	2754.59	650	I	2502.98	200	I	2741.20	5	I
4007.87	1100	I	3039.06	750	I	2543.97	380	I	3232.61	17	I
4151.10	550	I	3269.49	110	I	2664.79	200	I	4602.86	13	I
Europium			Gold			2694.23	220	I	4971.99	8	I
3724.94	1700	II	2012.00	8	I	2849.72	280	I	6103.64	320	I
3819.67	3400	II	2427.95	200	I	2924.79	320	I	6707.84	3600	I
3907.10	2400	II	2641.49	26	I	2943.15	200	I	8126.52	48	I
3930.48	2800	II	2675.95	340	I	3133.32	340	I			
3971.96	2000	II	2700.89	8	I	3220.78	500	I	Lutetium		
4129.70	2200	II	2748.26	110	I	3513.64	320	I	2615.42	1200	II
4205.05	4000	II	3029.20	32	I	3800.12	320	I	2894.84	420	II
4435.56	900	II	3122.78	160	I				2911.39	600	II
4594.03	750	I	4607.34	9	I	Iron			3077.60	500	II
4627.22	650	I				3440.61	400	I	3281.74	440	I
Gadolinium			Hafnium			3570.10	400	I	3312.11	360	I
3350.47	550	II	2866.37	240	I	3581.20	600	I	3359.56	440	I
3358.62	440	II	2898.26	200	I	3719.94	600	I	3376.50	360	I
3362.23	550	II	2916.48	220	I	3734.87	700	I	3507.39	480	II
3422.47	700	II	2940.77	220	I	3737.13	340	I	4518.57	340	I
3545.80	440	II	2964.88	160	I	3749.49	400	I			
3584.96	550	II	3072.88	240	I	3820.43	500	I	Magnesium		
3646.19	600	II	3399.80	260	II	3859.91	420	I	2779.83	90	I
3768.39	850	II	3561.66	150	II				2795.53	1000	II
			3682.24	220	I	Lanthanum			2802.70	600	II
						3790.83	440	II	2852.13	6000	I
						3794.78	460	II	3829.35	140	I
						3871.64	340	II	3832.31	300	I
									3838.26	500	I

Wavelength	Intensity	Spectrum	Wavelength	Intensity	Spectr	Wavelength	Intensity	Spectrum	Wavelength	Intensity	Spectr		
5167.34	75	I	Nickel	3002.49	320	I	2152.95	1	I	3464.73	4000	I	
5172.70	220	I		3414.76	750	I	2154.08	2	I	3725.76	400	I	
5183.62	400	I		3446.26	440	I	2534.01	22	I	4227.46	360	I	
Manganese				3458.47	460	I	2535.65	60	I	4513.31	260	I	
				3461.65	460	I	2553.28	38	I				
	2576.10	1200	II		3492.96	500	I	2554.93	15	I	Rhodium		
	2593.73	800	II		3515.05	600	I			3434.89	700	I	
	2605.69	550	II		3524.54	750	I	Platinum		3462.04	500	I	
	2794.82	800	I		3566.37	460	I	2628.03	110	I	3502.52	500	I
	2798.27	650	I		3619.39	600	I	2659.45	280	I	3528.02	750	I
	2801.06	480	I				2702.40	200	I	3597.15	500	I	
4030.76	2000	I	Niobium			2705.89	160	I		3657.99	700	I	
4033.36	1400	I		3580.27	600	I	2719.04	130	I		3692.36	800	I
4034.49	800	I		4058.94	1700	I	2733.96	180	I		3700.91	650	I
4041.36	420	I		4079.73	1200	I	2830.30	140	I		3856.52	500	I
Mercury				4100.92	700	I	2929.79	170	I				
				4123.81	550	I	2997.97	180	I	Rubidium			
	2536.52	1500	I		4152.58	460	I	3064.71	320	I	4201.85	32	I
	2967.28	120	I		4163.66	460	I			4215.56	16	I	
	3125.66	40	I		4164.66	420	I	Potassium		6298.33	4	I	
	3131.55	32	I		4168.13	360	I	4044.14	21	I	7280.00	3.5	I
	3131.83	32	I				4047.20	16	I	7408.17	5	I	
	3650.15	280	I	Osmium			5782.60	1	I	7618.93	7	I	
4046.56	180	I		2488.55	380	I	5801.96	1.4	I	7757.65	11	I	
4358.35	400	I		2637.13	360	I	6911.30	2.5	I	7800.23	3000	I	
5460.74	320	I		2838.63	480	I	6938.98	5	I	7947.60	1500	I	
Molybdenum				2909.06	900	I	7664.91	1800	I				
				3018.04	480	I	7698.98	900	I	Ruthenium			
	3132.59	1800	I		3058.66	900	I			3498.94	850	I	
	3158.16	750	I		3301.56	800	I	Praseodymium		3589.22	650	I	
	3170.35	1100	I		3752.52	360	I	3908.43	320	II	3593.02	700	I
	3193.97	950	I		4260.85	440	I	4054.85	200	II	3596.18	650	I
	3447.12	400	I		4420.47	440	I	4056.54	200	II	3726.93	800	I
	3798.25	3200	I				4062.23	300	II	3728.03	1000	I	
3864.11	2800	I	Palladium			4100.75	260	II	3798.90	700	I		
3902.96	1800	I		3242.70	1200	I	4143.14	240	I	3799.35	700	I	
5506.49	480	I		3404.58	2600	I	4179.42	460	II	4199.90	700	I	
Neodymium				3421.24	1400	I	4189.52	220	II				
				3460.77	850	I	4206.74	220	II	Samarium			
	3805.36	150	II		3481.15	1100	I	4222.98	340	II	3568.27	350	II
	3851.66	140	II		3516.94	1300	I	4225.33	340	II	3592.60	350	II
	3863.33	220	II		3553.08	1300	I	Rhenium		3609.49	280	II	
	4012.25	220	II		3609.55	2200	I	2887.68	260	I	3634.29	280	II
	4040.80	180	II		3634.70	2200	I	2999.60	500	I	3661.36	180	II
	4061.09	280	II	Phosphorus			3399.30	400	I	3670.84	180	II	
4109.46	150	II		2135.47	1	I	3424.62	800	I	3739.12	220	II	
4156.08	180	II		2136.20	10	I	3451.88	1600	I	3854.21	200	II	
4177.32	140	II		2149.11	9	I	3460.46	5500	I	3885.29	280	II	
4303.58	320	II							4424.34	200	II		

Wavelength	Intensity	Spectrum	Wavelength	Intensity	Spectr	Wavelength	Intensity	Spectrum	Wavelength	Intensity	Spectr	
Scandium			Strontium			2921.52	44	I	4533.24	500	I	
3572.53	1200	II	3380.71	65	II	3229.75	120	I	4981.73	550	I	
3613.84	2500	II	3464.46	95	II	3519.24	2000	I	Tungsten			
3630.75	1800	II	4077.71	4600	II	3529.43	500	I	2551.35	280	I	
3642.79	1200	II	4215.52	3200	II	3775.72	1200	I	2681.41	260	I	
3907.49	1800	I	4607.33	650	I	5350.46	1800	I	2718.90	260	I	
3911.81	2100	I	4962.26	80	I	Thorium			2724.35	320	I	
4020.40	1800	I	5480.84	70	I	2837.30	110	II	2944.40	300	I	
4023.69	1800	I	6408.47	90	I	3180.20	75	II	2946.98	300	I	
4246.83	1400	II	7070.10	55	I	3392.03	90	II	4008.75	950	I	
Selenium			Tantalum			3469.92	95	II	4074.36	550	I	
	1960.26	34	I	2647.47	280	I	3741.19	90	II	4294.61	450	I
	2039.85	40	I	2653.27	300	I	4019.13	300	II	Uranium		
	2062.79	15	I	2656.61	220	I	4116.71	75	II	3670.07	160	II
	2074.79	3.0	I	2661.34	180	I	4381.86	90	II	3782.84	140	II
	8918.80	5	I	2685.17	180	II	4391.11	80	II	3812.00	140	I
	Silicon			2714.67	300	I	Thulium			3831.46	150	II
	2435.16	26	I	2850.98	220	I	3131.26	700	II	3854.66	180	II
2506.90	170	I	2933.55	200	I	3425.08	600	II	3859.58	360	II	
2514.32	160	I	2963.32	180	I	3462.20	800	II	3865.92	140	II	
2516.11	360	I	3012.54	240	II	3717.92	650	I	3890.36	160	II	
2519.21	120	I	Tellurium			3795.76	600	II	4090.14	160	II	
2524.11	240	I		1994.2	8	I	3848.02	750	II	Vanadium		
2528.51	200	I		2002.0	16	I	4094.19	750	I	3093.11	500	II
2631.28	24	I		2081.03	10	I	4105.84	700	I	3102.30	400	II
2881.60	260	I		2142.75	55	I	4187.62	650	I	3183.41	420	I
Silver				2147.19	11	I	Tin			3183.98	700	I
	2413.18	10	II	2383.25	55	I	2421.70	260	I	3185.40	500	I
	3280.68	5500	I	2385.76	70	I	2429.49	420	I	3703.58	400	I
	3382.89	2800	I	2530.70	12	I	2546.55	240	I	4111.78	700	I
	4210.94	9	I	2677.16	11	I	2706.51	700	I	4379.24	950	I
	5209.07	100	I	3175.11	10	I	2839.99	1400	I	4384.72	550	I
	5465.49	100	I	Terbium			2863.33	1000	I	4389.97	380	I
	5471.55	10	I		3324.40	400	II	3009.14	700	I	Ytterbium	
7687.78	32	I		3509.17	600	II	3034.12	850	I	2653.74	140	II
8273.52	50	I		3561.74	340	II	3175.05	550	I	2750.48	180	II
Sodium				3568.51	440	II	3262.34	550	I	2891.38	500	II
	3302.32	30	I	3676.35	380	II	Titanium			2970.56	280	II
	3302.99	15	I	3702.85	460	II	3234.52	550	II	3289.37	2600	II
	5682.66	7	I	3848.76	340	II	3349.41	1000	II	3464.36	340	I
	5688.22	14	I	3874.19	320	II	3361.21	600	II	3694.19	3200	II
	5889.95	2000	I	4326.47	280	I	3642.68	550	I	3987.98	1900	I
	5895.92	1000	I	Thallium			3653.50	600	I	5556.48	140	I
	6160.76	6	I		2580.14	70	I	3998.64	650	I		
8183.27	110	I		2767.87	440	I	4305.92	500	I			
8194.81	220	I		2918.32	280	I						

Wavelength	Intensity	Spectrum	Wavelength	Intensity	Spectrum
Yttrium					
3600.73	1300	II	3345.02	140	I
3611.05	1000	II	3345.57	30	I
3633.12	1000	II	4680.14	40	I
3710.30	1500	II	4722.16	100	I
3774.33	1200	II	4810.53	140	I
3788.70	850	II	Zirconium		
4077.38	950	I	3391.98	900	II
4102.38	1000	I	3438.23	750	II
4128.31	900	I	3496.21	650	II
4374.94	1200	II	3519.60	320	I
Zinc			3547.68	280	I
2138.56	1000	I	3551.95	280	II
3075.90	26	I	3556.60	340	II
3282.33	20	I	3572.47	340	II
3302.59	90	I	3601.19	550	I
3302.94	28	I	3835.96	280	I

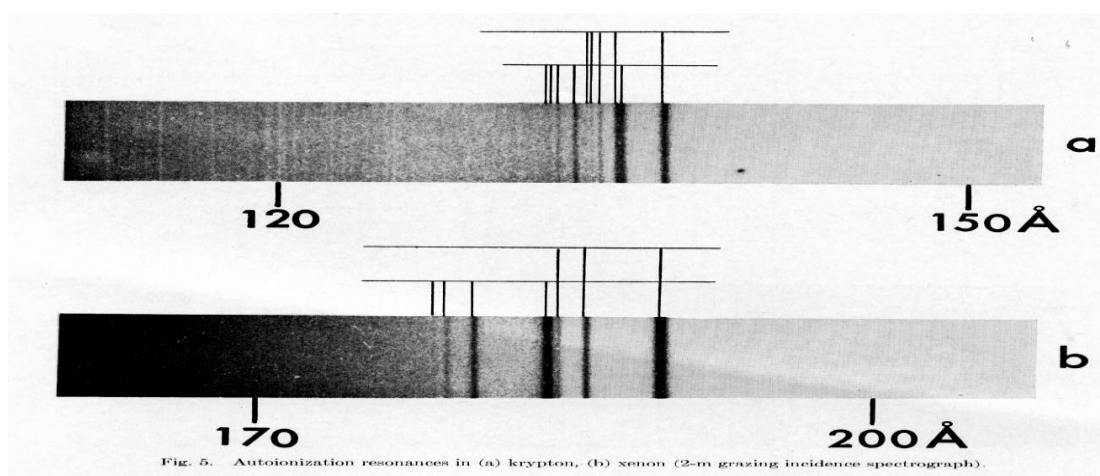


Fig. 5. Autoionization resonances in (a) krypton, (b) xenon (2-m grazing incidence spectrograph).

Figure III.6 : Raies émises par le Krypton (a) et le Xénon (b) dans la gamme ultraviolette (170 à 200 Å)

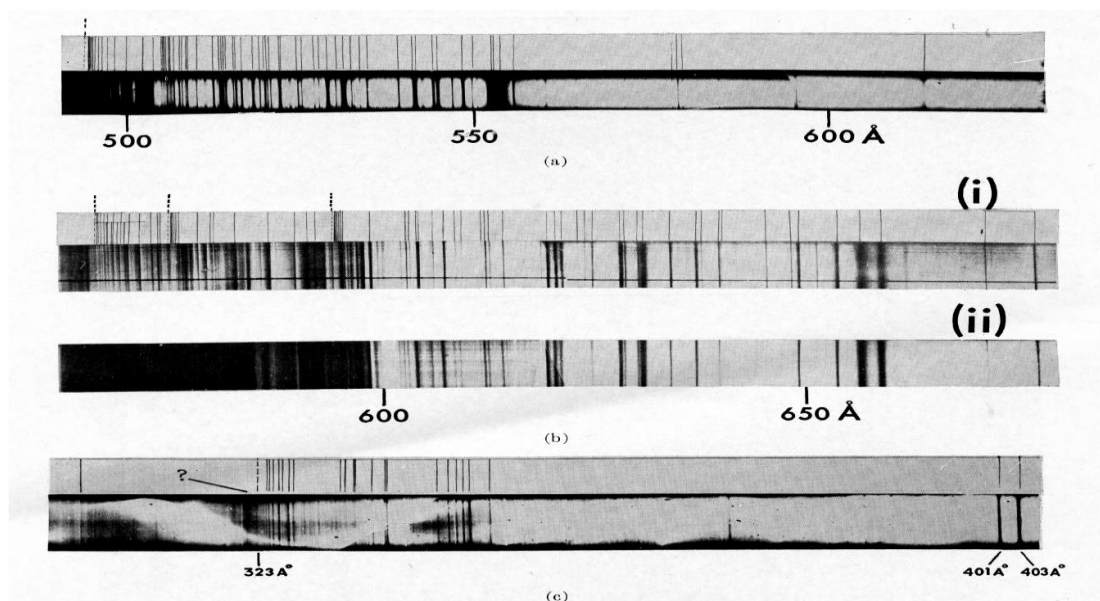


Fig. 6. Absorption spectra of metal vapors, (a) $3p^4s^2S \rightarrow 3p^4s^2nl$ and $3p^43dnl$ in K I (3-m normal incidence). (b) $4p^65s^2S \rightarrow 4p^65s^2nl$ and $4p^64dnl$ in Rb I; (i) with "B-R-V" source, (ii) with He₂ continuum (3-m normal incidence). (c) $2p^63s^2S \rightarrow 2p^63sns,nd$ in Na I (2-m grazing incidence).

Figure III.7 : Raies émises par le potassium (a), Rubidium (b) et le Sodium (c) entre 250 et 680 Å

III.5. Largeur des raies spectrales

Afin de comprendre l'origine de la largeur des raies d'émission, considérons une vapeur atomique confinée dans un ballon et observons la lumière émise suivant une direction donnée, l'axe (Ox) par exemple. La vapeur est supposée, à la température T , en équilibre thermodynamique, de sorte que les atomes en agitation thermique ont une vitesse orientée de manière au hasard et de module exprimé selon la loi de Maxwell par le facteur de Boltzmann ($e^{-\beta E}$), avec :

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \text{et} \quad E = \frac{1}{2} M v^2$$

Avec : M est la masse d'un atome.

Les observations montrent que la fréquence mesurée ne coïncide pas parfaitement avec la fréquence propre ν_0 de l'atome, celle qui est émise et observée dans son référentiel (l'atome), mais légèrement décalée à cause de selon la vitesse de ce dernier (l'atome).

Le long de la direction d'observation, la composante v_x de la vitesse est exprimée dans l'exponentiel de la relation suivante :

$$C e^{-\frac{1}{2} \beta M v_x^2}$$

Selon le schéma de la figure III.8 la vitesse suivant la direction s'écrit aussi :

$$v_x = v \cos \theta$$

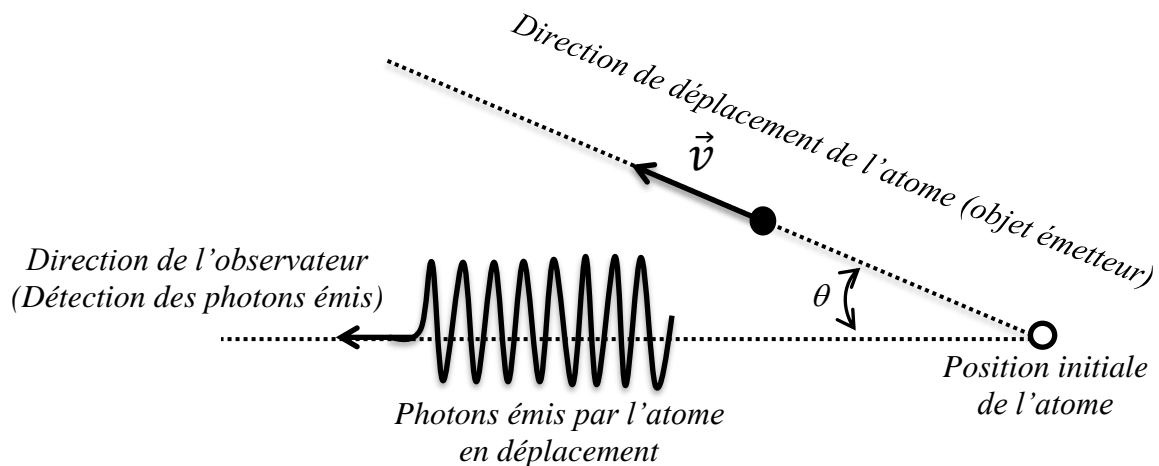


Figure III.8 : Direction d'observation et direction de l'objet émetteur

La largeur spectrale observée par effet Doppler est notée ($\Delta\nu_D$) est exprimée en fonction de la vitesse :

$$\delta\nu_D = \nu - \nu_0 = \nu_0 \frac{v}{c} \cos \theta$$

$$v \cos \theta = c \frac{(\nu - \nu_0)}{\nu_0}$$

L'intensité observée I est exprimée en fonction de la fréquence :

$$I(\nu) = I(\nu_0) e^{-\frac{1}{2} \beta M \nu^2 \cos^2 \theta} = I(\nu_0) e^{-\beta M c^2 \frac{(\nu - \nu_0)^2}{2 \nu_0^2}}$$

$$I(\nu) = I(\nu_0) e^{-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2 \Delta \nu_D^2}}, \quad \text{Avec : } \Delta \nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{k_B T}{M c^2}}$$

Remarques :

- Le rapport $\left(\frac{k_B T}{M c^2}\right)$ est très petit devant 1, à température $T = 300\text{K}$ la valeur $k_B T \approx 25 \text{ meV}$.
- Si $(\delta \nu_D = \nu - \nu_0)$ est positif, la source s'approche et si $(\delta \nu_D)$ est négatif la source s'éloigne.

III.6. Principe d'incertitude d'Heisenberg (WERNER HEISENBERG 1901-1976)

Les travaux réalisés par Heisenberg en 1927 sur la détermination par une méthode optique de la position d'une particule ponctuelle ont permis de démontrer que la présence de photons rend difficile une mesure simultanée et précise de la position (x) et de l'impulsion (p), ou de la vitesse (v), de cette particule.

La figure III.9 montre bien comment l'électron change de position lorsqu'il est sous l'effet d'un flux de photons, à cause de l'effet Compton (chapitre I), il est donc en mouvement sans cesse et sa position ne peut être déterminée avec précision. Comment donc faire ? Et est-ce qu'il est possible de réaliser ces mesures avec précision ?

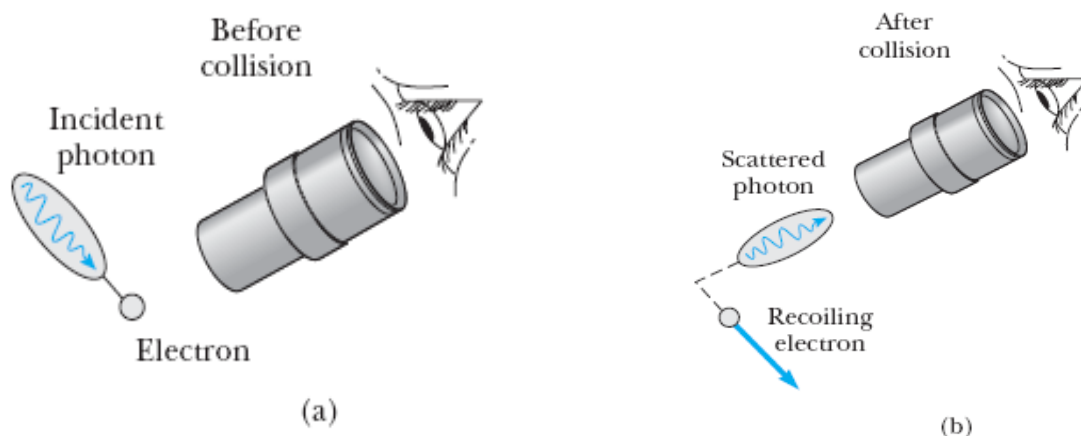


Figure III.9 : Observation de l'électron : (a) avant et (b) après le choc avec le photon

La figure III.10 illustre le principe du microscope de Heisenberg. En raison du caractère ondulatoire de la lumière, les microscopes optiques sont caractérisés par leur pouvoir séparateur limite (Δx_o) donné par la relation suivante :

$$\Delta x_o = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

λ : La longueur d'onde des photons d'analyse

θ : L'angle d'ouverture du microscope optique

Δx_0 : La plus petite distance possible à distinguer entre deux points par un microscope optique.

En plus de son caractère ondulatoire, la lumière possède aussi un caractère corpusculaire. L'interaction avec une particule ponctuelle telle que l'électron, lui transmet par effet Compton une partie de son énergie sous forme d'énergie cinétique, c'est-à-dire aussi une quantité de mouvement (*impulsion* p) « *chaque photon imprime une impulsion à l'électron* ». Les résultats montrent que l'image de la particule ponctuelle formée sur l'écran par les photons diffusés n'est pas parfaitement ponctuelle, elle est constituée de petits anneaux de diffraction, figure III.10.

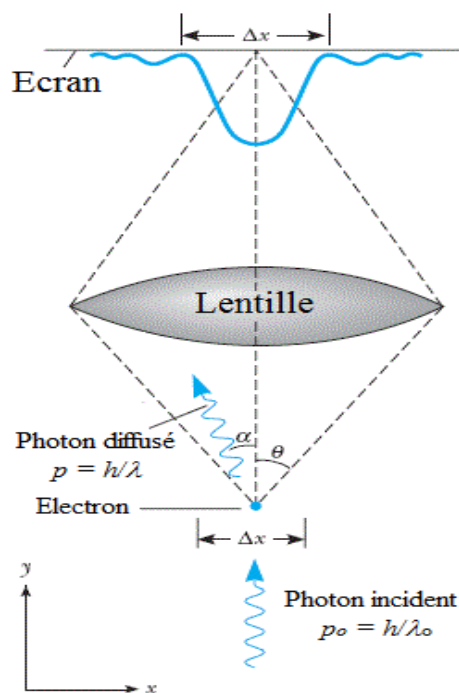


Figure III.10 : Microscope de Heisenberg

Les photons sont donc diffusés suivant un angle (α) qui varie de $(-\theta)$ à $(+\theta)$ et les impulsions (p_x) varient aussi de $(+\frac{h}{\lambda} \sin\theta)$ à $(-\frac{h}{\lambda} \sin\theta)$. L'incertitude sur l'impulsion de l'électron est donc donnée par la relation :

$$\Delta p_x = \frac{2h}{\lambda} \sin\theta$$

L'incertitude sur la direction du photon diffusé est déterminée en fonction de l'angle d'ouverture (θ). Ainsi, l'erreur expérimentale Δx sur l'abscisse x de la particule est supérieure au pouvoir séparateur théorique (Δx_0).

$$\Delta x > \Delta x_0 = \frac{\lambda}{2 \sin\theta}$$

La relation d'incertitude de Heisenberg est le produit des deux relations précédentes :

$$\Delta p_x \cdot \Delta x > \left(\frac{2h}{\lambda} \sin \theta \right) \times \left(\frac{\lambda}{2 \sin \theta} \right)$$

$$\Delta p_x \cdot \Delta x > h \quad \text{ou} \quad \Delta p_x \cdot \Delta x \geq \hbar$$

De la même manière, les relations de l'incertitude suivant les deux autres directions (Oy) et (Oz) sont :

$$\begin{array}{ll} \Delta p_y \cdot \Delta y > h & \text{ou} \quad \Delta p_y \cdot \Delta y \geq \hbar \\ \Delta p_z \cdot \Delta z > h & \text{ou} \quad \Delta p_z \cdot \Delta z \geq \hbar \end{array}$$

La relation d'incertitude s'exprime aussi en fonction de la variation de l'énergie cinétique ΔE et du temps Δt par :

$$\Delta t \cdot \Delta E > h$$

Remarques :

- Ce principe d'incertitude donne les limites sur les mesures simultanées de la position et de la quantité de mouvement (impulsion).
- Ces relations montrent clairement que la précision sur l'une des grandeurs, quantité de mouvement (p) ou position (x), conduit à une grande incertitude sur l'autre.
- De même, la relation d'incertitude peut être aussi exprimé en fonction de la variation de l'énergie cinétique ΔE et du temps ΔT , donnée par :

$$\Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar$$

III.7. Durée de vie de l'état excité atomique

La durée de vie de l'état excité d'un atome est le temps τ caractéristique pendant lequel l'électron reste sur le niveau final avant de retourner à son niveau initial, c'est-à-dire l'état fondamental de l'atome. En général, cette durée de vie est très courte de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-6} secondes. La probabilité $P(t)$ pour que l'atome reste excité pendant un temps t est donnée par la relation suivante :

$$P(t) = e^{-\alpha t}$$

Avec α une constante de dimension (1/seconde), c'est l'inverse du temps.

Par définition la durée de vie de l'état excite est déduite de sa relation avec la constante (elle est donnée par :

$$\tau \cdot \alpha = \ln 2$$

Remarques :

- La durée de vie de l'état excite est aussi donnée par sa relation suivante : $\tau \cdot \alpha = 1$
- La constante α est déterminée à partir de l'expérience.

Université A. Mira de Béjaïa
Faculté des sciences exactes
Département de Physique

Série N°3 : Spectroscopie atomique et incertitude d'Heisenberg

Exercice n°1 :

1. Un rayonnement monochromatique de 584 \AA est dirigé vers une vapeur métallique constituée d'atomes de potassium. La vitesse des électrons éjectés est $v = 2,44 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$. Quelle est l'énergie de première ionisation I_1 du potassium ?
2. Sachant que l'énergie de l'état fondamental du béryllium (Be) est $(-399,0 \text{ eV})$ et les énergies I_1 et I_2 , de première ionisation et deuxième ionisation, sont respectivement $(9,5 \text{ eV})$ et $(18,1 \text{ eV})$, calculer énergie de la troisième ionisation I_3 .

Exercice n°2 :

Un objet se déplace à une vitesse de 1000 m/s mesurée avec une précision de 0.01% . Avec quelle précision pouvons-nous localiser sa position ? Si l'objet :

- (a) est une balle de masse égale à 0.05 kg ,
- (b) est un électron.

$$\hbar = 1.054 \times 10^{-34} \text{ J.s}$$

Exercice n°3 :

Supposons qu'un électron se trouve à l'intérieur d'un noyau de 10^{-14} m de diamètre. Quelle est l'incertitude de sa quantité de mouvement Δp ? Comparer son énergie à l'énergie de liaison entre constituants nucléaires.

Exercice n°4 :

Démontrer les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{a: } \lambda - \lambda_0 &= \frac{v}{c} \lambda_0 \\ \text{b: } \Delta t \cdot \Delta E &\geq \hbar \end{aligned}$$

Exercice n°5 :

La durée de vie de l'état excité d'un noyau est 10^{-12} s , quelle est l'incertitude sur l'énergie des rayons gamma émis par ce noyau ?

Corrigé de la série N°3 : Spectroscopie atomique et incertitude d'Heisenberg

Exercice n°1 :

1. L'énergie de la première ionisation I_1 du potassium est égale au travail de sortie W_s . Les électrons sont éjectés avec une énergie cinétique E_c , alors :

$$h\nu = W_s + E_c$$

$$I_1 = W_s = h\nu - E_c$$

L'énergie du photon en (eV) est calculée par la relation suivante :

$$h\nu = \frac{1240}{58,4} = 21,23 \text{ eV}$$

L'énergie cinétique des électrons est calculée à l'aide de la relation :

$$E_c = \frac{1}{2} m_e V^2 = \frac{1}{2} \times 9,109 \times 10^{-31} \times (2,44 \times 10^6)^2 = 27,12 \times 10^{-19} \text{ joule}$$

$$E_c = 16,93 \text{ eV}$$

L'énergie de la première ionisation I_1 du potassium est :

$$I_1 = W_s = 21,23 - 16,93 = 4,4 \text{ eV}$$

2. L'énergie de l'état fondamental d'un élément chimique est donnée par la relation :

$$E_{(fundamental)} = -(I_1 + I_2 + I_3 + I_4)$$

Dans le cas du béryllium (Be) à 4 électrons :

$$E_{(fundamental)} = -(I_1 + I_2 + I_3 + I_4) = -399,0 \text{ eV}$$

Avec :

L'énergie de la première ionisation : $I_1 = 9,5 \text{ eV}$

L'énergie de la deuxième ionisation : $I_2 = 18,1 \text{ eV}$

Pour calculer l'énergie de la troisième ionisation I_3 nous avons besoin de l'énergie de la quatrième ionisation I_4 , le béryllium (Be) a seulement 4 électrons. Cette énergie est calculée par la relation suivante :

$$I_4 = -E_n = +13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ eV}$$

Avec : $Z = 4$ et $n = 1$,

$$I_4 = +13,6 \frac{4^2}{1^2} = 217,6 \text{ eV}$$

Alors :

$$I_3 = 399,0 - (I_1 + I_2 + I_4) = 399,0 - (9,5 + 18,1 + 217,6) = 153,8 \text{ eV}$$

Exercice n°2 :

Un objet se déplace à une vitesse de 1000 m/s mesurée avec une précision de 0.01%.

- a. Si cet objet est une balle de masse égale à 0.05 kg, la précision sur sa position est Δx déterminée par l'incertitude de Heisenberg : $\Delta x \Delta p \geq \hbar$

La quantité de mouvement est : $p = mV = 0.050 \text{ kg} \times 1000 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 50 \text{ kg m/s}$, alors :

$$\Delta p = 50 \times 0.0001 = 5 \times 10^{-3} \text{ kg m/s}$$

Et la précision sur sa position est : $\Delta x = \frac{\hbar}{\Delta p} = \frac{1.054 \times 10^{-34} \text{ Js}}{5 \times 10^{-3} \text{ kg m/s}} = 2.1 \times 10^{-31} \text{ m}$

b. Si cet objet est un électron :

La quantité de mouvement est : $p = m V = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1000 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 9.1 \times 10^{-28} \text{ kg} \frac{\text{m}}{\text{s}}$, alors :

$$\Delta p = 9.1 \times 10^{-28} \text{ kg} \frac{\text{m}}{\text{s}} \times 0.0001 = 9.1 \times 10^{-32} \text{ kg m/s}$$

Et la précision sur La position de l'électron est : $\Delta x = \frac{\hbar}{\Delta p} = \frac{1.054 \times 10^{-34} \text{ Js}}{9.1 \times 10^{-32} \text{ kg m/s}} = 0.115 \times 10^{-2} \text{ m}$

Cette précision de l'électron est très élevée par rapport à celle de la balle, elle vaut environ **10⁷ fois les dimensions d'un atome.**

Exercice n°3 :

Si un électron se trouve à l'intérieur d'un noyau de 10^{-14} m de diamètre, l'incertitude de sa quantité de mouvement Δp est calculé par la relation de Heisenberg :

$$\Delta p = \frac{\hbar}{\Delta x} = \frac{1.054 \times 10^{-34} \text{ Js}}{10^{-14} \text{ m}} = 1.054 \times 10^{-20} \text{ kg m/s}$$

L'énergie cinétique de l'électron $T_{\text{cinétique}}$ peut s'écrire : $T_{\text{cinétique}} = \Delta p \times c$, où c : la vitesse de lumière.

Alors :

$$T_{\text{cinétique}} = 1.054 \times 10^{-20} \times 3 \times 10^8 = 3.2 \times 10^{-12} \text{ J} = 20000000 \text{ eV} = 20 \text{ MeV}$$

Comme comparaison, les expériences montrent que l'énergie des électrons issus des intégrations nucléaires est beaucoup plus faible à 20 MeV. Le principe d'incertitude exclut donc la possibilité que l'électron soit un constituant nucléaire.

Exercice n°4 :

Démonstration des relations :

$$\text{a: } \lambda - \lambda_o = \frac{v}{c} \lambda_o$$

À partir de cette relation (voir cours page 50)

$$v_{\text{éloigne}} = v_o \left(\frac{1 - v/c}{1 + v/c} \right)^{1/2} \quad \text{avec } (v \ll c) \Rightarrow v_{\text{éloigne}} \approx v_o \frac{1}{1 + v/c}$$

Alors :

$$v = v_o \frac{1}{1 + v/c} \Rightarrow v + v \frac{v}{c} = v_o$$

$$v - v_o = -v \frac{v}{c} \Rightarrow \frac{c}{\lambda} - \frac{c}{\lambda_o} = -\frac{c}{\lambda} \times \frac{v}{c}$$

$$\frac{\lambda_o - \lambda}{\lambda_o} = -\frac{v}{c}$$

$$\lambda_o - \lambda = -\lambda_o \frac{v}{c} \quad \text{D'où : } \lambda - \lambda_o = \frac{v}{c} \lambda_o$$

$$\text{b: } \Delta t \cdot \Delta E \geq \hbar$$

Nous avons l'incertitude de Heisenberg : $\Delta x \Delta p \geq \hbar$

L'énergie cinétique s'écrit : $E = \frac{1}{2} m V^2 = \frac{p^2}{2m}$, alors ; $\Delta E = \frac{p}{m} \Delta p = V \Delta p$ avec aussi : $\frac{\Delta x}{\Delta t} = V$

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar \Rightarrow \Delta t \frac{\Delta x}{\Delta t} \Delta p \geq \hbar \Rightarrow \Delta t V \Delta p \geq \hbar \Rightarrow \Delta t \Delta E \geq \hbar$$

Exercice n°5 :

L'incertitude sur l'énergie des rayons gamma émis par ce noyau est calculée par la relation d'incertitude de Heisenberg :

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t} = \frac{1.054 \times 10^{-34} \text{ J s}}{10^{-12} \text{ s}} = 1.054 \times 10^{-22} \text{ J}$$



Chapitre IV : Atomes à plusieurs électrons

IV.1. Rappel : Equation de Schrödinger

IV.1.1. Equation de Schrödinger des états stationnaires

IV.1.2. Fonctions propres et valeurs propres

IV.2. Atomes à un électron : les hydrogénoïdes

IV.2.1. Equation de Schrödinger en coordonnées sphériques

IV.2.2. Niveaux et nombres quantiques

IV.2.3. Forme des orbitales d'hydrogène et hydrogénoïdes

- a. Orbitale (1s) de l'atome d'hydrogène ($n = 1$)
- b. Orbitales de l'atome d'hydrogène ($n=2$)
- c. Orbitales des hydrogénoïdes

IV.3. Atomes à plusieurs électrons

IV.3.1. Atomes à deux électrons : modèle des électrons indépendants

IV.3.2. Résolution de l'équation de Schrödinger (atome à deux électrons)

IV.4. Modèle de Slater : modèle de la charge effective

IV.4.1. Effet écran des électrons

IV.4.2. Energie de l'atome

IV.5. Transitions permises : Règles de sélection

IV.6. Moment cinétique orbital de l'électron

IV.7. Le spin de l'électron

IV.8. Moment angulaire total

- Principe de Pauli
- Règles de Hund

Chapitre IV : Atomes à plusieurs électrons

IV.1. Rappel : Equation de Schrödinger

IV.1.1. Equation de Schrödinger des états stationnaires

Les états stationnaires sont décrits par l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Cette équation différentielle permet de calculer les amplitudes Ψ des ondes stationnaires de De Broglie. Pour une particule soumise à un champ d'énergie potentielle E_p suivant une seule dimension (Ox), par exemple le cas d'un électron de masse m , l'équation s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + E_p(x) \cdot \Psi(x) = E \cdot \Psi(x)$$

- Le premier terme contient la dérivée seconde de l'amplitude appelée aussi « fonction d'onde $\Psi(x)$ »,
- $E_p(x)$: est l'énergie potentielle de la particule (électron) qui en générale fonction de la position (x),
- L'énergie totale E est constante car les états stationnaires, fonction d'onde, ne varient pas avec le temps.

En coordonnées cartésiennes, à trois dimensions, l'énergie potentielle et la fonction Ψ sont des fonctions de trois variables (x , y et z) et l'équation de Schrödinger est une équation aux dérivées partielles, elle s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi(x, y, z) + E_p(x, y, z) \cdot \Psi(x, y, z) = E \cdot \Psi(x, y, z)$$

L'expression $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ représente l'opérateur laplacien (Δ) qui agit sur la fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$;

$$\Delta = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

Dans l'équation de Schrödinger, $(\hbar/2\pi)$ est remplacée par (\hbar) et les coordonnées (x , y , z) par leur vecteur position (\vec{r}), alors ;

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(\vec{r}) + E_p(\vec{r}) \cdot \Psi(\vec{r}) = E \cdot \Psi(\vec{r})$$

Elle peut être écrite sous la forme :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_p(\vec{r}) \right\} \Psi(\vec{r}) = E \cdot \Psi(\vec{r})$$

$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_p(\vec{r}) \right\}$: est un opérateur qui agit sur la fonction $\Psi(\vec{r})$ appelé *hamiltonien* et noté (\mathcal{H}).

$$\mathcal{H} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + E_p(\vec{r}) \right\}$$

L'équation devient :

$$\mathcal{H} \Psi(\vec{r}) = E \cdot \Psi(\vec{r})$$

Ou bien,

$$(\mathcal{H} - E) \Psi(\vec{r}) = 0$$

Dans le cas de plusieurs particules (N) en interaction, par exemple un système de plusieurs électrons, de protons et de neutrons de masse m_j , l'équation de Schrödinger généralisée s'écrit :

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \Delta_j \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) + E_p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \\ & E \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \\ & \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \Delta_j + E_p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \right\} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = E \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \end{aligned}$$

Avec l'opérateur hamiltonien :

$$\mathcal{H} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{m_j} \Delta_j + E_p(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \right\}$$

Quelques remarques :

- L'équation de Schrödinger dépendante du temps est une équation différentielle qui concerne les ondes variables dans le temps.
- Une onde stationnaire décrit un état stationnaire d'énergie E constante.
- Dans l'équation de Schrödinger, l'ensemble des N particules est décrit par une seule fonction d'onde d'amplitude Ψ .
- Si les fonctions d'onde Ψ_1 et Ψ_2 sont des solutions de l'équation de Schrödinger, la fonction d'onde $(c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2)$ est aussi une solution, c'est le principe de superposition.

IV.1.2. Fonctions propres et valeurs propres

L'équation de Schrödinger des états stationnaires est une équation aux valeurs propres. Elle a la forme :

$$\mathcal{H} \Psi(\vec{r}) = E \cdot \Psi(\vec{r})$$

Dans le cas des équations propres, les solutions Ψ existent seulement pour certaines valeurs E_n de l'énergie totale E . ces valeurs propres sont appelées valeurs propres de l'opérateur hamiltonien et les fonctions Ψ_n correspondantes sont appelées fonctions propres de l'opérateur hamiltonien (H).

Il faut noter qu'à chaque valeur propre E_n , de l'énergie E , correspond une fonction propre, appelée aussi *état propre*. Dans le cas d'un niveau dégénérés ou état propre dégénéré, plusieurs fonctions propres $\Psi_{n,j}$ correspondent à la même valeur propre E_n . Le degré de dégénérescence g est le nombre de ces fonctions propres qui sont linéairement indépendantes.

IV.2. Atomes à un électron : les hydrogéoïdes

IV.2.1. Equation de Schrödinger en coordonnées sphériques

Pour un atome hydrogéoïde, un électron de charge $(-e)$ et un noyau de charge $(+Ze)$, l'équation de Schrödinger en coordonnées cartésiennes s'écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(x, y, z) - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z)$$

Avec l'énergie potentielle :

$$E_P = - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

À cause des variables x , y et z dans la relation de l'énergie potentielle E_P , sous la racine du dénominateur, la résolution de cette équation est impossible en coordonnées cartésiennes. Dans ce cas, le passage aux coordonnées sphériques (r , θ et φ) est nécessaire. Cette transformation permet d'écrire l'énergie potentielle E_P seulement en fonction de (r), distance entre l'origine O et la position de l'électron M , figure IV.1, alors, le vecteur position s'écrit ;

(Noter que l'origine O est le centre du noyau)

$$\overrightarrow{OM} = \vec{r}$$

Avec :

$$x = r \sin\theta \cos\varphi$$

$$y = r \sin\theta \sin\varphi$$

$$z = r \cos\theta$$

Et :

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$$

θ : La colatitude, angle entre \overrightarrow{OM} et l'axe (Oz) :

$$0 \leq \theta \leq \pi$$

φ : L'azimut, angle entre l'axe (Ox) et le plan formé par l'axe (Oz) et le vecteur position (\overrightarrow{OM}) :

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

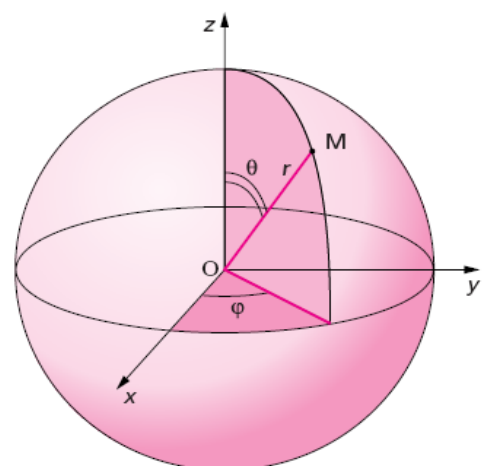


Figure IV.1 : Coordonnées sphériques

L'énergie potentielle s'écrit donc : $E_P = - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r}$

L'équation de Schrödinger devient :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(r, \theta, \varphi) - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi)$$

Dans cette équation, le laplacien Δ est exprimé en coordonnées sphériques.

IV.2.2. Niveaux et nombres quantiques

L'énergie du niveau n d'un atome hydrogénoïde est déterminée par la relation suivante :

$$E_n = -13.60 \frac{Z^2}{n^2}$$

Cette relation donne les valeurs permises E_n de l'énergie E . Pour une valeur permise E_k de l'énergie, il peut y voir plusieurs fonctions propres Ψ_k , c'est-à-dire plusieurs orbitales atomiques $\Psi_{k1}(r, \theta, \varphi)$, $\Psi_{k2}(r, \theta, \varphi)$, $\Psi_{k3}(r, \theta, \varphi), \dots, \Psi_{kg}(r, \theta, \varphi)$, c'est un nombre de g orbitales ou g états stationnaires.

Ces états quantiques sont identifiés par les trois nombres quantiques suivants :

- Le nombre quantique principal (n) : c'est un nombre entier supérieur à zéro ($n=1, 2, 3, 4, \dots$) qui permet d'identifier la couche électronique : la couche K ($n=1$), la couche L ($n=2$), la couche M ($n=3$), la couche N ($n=4$) et ainsi de suite.....
- Le nombre quantique orbital (ℓ) : c'est un nombre entier positif ($0 \leq \ell \leq (n-1)$) appelé aussi nombre quantique azimutal. Ses valeurs identifient les différentes sous-couches. Par exemple, la sous-couche s ($\ell=0$), la sous-couche p ($\ell=1$), la sous-couche d ($\ell=2$), la sous-couche f ($\ell=3$), la sous-couche g ($\ell=4$) et ainsi de suite.....
- le nombre quantique magnétique (m_ℓ) : c'est un nombre entier ($-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$) avec $(2\ell+1)$ valeurs possibles.

Avec ces nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ), la fonction Ψ correspondante à une orbitale atomique d'énergie propre E_n peut être identifiée de manière précise, elle s'écrit avec (n, ℓ, m_ℓ) en indice :

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)$$

Le tableau IV.1 regroupe les orbitales atomiques (OA) des quatre premières couches ainsi que l'énergie E_n correspondante à chaque couche et la dégénérescence g .

Tableau IV.1 : Orbitales atomiques (OA) des quatre premières couches K, L, M et N. Energie E_n correspondante à chaque couche et dégénérescence g .

Nombre quantique principal ($n=1, 2, 3, 4, \dots$) $E_n = -13.60 \frac{Z^2}{n^2}$	Nombre quantique orbital ($0 \leq \ell \leq n-1$) Sous-couches s, p, d, f, g, \dots	Nombre quantique magnétique ($-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$)	Orbitale atomique $\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \varphi)$	Dégénérescence ($g = n^2$)
$n = 1$ (couche K) $E_1 = -13.60 \frac{Z^2}{1^2}$	$\ell = 0$ (s)	$m_\ell = 0$	$\Psi_{1,0,0}(r, \theta, \varphi)$	$g = 1^2 = 1$
$n = 2$ (couche L) $E_2 = -13.60 \frac{Z^2}{2^2}$	$\ell = 0$ (s)	$m_\ell = 0$	$\Psi_{2,0,0}(r, \theta, \varphi)$	$g = 2^2 = 4$
		$m_\ell = -1$	$\Psi_{2,1,-1}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = 0$	$\Psi_{2,1,0}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = +1$	$\Psi_{2,1,+1}(r, \theta, \varphi)$	
$n = 3$ (couche M) $E_3 = -13.60 \frac{Z^2}{3^2}$	$\ell = 0$ (s)	$m_\ell = 0$	$\Psi_{3,0,0}(r, \theta, \varphi)$	$g = 3^2 = 9$
		$m_\ell = -1$	$\Psi_{3,1,-1}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = 0$	$\Psi_{3,1,0}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = +1$	$\Psi_{3,1,+1}(r, \theta, \varphi)$	
	$\ell = 1$ (p)	$m_\ell = -2$	$\Psi_{3,2,-2}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = -1$	$\Psi_{3,2,-1}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = 0$	$\Psi_{3,2,0}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = +1$	$\Psi_{3,2,+1}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = +2$	$\Psi_{3,2,+2}(r, \theta, \varphi)$	
$n = 4$ (couche N) $E_4 = -13.60 \frac{Z^2}{4^2}$	$\ell = 0$ (s)	$m_\ell = 0$	$\Psi_{4,0,0}(r, \theta, \varphi)$	$g = 4^2 = 16$
		$m_\ell = -1$	$\Psi_{4,1,-1}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = 0$	$\Psi_{4,1,0}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = +1$	$\Psi_{4,1,+1}(r, \theta, \varphi)$	
	$\ell = 1$ (p)	$m_\ell = -2$	$\Psi_{4,2,-2}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = -1$	$\Psi_{4,2,-1}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = 0$	$\Psi_{4,2,0}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = +1$	$\Psi_{4,2,+1}(r, \theta, \varphi)$	
	$\ell = 2$ (d)	$m_\ell = +2$	$\Psi_{4,2,+2}(r, \theta, \varphi)$	
	$\ell = 3$ (f)	$m_\ell = -3$	$\Psi_{4,3,-3}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = -2$	$\Psi_{4,3,-2}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = -1$	$\Psi_{4,3,-1}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = 0$	$\Psi_{4,3,0}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = +1$	$\Psi_{4,3,+1}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = +2$	$\Psi_{4,3,+2}(r, \theta, \varphi)$	
		$m_\ell = +3$	$\Psi_{4,3,+3}(r, \theta, \varphi)$	

IV.2.3. Forme des orbitales d'hydrogène et hydrogénoïdes

a. Orbitale (1s) de l'atome d'hydrogène (n = 1)

Pour le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène $n = 1$ (la couche K) l'énergie est $E_1 = -13.6 \text{ eV}$ et la forme de l'orbitale (1s) est décrite par la fonction d'onde suivante :

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

C'est une orbite réelle à symétrie sphérique avec ($g=1$, une seule orbite), elle ne dépend que de la distance r , sa forme est représentée par la figure IV.2a.

b. Orbitales de l'atome d'hydrogène (n=2)

Pour le niveau de l'atome d'hydrogène $n = 2$ (la couche M) l'énergie est :

$$E_1 = -\frac{13.6}{4} = -3.4 \text{ eV}$$

Orbitale (2s) : la forme de l'orbitale (2s) est décrite par la fonction d'onde suivante :

$$\Psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

Elle aussi une orbite réelle à symétrie sphérique ($l = 0$), elle ne dépend que de la distance r , sa forme est représentée dans la figure IV.2b.

Orbitale (2p) : la dégénérescence du niveau $n = 2$ est $g=4$. Il existe en plus de l'orbitale (2s) 3 autres orbitales p ($l = 1$) décrites par les fonctions d'onde suivantes :

$$\circ \quad m_l = 0 : \Psi_{2p,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta \quad (\text{orbitale réelle, figure IV.2c})$$

$$\circ \quad m_l = +1 : \Psi_{2p,+1} = \frac{1}{8\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta e^{+i\varphi} \quad (\text{orbitale complexe})$$

$$\circ \quad m_l = -1 : \Psi_{2p,-1} = \frac{1}{8\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta e^{-i\varphi} \quad (\text{orbitale complexe})$$

Remarques :

- Les deux orbitales complexes sont conjuguées l'une de l'autre : $\Psi_{2p,+1} = \Psi_{2p,-1}^*$
- Ces trois fonctions propres sont orthonormées.
- Pour $r = 0$, ces fonctions s'annulent sur le noyau.
- Ces fonctions sont composées de deux parties. Une partie radiale $R_{2p}(r)$ et une autre partie angulaire $Y(\theta, \varphi)$, elles peuvent être écrites sous la forme suivante :

$$\Psi_{2p,m_l} = R_{2p}(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

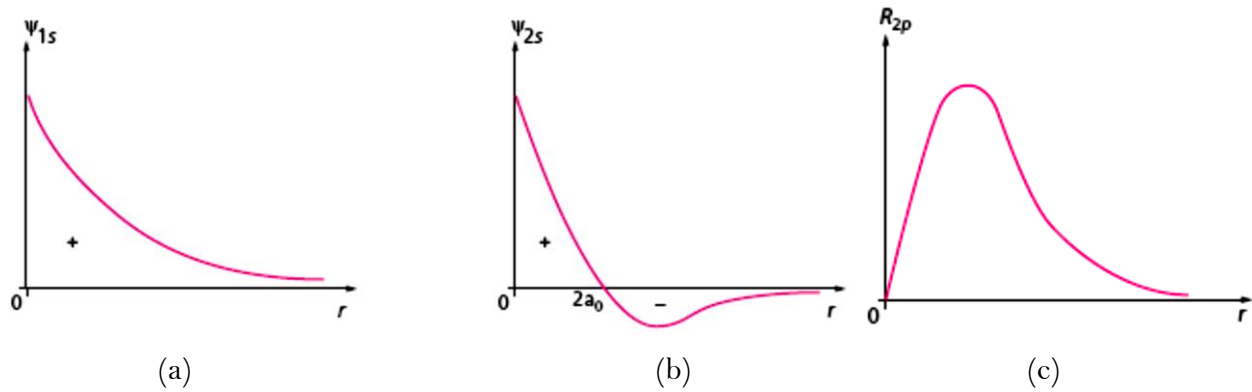


Figure IV.2 : (a) et (b) Orbitales atomique de l'hydrogène respectivement de Ψ_{1s} et Ψ_{2s} . (c) Partie radiale des orbitales atomique de l'hydrogène Ψ_{2p} en fonctions de la distance r .

c. Orbitales des hydrogéoïdes

Les premières orbitales des hydrogéoïdes sont regroupées dans le tableau IV.2. Les fonctions d'onde correspondantes dépendent du nombre quantique principal (n) et du nombre atomique Z , dans l'expression $\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$ et l'exponentielle de $\left(-\frac{1}{n a_0}\right)$.

Tableau IV.2 : premières orbitales atomiques d'un atome hydrogéoïde.

n	ℓ	m_ℓ	Orbitale
1	0	0	$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{Z}{a_0}r}$
2	0	0	$\Psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(2 - \frac{Z}{a_0}r\right) \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0}r}$
2	1	0	$\Psi_{2p,0} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{Z}{a_0}r e^{-\frac{Z}{2a_0}r} \cdot \cos \theta$
2	1	± 1	$\Psi_{2p,\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{Z}{a_0}r \cdot e^{-\frac{Z}{2a_0}r} \cdot \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\Psi_{3s} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(27 - 18\frac{Z}{a_0}r + 2\frac{Z^2}{a_0^2}r^2\right) e^{-\frac{Z}{3a_0}r}$
3	1	0	$\Psi_{3p,0} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(6\frac{Z}{a_0}r - \frac{Z^2}{a_0^2}r^2\right) \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0}r} \cdot \cos \theta$
3	1	± 1	$\Psi_{3p,\pm 1} = \mp \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \left(6\frac{Z}{a_0}r - \frac{Z^2}{a_0^2}r^2\right) \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0}r} \cdot \sin \theta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\Psi_{3d,0} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{Z^2}{a_0^2}r^2 \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0}r} \cdot (3\cos^2 \theta - 1)$
3	2	± 1	$\Psi_{3d,\pm 1} = \mp \frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{Z^2}{a_0^2}r^2 \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0}r} \cdot \sin \theta \cos \theta \cdot e^{\pm i\varphi}$
3	2	± 2	$\Psi_{3d,\pm 2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot \frac{Z^2}{a_0^2}r^2 \cdot e^{-\frac{Z}{3a_0}r} \sin^2 \theta \cdot e^{\pm 2i\varphi}$

IV.3. Atomes à plusieurs électrons

IV.3.1. Atomes à deux électrons : modèle des électrons indépendants

Parmi les systèmes à deux électrons le plus simple est l'atome de l'hélium He ($Z=2$). Les autres systèmes sont donc des ions tels que le lithium Li^+ ($Z=3$) et le Béryllium Be^{2+} ($Z=4$), ils sont appelés les héliumoides. De la même manière que l'atome d'hydrogène et pour simplifier l'étude d'un système à deux électrons le centre d'inertie coïncide avec le centre de masse du noyau, figure IV.3.

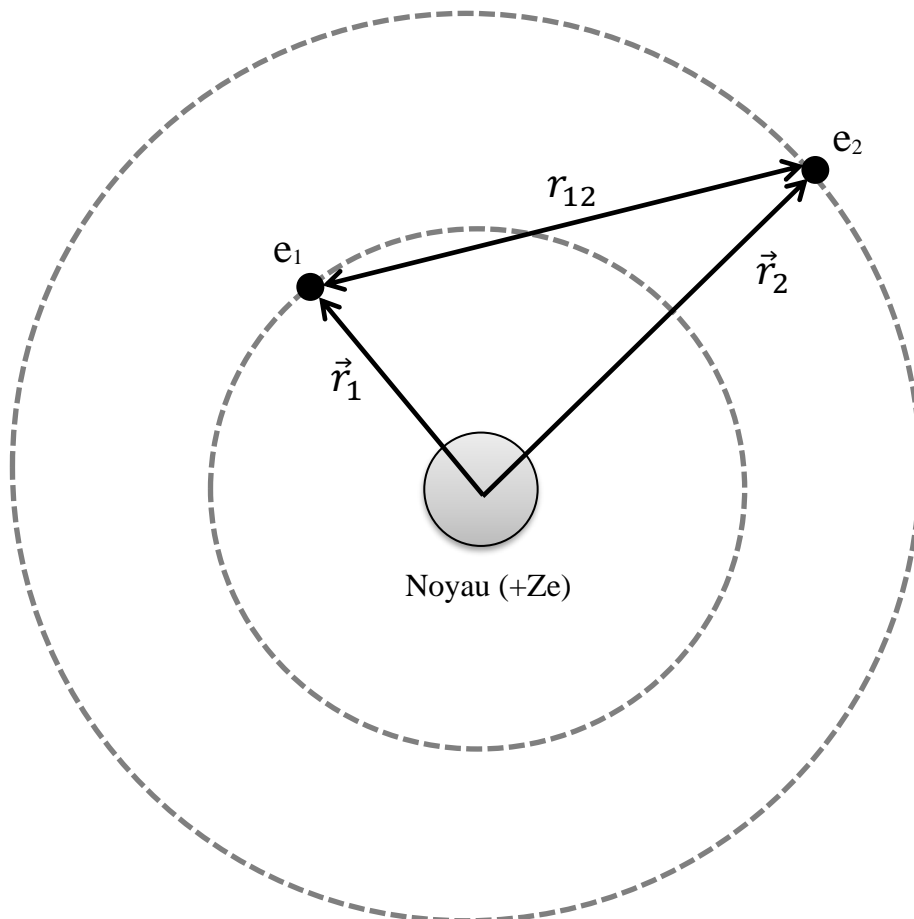


Figure IV.3 : Atome à deux électrons : noyau de charge $(+Ze)$ et les deux électrons (e_1 et e_2). \vec{r}_1 et \vec{r}_2 sont respectivement les vecteurs position de e_1 et e_2 . r_{12} est la distance entre les deux électrons.

En coordonnées sphériques, l'équation de Schrödinger du système s'écrit : (le centre de masse du noyau est pris comme origine)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [\Delta_1 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Delta_2 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] + \left[-\frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_1} - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{12}} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \cdot \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Avec :

$$r_1 = (x_1, y_1, z_1) = (r_1, \theta_1, \varphi_1); r_2 = (x_2, y_2, z_2) = (r_2, \theta_2, \varphi_2); r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$$

En coordonnées sphériques le laplacien s'écrit :

$$\Delta_j = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2} = \frac{\partial^2}{\partial r_j^2} + \frac{2}{r_j} \frac{\partial}{\partial r_j} + \frac{1}{r_j^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_j^2} + \frac{\cotan \theta_j}{r_j^2} \frac{\partial}{\partial \theta_j} + \frac{1}{r_j^2 \sin^2 \theta_j} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_j^2}$$

Le premier terme de l'équation de Schrödinger représente l'énergie cinétique et le deuxième terme représente l'énergie potentielle. Cette dernière est composée des deux énergies négatives d'attractions et une énergie positive de répulsion mutuelle des deux électrons e_1 et e_2 . La fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est une fonction à 6 variables ($r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, \varphi_1$ et φ_2). A cause de l'énergie de répulsion mutuelle des deux électrons il est impossible de séparer en coordonnées sphériques les différentes variables. Cependant, d'après les travaux de P. Pluvinage (1951) la résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome à seulement deux électrons est possible grâce à une méthode dite de semi – séparation des variables. Il faut noter que la résolution exacte de l'équation de Schrödinger pour un atome à plusieurs électrons, polyélectronique, reste jusqu'à maintenant impossible et le recours aux approximations est donc plus que nécessaires. La plus simple approximation consiste à négliger toutes les interactions entre électrons et les considérer indépendants, c'est le modèle des électrons indépendants.

IV.3.2. Résolution de l'équation de Schrödinger (atome à deux électrons)

Le modèle des électrons indépendants permet de réduire l'équation de Schrödinger à deux équations identiques d'hydrogénoïdes et d'écrire la fonction $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, sous forme d'un produit de deux fonctions elles aussi identiques, orbitales hydrogénoïdes, alors :

Equation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} [\Delta_1 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \Delta_2 \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)] + \left[-\frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_1} - \frac{Z e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_2} \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E. \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Orbitales hydrogénoïdes :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{n_1, l_1, m_{l_1}}(\vec{r}_1) \cdot \Psi_{n_2, l_2, m_{l_2}}(\vec{r}_2)$$

Energie :

L'énergie est la somme des énergies hydrogénoïdes correspondantes.

$$E_{n_1, n_2} = E_{n_1} + E_{n_2} = -13.6 \times Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Dans le cas par exemple de l'hélium, les deux électrons occupent l'état fondamental 1s, l'énergie est donc :

$$E_{1,1} = E_1 + E_1 = -13.6 \times Z^2 (1 + 1) = -13.6 \times 2^2 \times 2 = -108.8 \text{ eV}$$

Remarques :

- Pour l'hélium, la valeur expérimentale de l'énergie est : $E_{1,1} = -78.98 \text{ eV}$
- Cette divergence entre la théorie et l'expérimentale est une conséquence de l'approximation faite au départ, électrons indépendants.
- L'atome dans le cadre du modèle des électrons indépendants est donc plus stable, contradiction avec la valeur expérimentale.
- Pour corriger cet écart, il est donc nécessaire d'utiliser le modèle qui prend en charge les énergies d'interaction entre électrons.

IV.4. Modèle de Slater : modèle de la charge effective

Dans ce modèle, le champ attractif du noyau appliqué sur un l'électron en présence d'autres électrons (atomes à plusieurs électrons) est remplacé par un champ central effectif qui tient compte du champ moyen de répulsion créé par le reste des électrons.

IV.4.1. Effet écran des électrons

Dans un atome à plusieurs électrons, l'électron e_i est en interaction avec le noyau et tous les autres électrons et la force d'attraction par la charge du noyau (Ze est) réduite par la répulsion des autres électrons. Ces électrons donc jouent le rôle d'un écran à l'attraction du noyau sur l'électron e_i . Il en résulte une charge amoindrie (Z^*e) du noyau qui agit sur l'électron e_i , (Z^*) est un numéro atomique effectif inférieur à Z ($Z^* < Z$). Cet effet d'écran change considérablement entre les électrons internes et les électrons externes, il est beaucoup plus important pour les électrons externes que les électrons internes. Le tableau IV.3 regroupe les valeurs empiriques de la constante d'écran σ_{ij} à chaque électron e_j situé entre e_i et le noyau.

Tableau IV.3 : Valeurs empiriques de la constante d'écran σ_{ij} .

		e_j							
		1s	2s, 2p	3s, 3p	3d	4s, 4p	4d	4f	5s, 5p
e_i	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
	4f	1	1	1	1	1	1	0,35	0
	5s, 5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35

IV.4.2. Energie de l'atome

Dans le modèle de Slater, l'énergie de l'atome est la somme des énergies des électrons individuels, calculées comme pour un hydrogénoïde, où Z est remplacé par Z_i^* , avec :

$$Z_i^* = Z - \sum_j \sigma_{ij}$$

L'énergie de l'électron e_i est : $E_i = -13,6 \times \frac{Z_i^{*2}}{n_i^2}$

Le nombre quantique n est aussi remplacé par un nombre effectif (n^*), ses valeurs sont :

n	1	2	3	4	5	6
n*	1	2	3	3,7	4,0	4,2

L'énergie totale de l'atome est : $E = \sum_i E_i$

IV.5. Transitions permises : Règles de sélection

En mécanique quantique les transitions permises sont déterminées par les règles de sélection en fonction des nombres quantiques n , l , et j , tableau IV.4.

Il est à noter que :

- Toutes les transitions correspondantes aux combinaisons de deux niveaux d'énergie ne sont pas observées.
- En fonction des nombres quantiques n , l , et j , les règles de sélection sont les suivantes :

$$\Delta n \geq 1 ; \quad \Delta l = \pm 1 ; \quad \Delta j = \pm 1 \text{ ou } 0$$

Tableau IV.4 : Niveaux d'énergie des couches K, L et M

Couche	n	Sous-couche	l	$j= l+s $ Avec : $s = \pm 1/2$	Nombre d'états	Niveau
K	1	s	0	1/2	2	K
L	2	s	0	1/2	2	L1
		p	1	1/2	2	L2
				3/2	4	L3
M	3	s	0	1/2	2	M1
		p	1	1/2	2	M2
				3/2	4	M3
		d	2	3/2	4	M4
				5/2	6	M5

IV.6. Moment cinétique orbital de l'électron

Le moment cinétique orbital \vec{L} d'un électron de vecteur position \vec{r} et de vecteur quantité de mouvement \vec{p} est défini par le produit vectoriel suivant : figure IV.4.

$$\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$$

Avec : $\vec{p} = m \vec{v}$

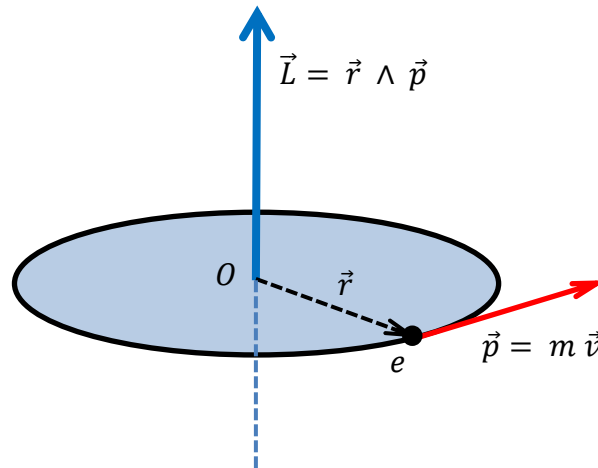


Figure IV.4 : Direction du moment cinétique orbital de l'électron

Si le mouvement est circulaire, le vecteur position \vec{r} et le vecteur quantité de mouvement \vec{p} sont donc perpendiculaires entre eux.

IV.7. Le spin de l'électron

En plus des trois nombres quantiques (n, ℓ, m_ℓ) , qui déterminent l'orbitale atomique sur laquelle se trouve l'électron, il y a un quatrième nombre quantique qui concerne l'électron lui-même, appelé *spin* et noté (m_s) . Il caractérise le moment cinétique de rotation de l'électron sur son axe. Le spin de l'électron ne peut prendre que l'une des deux valeurs possibles $(m_s = +\frac{1}{2})$ ou $(m_s = -\frac{1}{2})$. Ces quatre nombre quantiques (n, ℓ, m_ℓ, m_s) déterminent de manière complète l'état quantique de l'électron et la fonction d'onde, l'orbitale, dans ce cas est appelée fonction d'onde totale, elle est aussi appelée *spin-orbite*. Pour la valeur $(m_s = +\frac{1}{2})$, la fonction de spin est α , notée aussi $|\uparrow\rangle$, et pour la valeur $(m_s = -\frac{1}{2})$, la fonction de spin est β , notée $|\downarrow\rangle$.

De manière analogue, le moment cinétique du spin est aussi défini par son opérateur moment de spin ou même appelé moment cinétique propre de l'électron noté S , sa projection sur l'axe (Oz) est notée S_z , avec sa valeur :

$$|s| = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right)} \hbar$$

IV.8. Moment angulaire total

Le moment cinétique orbital total (\vec{L}) créé dans un atome à plusieurs électrons est la somme de tous les moments cinétiques individuels (\vec{l}_i), il est donné par la relation suivante :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$$

De même, le moment cinétique total de spin (\vec{S}) est la contribution de tous les électrons, alors :

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$$

La somme des deux moments cinétiques totaux, orbital et spin, représente l'interaction spin – orbite des moments cinétiques et engendre un moment cinétique total \vec{J} .

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Autrement dit, le couplage spin – orbite représente l'interaction entre les moments orbitaux et les moments de spin individuels appelé couplage de Russell – Saunders. L'énergie l'interaction est donnée par la relation :

$$E_{so} = -\lambda L S$$

λ : est un paramètre négatif dans le cas d'une couche moins qu'à moitié pleine et positif dans le cas où la couche est plus que la moitié pleine.

○ Principe de Pauli :

Pour un atome à plusieurs électrons, le principe de Pauli impose aux électrons de se grouper deux à deux (paires électrons) et d'orienter leurs moments de spin suivant des directions opposées (spin up \uparrow et spin down \downarrow), le moment magnétique associé à chaque paire est donc nul. Dans le cas d'un atome à un nombre paire d'électrons, le moment total associé aux spins sera donc nul, alors que pour les atomes au nombre impaire d'électrons, le moment magnétique associé est non nul. Dans ce cas, l'atome présente un moment total de spin **permanent non nul**.

○ Règles de Hund :

- Les valeurs de spins individuels (s_i) sont celles qui donnent une somme algébrique maximale de S compatible avec le principe d'exclusion de Pauli.
 - De même, les valeurs (m_i) de moments orbitaux individuels sont celles qui donnent une somme algébrique maximale de L compatible avec la règle précédente et le principe de Pauli.
- Il est donc à remarquer que le couplage spin – orbite lève partiellement la dégénérescence des niveaux et chaque nouveau niveau d'énergie « *appelé multiplet* » est

caractérisé par le nombre quantique entier ou demi – entier J qui caractérise le moment cinétique total $\hbar J$.

- Les valeurs de J sont comprises entre : $J = (L - S), (L - S + 1), \dots, (L + S - 1), (L + S)$; c'est-à-dire entre $|L + S|$ et $|L - S|$ par saut d'une unité.
- Les valeurs de L et de S sont celles correspondantes à la plus basse énergie donnée par les relations suivantes :

$$L = |\sum_i m_i| \quad \text{et} \quad S = |\sum_i s_i|$$

- Le multiplet fondamental correspond à $J = L + S$ si la couche est plus qu'à moitié pleine et correspond à $J = |L - S|$ dans le cas contraire. Dans le cas où la couche est à moitié remplie, $J = S$ en raison de la règle de Hund qui donne $L = 0$.
- Chaque multiplet est $2J + 1$ fois dégénérée.
- L'énergie d'un nouveau niveau (multiplet) se déduit à partir des deux relations précédentes :

Remarques importantes :

- Les sous – couches électroniques saturées (pleines) sont non magnétiques, c'est-à-dire le moment magnétique est nul ($J=0$).
- Les états propres d'un niveau dégénéré appelé aussi terme sont exprimés sous forme $|L, S, M_L, M_S\rangle$ avec M_L varie entre $(-L)$ et $(+L)$ et M_S entre $(-S)$ et $(+S)$ par saut d'une unité. Le niveau (terme) est donc $(2L+1)(2S+1)$ fois dégénérées.
- Les multiplets sont désignés par des symboles connus sous la forme $(^{2S+1}L_J)$. Cette représentation est appelée notation spectroscopique où les lettres du moment orbital total $L = S, P, D, F, G, H, I, \dots$ remplacent respectivement les valeurs 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, ... (voir tableau IV.5).

Tableau IV.5 : Distribution des électrons, selon la règle de Hund, avec les principales caractéristiques dans le cas de quelques ions libres.

m_z N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
1	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
0	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
-1	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
-2	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑
S	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2	0
L	2	3	3	2	0	2	3	3	2	0
$J = L \mp S $	3/2	2	3/2	0	5/2	4	9/2	4	5/2	0
G S	$^2D_{3/2}$	3F_2	$^4F_{3/2}$	5D_0	$^6S_{5/2}$	5D_4	$^4F_{9/2}$	3F_4	$^2D_{5/2}$	1S_0
λ (eV)	0,014	0,013	0,011	0,007	0,00	-0,012	-0,022	-0,042	-0,105	0,00
Ions	Sc ²⁺ Ti ³⁺ V ⁴⁺	Ti ²⁺ V ³⁺ Cr ⁴⁺	V ²⁺ Cr ³⁺ Mn ⁴⁺	Cr ²⁺ Mn ³⁺	Mn ²⁺ Fe ³⁺	Fe ²⁺ Co ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺

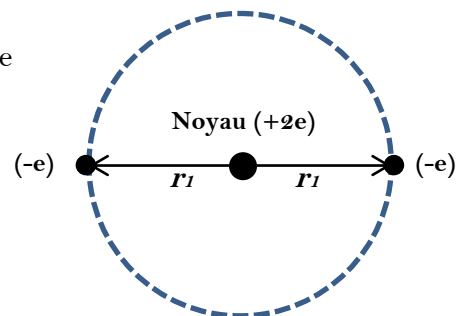
Université A. Mira de Béjaïa
Faculté des sciences exactes
Département de Physique

Série N°4 : Atomes à plusieurs électrons

Exercice n°1 :

Dans le cadre du modèle classique de l'atome d'hélium (He) le mouvement des deux électrons autour du noyau forme des trajectoires circulaires de rayon $r_1 = a_0/2 = 0,025$ nm.

1. Quelle est l'énergie potentielle lorsqu'ils passent par des positions opposées ? (*Voir figure*).
2. Quelle est leur énergie cinétique ?
3. Comparer énergie totale de l'état fondamental à celle mesurée expérimentalement $1s^2$ ($E_{\text{exp}} = -78,9 \text{ eV}$).



Exercice n°2 :

Calculer l'énergie de l'état fondamental de ^{11}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 $5,14 \text{ eV}$.

Exercice n°3 :

1. Calculer l'énergie d'ionisation l'hélium ionique He^+ .
2. Calculer l'énergie d'ionisation de lithium ionique Li^{+2} .
3. Calculer la longueur d'onde (λ), la fréquence (ν) et le nombre d'onde ($\bar{\nu}$) de la transition $n=2 \rightarrow n=1$ de l'hélium ionique He^+ .

La masse de l'atome d'hélium est : $M_{\text{He}} = 6,6464764 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

Exercice n°4 :

1. Déterminer pour les ions Sm^{2+} (Samarium) et Eu^{2+} (Europium), qui ont 6 et 7 électrons 4f respectivement, les valeurs de S, L et J de l'état fondamental.
2. Donner la notation spectroscopique (termes) des configurations électroniques suivantes :
 - a) $\text{Na} [\text{Ne}] 3s^1$
 - b) $\text{K} [\text{Ar}] 3d^1$

Corrigé de la série n° 4 : Atomes à plusieurs électrons

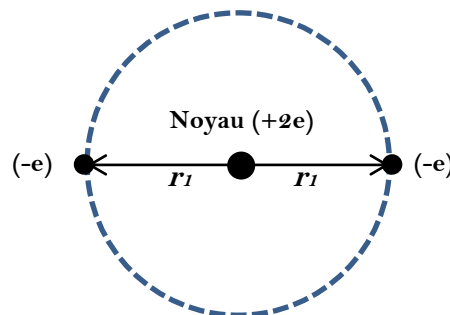
Exercice n° 1 :

1. L'énergie potentiel des deux électrons aux positions opposées est :

$$E_{pot} = -\frac{4e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2r_1} = -\frac{7e^2}{8\pi\epsilon_0 r_1}$$

Avec : $r_1 = a_0/2$

$$E_{pot} = -\frac{7}{4} \frac{e^2}{\pi\epsilon_0 a_0}$$



2. Calcule de l'énergie cinétique :

Nous avons : $E_{c1} = E_{c2}$, alors ;

$$E_c = E_{c1} + E_{c2} = 2 E_{c1} = m_e V^2$$

Nous avons aussi :

$$m_e V^2 = \frac{Z}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_1}$$

A cette position, électrons opposés, l'énergie cinétique est : $r_1 = a_0/2$

$$E_c = \frac{1}{\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0}$$

3. L'énergie totale est :

$$E_T = E_{pot} + E_c = -\frac{7}{4} \frac{e^2}{\pi\epsilon_0 a_0} + \frac{1}{\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a_0} = -\frac{3}{4} \frac{e^2}{\pi\epsilon_0 a_0} = -1,384 \times 10^{-17} \text{ J}$$

$$E_T = E_{pot} + E_c = -86,42 \text{ eV}$$

Cette valeur de l'énergie est en bon accord avec la valeur expérimentale, $E_{\text{exp}} = -78,9 \text{ eV}$ et la différence vient en partie du fait que ce modèle néglige l'effet relativiste sur la masse.

Exercice n° 2 :

A l'état fondamental, la configuration électronique du sodium est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Selon le modèle de Slater, l'énergie de l'électron e_i est :

$$E_i = -13,6 \times \frac{Z_i^{*2}}{n_i^{*2}} ; \text{ avec, } Z_i^* = Z - \sum_j \sigma_{ij}$$

L'énergie du sodium $E(\text{Na})$ s'écrit :

$$E(\text{Na}) = -2 \times 13,6 \times \frac{(11 - 0,31)^2}{1^2} - 8 \times 13,6 \times \frac{(11 - 2 \times 0,85 - 7 \times 0,35)^2}{2^2} - 13,6 \times \frac{(11 - 2 \times 1 - 8 \times 0,35)^2}{3^2}$$

$$E(\text{Na}) = -4391,92 \text{ eV}$$

Et l'énergie de l'ion sodium $E(\text{Na}^+)$ s'écrit :

$$E(\text{Na}) = -2 \times 13,6 \times \frac{(11 - 0,31)^2}{1^2} - 8 \times 13,6 \times \frac{(11 - 2 \times 0,85 - 7 \times 0,35)^2}{2^2}$$

$$E(\text{Na}^+) = -4384,60 \text{ eV}$$

L'énergie de la première ionisation est la différence d'énergie, alors :

$$I_1 = E(\text{Na}^+) - E(\text{Na}) = -4384,60 - (-4391,92) = 7,32 \text{ eV}$$

Cette valeur de la première ionisation (de l'électron 3s) est supérieure à la valeur expérimentale, le modèle de Slater surestime donc l'énergie d'ionisation. Ceci veut dire que l'effet d'écran dans ce modèle n'est pas suffisant et l'effet réel est donc encore plus élevé.

Exercice n°3 :

L'hélium ionique He^+ et le lithium ionique Li^{+2} sont des hydrogénoïdes avec 1 électron, alors l'énergie d'ionisation I est :

$$I = -E_n = +13,6 \frac{Z^2}{n^2}$$

1. L'énergie d'ionisation l'hélium ionique He^+ : $n=1$ et $Z=2$ donc $I = -E_n = +13,6 \frac{2^2}{1^2} = +54,4 \text{ eV}$
2. L'énergie d'ionisation de lithium ionique Li^{+2} : $n=1$ et $Z=3$ donc $I = -E_n = +13,6 \frac{3^2}{1^2} = 122,4 \text{ eV}$
3. Calcul de la longueur d'onde (λ), la fréquence (ν) et le nombre d'onde ($\bar{\nu}$) de la transition $n=2 \rightarrow n=1$ d'hélium ionique He^+ .

Pour les hydrogénoïdes nous avons la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = Z^2 R_{y\text{He}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{p^2} \right)$$

$R_{y\text{He}} = R_{y\infty} \frac{1}{1 + \frac{m}{M_{\text{He}}}}$; avec : m la masse de l'électron ($m = 9,109\,381 \times 10^{-31} \text{ kg}$), La masse de l'atome d'hélium

est : $M_{\text{He}} = 6,6464764 \times 10^{-27} \text{ kg}$ et $R_{y\infty} = 109700 \text{ cm}^{-1}$

$$R_{y\text{He}} = 109700 \frac{1}{1 + \frac{9,109\,381 \times 10^{-31}}{6,6464764 \times 10^{-27}}} = 109684,96 \text{ cm}^{-1}$$

Alors :

Le nombre d'onde $\bar{\nu}$ est :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 2^2 \times 109684,96 \times \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 3,29 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$$

La longueur d'onde est :

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = 3,039 \times 10^{-6} \text{ cm} = 3,039 \times 10^{-8} \text{ m}$$

La fréquence est :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8}{3,039 \times 10^{-8}} = 9,87 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$$

Exercice n°4 :

1. L'ion Sm^{2+} (Samarium)

La configuration électronique de la sous-couche 4f de Sm^{2+} est : $4f^6$

La répartition des 6 électrons de la sous-couche 4f doit être faite de façon à respecter le principe de Pauli et les deux règles de Hund (voir le cours) :

m_i	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
	↑	↑	↑	↑	↑	↑	

Sous-couche 4f

$$L = |\sum_i m_i| = 3$$

$$S = |\sum_i s_i| = \frac{6}{2} = 3$$

$$J = |L - S| = 3 - 3 = 0 \text{ ou } J = |L + S| = 3 + 3 = 6$$

Alors la notation spectroscopique ($^{2S+1}\mathbf{L_J}$) est : $^7\text{F}_0$ ou $^7\text{F}_6$

L'ion Eu^{2+} (Europium)

De la même manière, la configuration électronique de la sous-couche 4f de Eu^{2+} est : $4f^7$

La répartition des 7 électrons de la sous-couche 4f doit être faite de façon à respecter le principe de Pauli et les deux règles de Hund (voir le cours) :

m_i	+3	+2	+1	0	-1	-2	-3
	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

Sous-couche 4f

$$L = |\sum_i m_i| = 0$$

$$S = |\sum_i s_i| = \frac{7}{2}$$

$$J = |L - S| = S = \left|0 - \frac{7}{2}\right| = \frac{7}{2}$$

Alors la notation spectroscopique de l'ion Eu^{2+} ($^{2S+1}\mathbf{L_J}$) est : $^8\text{S}_{7/2}$

2. $\text{Na} [\text{Ne}] 3s^1$: la notation spectroscopique ($^{2S+1}\mathbf{L_J}$) est : $^2\text{S}_{1/2}$

Avec : $L=0$, $S = \frac{1}{2}$ et $J=L - S = L+S$

$\text{K} [\text{Ar}] 3d^1$: la notation spectroscopique ($^{2S+1}\mathbf{L_J}$) est : $^2\text{D}_{3/2}$ ou $^2\text{D}_{5/2}$

Avec : $L=2$, $S = \frac{1}{2}$ et $J=L - S = 3/2$ ou $J=L+S=2+1/2=5/2$



Chapitre V : Introduction à la physique moléculaire

V.1. Introduction aux groupes de symétrie moléculaire

Groupes de symétrie C_1 , C_i et C_s

Groupes de symétrie C_n , C_{nv} et C_{nh}

Groupes de symétrie D_n , D_{nh} et D_{nd}

Groupe de symétrie S_n

Groupes de symétrie T , T_d , T_h , O , O_h et I

Groupes de symétrie tétraédrique, T , T_d et T_h

Groupes de symétrie octaédrique, O et O_h

Groupes de symétrie icosaédrique I

V.2. Classe de symétrie moléculaire : Groupes ponctuels

V.3. Spectroscopie vibrationnelle des molécules diatomiques

V.3.1. L'oscillateur harmonique : Mécanique classique

V.3.2. L'oscillateur harmonique : Mécanique quantique

V.3.3. L'oscillateur anharmonique

V.4. Spectroscopie rotationnelle

V.4.1. Moment d'inertie de molécules

V.4.2. Molécules diatomiques et polyatomiques linéaires

a. Rotateur rigide

b. Intensité des transitions rotationnelles

c. Règles de sélection

V.5. Spectroscopie de rotation – vibration

Chapitre V : Introduction à la physique moléculaire

V.1. Introduction à la symétrie moléculaire

En spectroscopie infrarouge, la symétrie moléculaire est fondamentale. Elle permet d'expliquer les modes de vibrations et de rotation des molécules et de comprendre la structure de leur spectre d'absorption. Dans cette introduction à la symétrie moléculaire nous allons illustrer l'ensemble des éléments de symétrie présents dans les molécules notamment les axes de rotation et les plans de symétrie.

Les éléments de symétrie sont :

- L'identité : E
- Les axes de rotation d'ordre n noté C_n avec $n = 1, 2, 3, \dots$ et l'angle de rotation est $(2\pi/n)$.
- Plans de réflexion σ_h perpendiculaire à l'axe principal d'ordre n .
- Plans de réflexion σ_v confondus avec l'axe principal d'ordre n .
- Plans diagonaux de réflexion σ_d confondus avec l'axe principal d'ordre n .
- Point d'inversion (i).
- Axes de rotation – réflexion ou rotation impropre d'ordre n noté S_n .

Selon SCHÖNFLIES (Arthur Moritz Schönflies) toutes les molécules sont classées dans les groupes de symétrie suivants :

a. Groupes de symétrie C_1 , C_i et C_s :

- Une molécule est dite du groupe de symétrie C_1 si elle ne possède aucun autre élément de symétrie, il est aussi noté E « identité », seulement une rotation d'un angle de 360° est identique à la molécule. Exemple de la molécule $CBrClFI$, figure V.1.

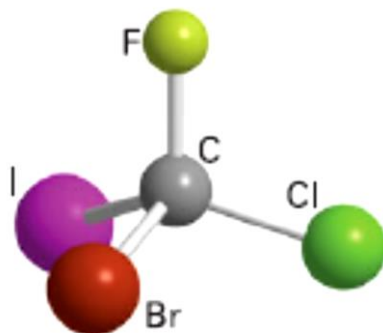


Figure V.1 : Molécule $CBrClFI$ du groupe de symétrie C_1 ou E .

- La molécule est dite du groupe de symétrie C_i si elle possède en plus de E un centre d'inversion noté (i), exemple de la molécule $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH})\text{COOH}$, figure V.2.

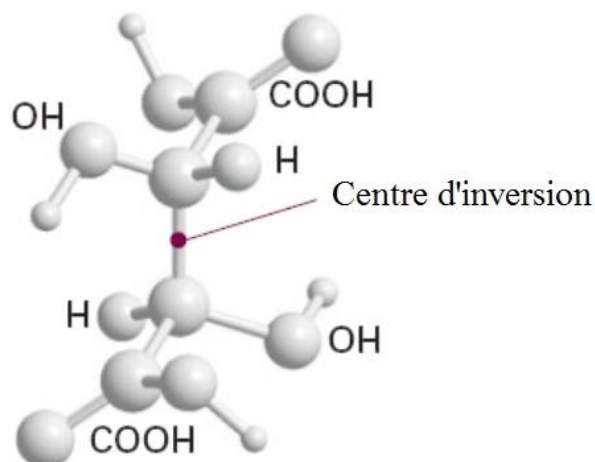


Figure V.2 : Molécule $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH})\text{COOH}$ du groupe de symétrie C_i , présence d'un centre de symétrie.

- La molécule est dite du groupe de symétrie C_s si elle possède en plus de E un miroir plan, exemple de la molécule de quinoléine ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$), figure V.3.

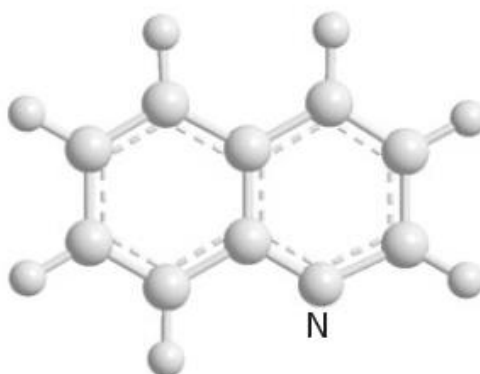


Figure V.3 : Molécule $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ du groupe C_s , présence d'un miroir plan.

b. Groupes de symétrie C_n , C_{nv} et C_{nh} :

- La molécule est dite du groupe C_n si elle possède en plus de l'identité E un axe de rotation d'ordre n, il représente aussi le nombre des opérations de symétrie possibles de la molécule. Par exemple la molécule H_2O_2 du groupe C_2 , figure V.4.

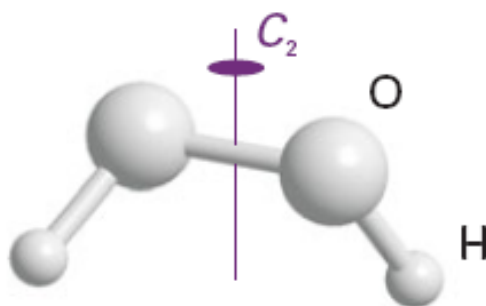


Figure V.4 : Molécule H_2O_2 du groupe C_2 , présence d'un axe de rotation d'ordre 2.

- Si la molécule possède en plus de E et de C_n n plans miroir (σ_v) le groupe de symétrie est noté C_{nv} . Exemple de la molécule de l'eau H_2O du groupe C_{2v} , elle possède un axe d'ordre 2 et deux plans miroir (σ_v), figure V.5.

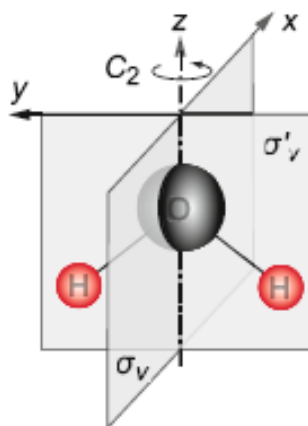


Figure V.5 : Molécule H_2O du groupe C_{2v} , présence d'un axe de rotation d'ordre 2 et deux plans miroir (σ_v).

- Les molécules diatomiques ou linéaires sont du groupe de symétrie $C_{\infty v}$, elles possèdent un axe d'ordre ($n=\infty$) et une infinité de plans miroir. Par exemple les molécules HCl et OCS . Si la molécule linéaire possède un centre d'inversion (i) son groupe de symétrie est $C_{\infty h}$ par exemple les molécules CO_2 et H_2 .
- Si la molécule possède en plus de E et l'axe de rotation d'ordre n un plan miroir perpendiculaire à l'axe noté (σ_h) est du groupe C_{nh} , exemple de la molécule $B(OH)_3$ du groupe C_{3h} . Elle possède un plan miroir (σ_h) perpendiculaire à l'axe principal d'ordre 3, figure V.6.

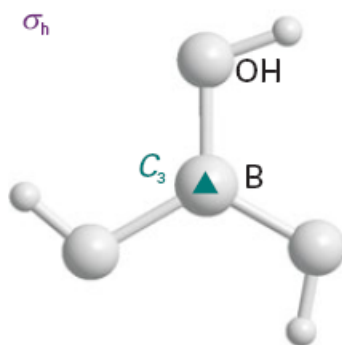


Figure V.6 : Molécule $B(OH)_3$ du groupe C_{3h} , présence d'un plans miroir (σ_h) perpendiculaire à axe principal d'ordre 3.

c. Groupes de symétrie D_n , D_{nh} et D_{nd} :

- La molécule est dite groupe D_n si elle possède en plus de l'axe principal d'ordre n , n autres axes de rotation d'ordre 2 perpendiculaire à l'axe principal.
- Et si en plus elle possède un plan miroir perpendiculaire à l'axe principal, elle appartient au groupe de symétrie D_{nh} . Par exemple les molécules BF_3 et PCl_5 du groupe D_{3h} , elle possède E , C_3 , $3C_2$ et un plan miroir (σ_h), figure V.7.

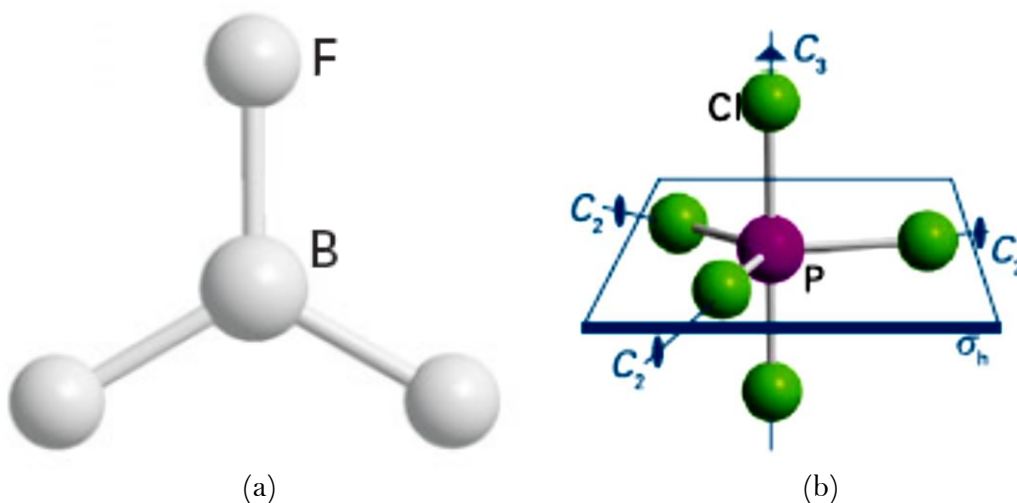


Figure V.7 : (a) et (b) molécules BF_3 et PCl_5 du groupe D_{3h} , présence de 3 axes d'ordre 2 et d'un plans miroir (σ_h) perpendiculaire à axe principal d'ordre 3.

- La molécule est dite du groupe D_{nd} si elle possède en plus des éléments du groupe de symétrie D_n , n plans miroir (σ_d). Par exemple la molécule de l'éthane (C_2H_6) du groupe D_{3d} . Elle possède en plus de E , C_3 , $3C_2$, 3 plans miroir (σ_d), figure V.8.

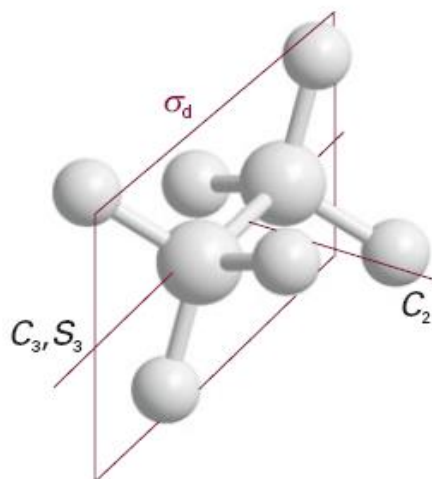


Figure V.8 : Molécule d'éthane (C_2H_6) du groupe D_{3d} . Les éléments de symétrie sont ; E, C_3 , $3C_2$, 3 plans miroir (σ_d).

d. Groupe de symétrie S_n :

Les éléments de symétrie de ce groupe sont : l'axe de rotation d'ordre n et un plan de réflexion perpendiculaire à l'axe de rotation. L'opération de symétrie S_n est composée de deux opérations, rotation + réflexion, $S_n = \sigma_h C_n = C_n \sigma_h$.

- Si $n = 2$, le groupe de symétrie S_2 est identique à C_i ($S_2 = C_i$).
- Si n est impair, le groupe de symétrie est équivalent au groupe C_{nh} ($S_n = C_{nh}$).
- Si n est pair, la majorité des molécules appartiennent aux groupes de symétrie de S_4 , S_6 et S_8 . Par exemple la molécule de tétraphényle-méthane $[C(C_6H_5)_4]$ du groupe de symétrie S_4 , figure V.9.

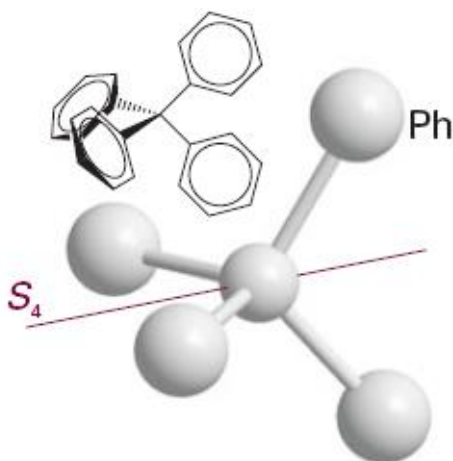


Figure V.9 : Molécule de tétraphényle-méthane $[C(C_6H_5)_4]$ du groupe de symétrie S_4 .

e. Groupes de symétrie T, T_d, T_h, O, O_h et I:

Plusieurs molécules possèdent plus qu'un axe principal, elles sont classées dans des groupes de symétrie tétraédrique, T, T_d et T_h ou de groupes de symétrie octaédrique O et O_h.

○ Groupes de symétrie tétraédrique, T, T_d et T_h:

- La molécule est dite du groupe de symétrie T, si elle forme un tétraèdre et possède des axes de rotation, figure V.10a.
- La molécule est dite du groupe de symétrie T_d, si elle forme un tétraèdre régulier, par exemple la molécule CH₄, figure V.10b.
- La molécule est dite du groupe de symétrie T_h, si elle forme un tétraèdre et possède un centre d'inversion, figure V.10c.

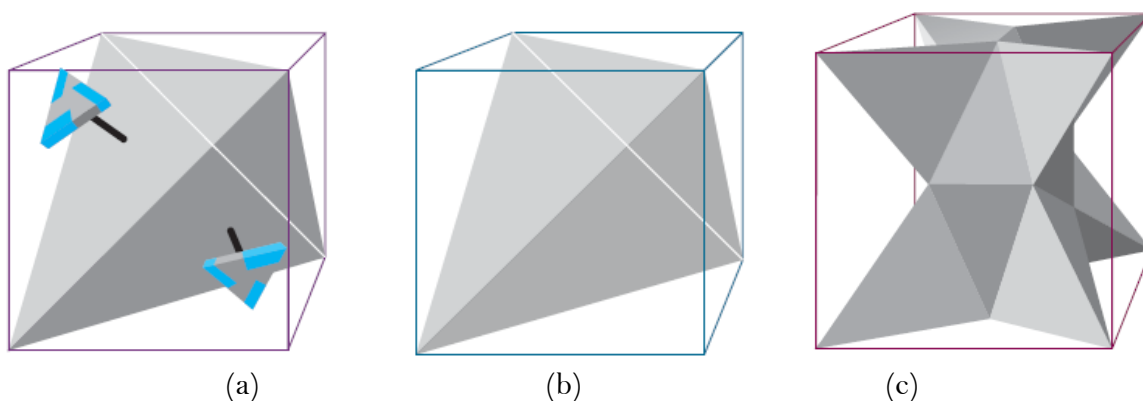


Figure V.10 : Molécule de groupe de symétrie tétraédrique : (a) T, (b) T_d et (c) T_h.

○ Groupes de symétrie octaédrique, O et O_h:

- La molécule est dite du groupe O si elle forme un octaèdre et possède des axes de rotation, figure V.11a.
- La molécule est dite du groupe O_h si elle forme un octaèdre régulier. Par exemple la molécule de SH₆, figure V.11b.

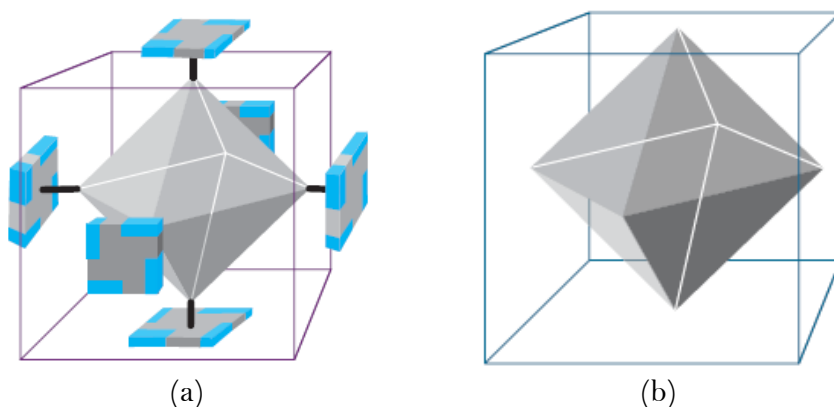


Figure V.11 : Molécule de groupe de symétrie octaédrique : (a) O et (b) O_h.

○ Groupes de symétrie icosaédrique I :

Les molécules du groupe de symétrie icosaédrique noté I sont rares, elles forment 20 facettes, figure V.12a, par exemple le fullerène C_{60} , figure V.12b.

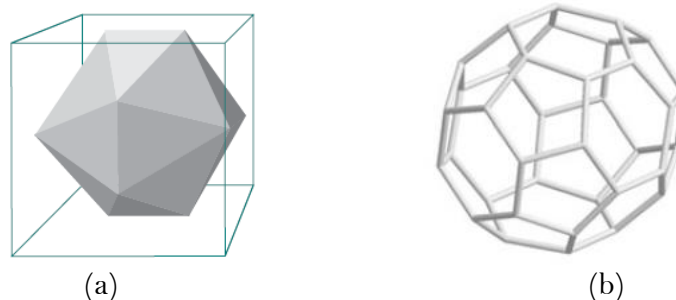


Figure V.12 : (a) Molécule de groupe de symétrie icosaédrique I et (b) molécule de fullerène C_{60} .

V.2. Classe de symétrie moléculaire : Groupes ponctuels

Les molécules sont classées selon leurs éléments de symétrie, axes, plans miroirs, centre d'inversion, cts.... Le tableau V.1, regroupe les différentes classes de symétries moléculaires appelées aussi groupes ponctuels de symétrie. Le principe est simple, les molécules qui ont les mêmes éléments de symétrie sont donc du même groupe. Par exemple, les deux molécules de méthane (CH_4) et de chlorure de carbone (CCl_4) sont du même groupe ponctuel T_d (tétraèdre régulier), elles possèdent toutes les deux les mêmes éléments de symétrie (axes et plans). Par contre la molécule d'eau est complètement différente, elle est de la classe C_{2v} . La figure V.13 illustre les différentes représentations des groupes ponctuels.

Tableau V.1 : Classes de symétrie ou les 32 groupes ponctuels : notation de SCHÖNFLIES, en **gras** la Hermann–Mauguin (système international).

C_i	$\bar{1}$								
C_s	m								
C_1	1	C_2	2	C_3	3	C_4	4	C_6	6
		C_{2v}	2mm	C_{3v}	3m	C_{4v}	4mm	C_{6v}	6mm
		C_{2h}	2m	C_{3h}	$\bar{6}$	C_{4h}	4/m	C_{6h}	6/m
		D_2	222	D_3	32	D_4	422	D_6	622
		D_{2h}	mmm	D_{3h}	$\bar{6}2m$	D_{4h}	4/mmm	D_{6h}	6/mmm
		D_{2d}	$\bar{4}2m$	D_{3d}	$\bar{3}m$	S_4	$\bar{4}/m$	S_6	$\bar{3}$
T	23	T_d	$\bar{4}3m$	T_h	m3				
O	432	O_h	m3m						

Remarques :

- En spectroscopie moléculaire, la notation utilisée est celle de SCHÖNFLIES.
- En cristallographie (symétrie cristallographique), la notation utilisée est celle de Hermann–Mauguin (système international).

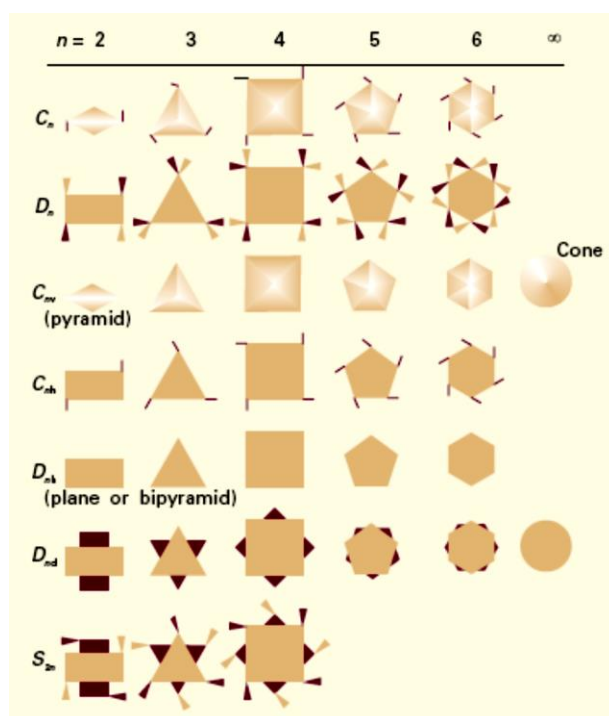


Figure V.13 : Les différentes représentations des groupes ponctuels.

La figure V.14, présente l'organigramme de détermination de groupes de symétrie dans les molécules selon la méthode de SCHÖNFLIES.

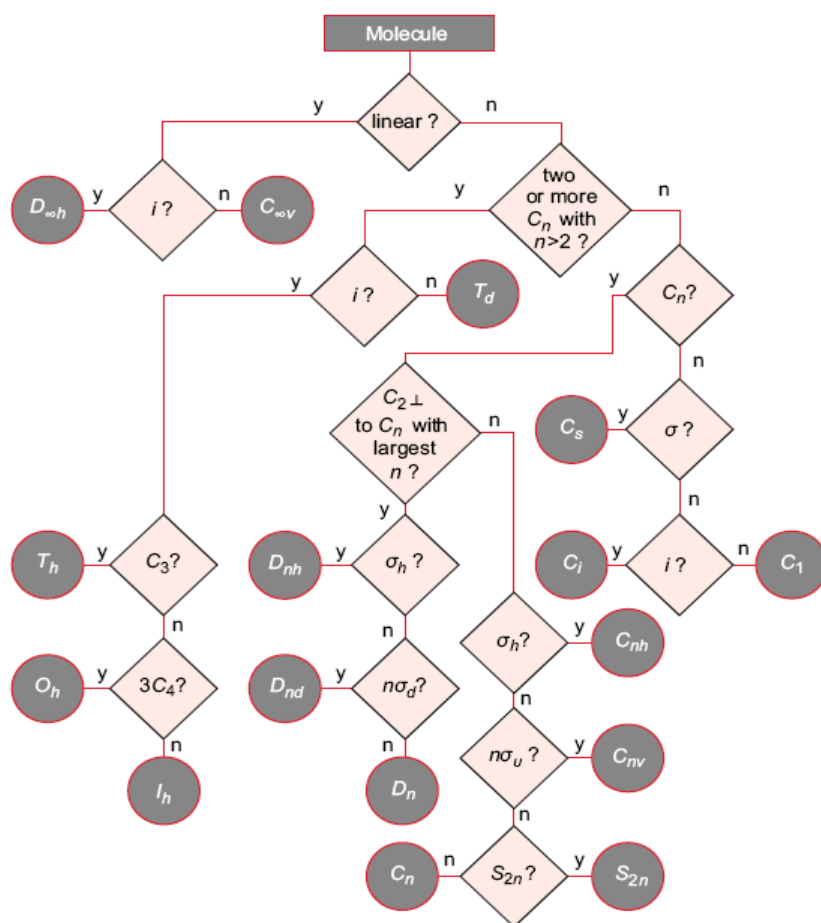


Figure V.14 : Organigramme de détermination de groupes de symétrie pour les molécules.

V.2. Spectroscopie vibrationnelle des molécules diatomiques

Les modes de vibration des molécules à deux atomes, diatomiques, peuvent être étudiés dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique. Dans ce cas, le système composé par les deux atomes de masses M_1 et M_2 est assimilé à un oscillateur harmonique où la liaison atomique est représentée par un ressort de raideur k , figures V.15.

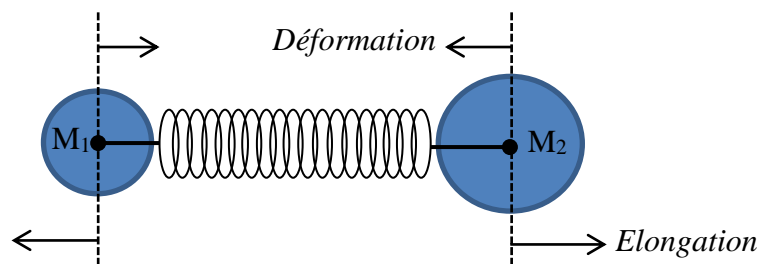


Figure V.15 : Molécule diatomique : déformation et élongation, le point (c) représente le centre de gravité.

V.2.1. L'oscillateur harmonique : Mécanique classique

Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, *mécanique classique*, les faibles déplacements (x) d'élongation ou de compression de la liaison (ressort) par rapport à la position d'équilibre sont déterminés par la loi de Hooke, la force de rappel est donnée par la relation suivante :

$$F = - \frac{dV(x)}{dx} = - k x$$

Avec :

- $V(x)$ est l'énergie potentielle,
- k est la constante de rappel ou de raideur.

Le déplacement (x) s'écrit aussi en fonction de la distance d'équilibre (r_0) qui sépare les deux atomes en position d'équilibre, alors : (figure V.16)

$$x = r - r_0$$

L'énergie potentielle $V(x)$ est donnée par la relation :

$$V(x) = \frac{1}{2} k x^2$$

L'énergie de vibration est égale à l'énergie totale (E_T), elle est la somme de l'énergie potentielle et l'énergie cinétique.

$$E_T = V(x) + E_c$$

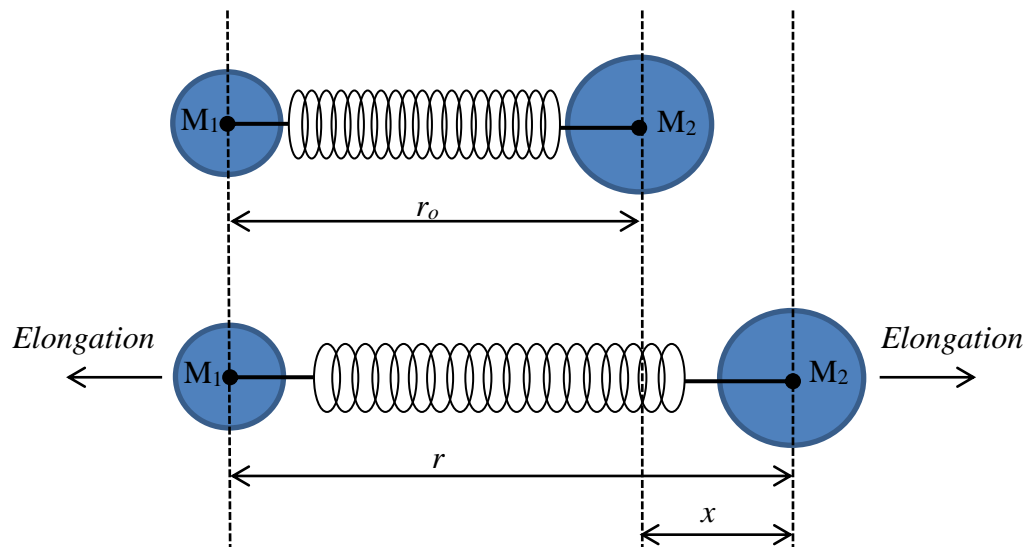


Figure V.16 : Déplacement (x) par rapport à la position d'équilibre dans le cas de l'élongation.

V.2.2. L'oscillateur harmonique : Mécanique quantique

Dans le cadre de la mécanique quantique, la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à deux atomes permet de déterminer l'énergie des niveaux vibrationnels, *l'énergie vibrationnelle est donc quantifiée*.

Suivant d'axe (Ox), l'équation de Schrödinger du système s'écrit :

$$H \psi(x) = E \psi(x)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E \psi(x)$$

Le hamiltonien H est :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2$$

Avec :

μ : est la masse réduite de la molécule à deux atomes, elle est donnée par la relation :

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\frac{d^2\psi_n(x)}{dx^2} + \left[\frac{2\mu E_n}{\hbar^2} - \frac{\mu k x^2}{\hbar^2} \right] \psi_n(x) = 0$$

L'énergie de l'oscillateur harmonique E_n du niveau (n) est exprimée par :

$$E_n = h \nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{ou} \quad E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right); \quad n = 0, 1, 2, \dots, n \text{ (entier)}$$

Avec : $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ et $\omega = 2\pi \nu$

Cette relation de E_n détermine l'énergie des niveaux permis de vibration. Le nombre entier (n) est appelé nombre quantique de vibration.

La fréquence ν est la fréquence harmonique de vibration, elle est exprimée en (Hz) et donnée par la relation :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Cette relation montre que la fréquence harmonique de vibration augmente lorsque la constante de raideur k augmente et diminue lorsque la masse réduite augmente.

La relation de l'énergie s'écrit aussi en fonction du nombre d'onde de vibration $\tilde{\nu}$:

$$E_n = h c \tilde{\nu} \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Pour $n = 0$, l'énergie est $E_n = \frac{1}{2} h c \tilde{\nu}$, c'est l'énergie minimum de l'oscillateur harmonique appelée énergie du point zéro.

La figure V.17, présente la courbe de l'énergie potentielle $V(x)$ et les niveaux d'énergie de vibration que peut prendre une molécule diatomique. Ces niveaux sont espacés par une quantité constante d'énergie, c'est-à-dire :

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n$$

$$\Delta E = h \nu = \hbar \omega$$

$$\Delta E = h c \tilde{\nu}$$

Les fonctions d'onde sont exprimées en fonction du nombre quantique de vibration (n) selon la relation suivante :

$$\psi_n(x) = \left(\frac{1}{2^n n! \pi^{1/2}} \right)^{1/2} H_n(y) \exp\left(-\frac{y^2}{2}\right)$$

Avec :

$$y = \left(\frac{4\pi^2 \nu \mu}{h} \right)^{1/2} x$$

$H_n(y)$: est un polynôme Hermite (voir cours de mécanique quantique), pour les premiers niveaux de vibration, de $n=0$ à $n=5$, ses valeurs sont données dans le tableau V.2 suivant :

Tableau V.2 : Valeurs de $H_n(y)$ pour les cinq premiers niveaux.

n	$H_n(y)$
0	1
1	$2y$
2	$4y^2 - 2$
3	$8y^3 - 12y$
4	$16y^4 - 48y^2 + 12$
5	$32y^5 - 160y^3 + 120y$

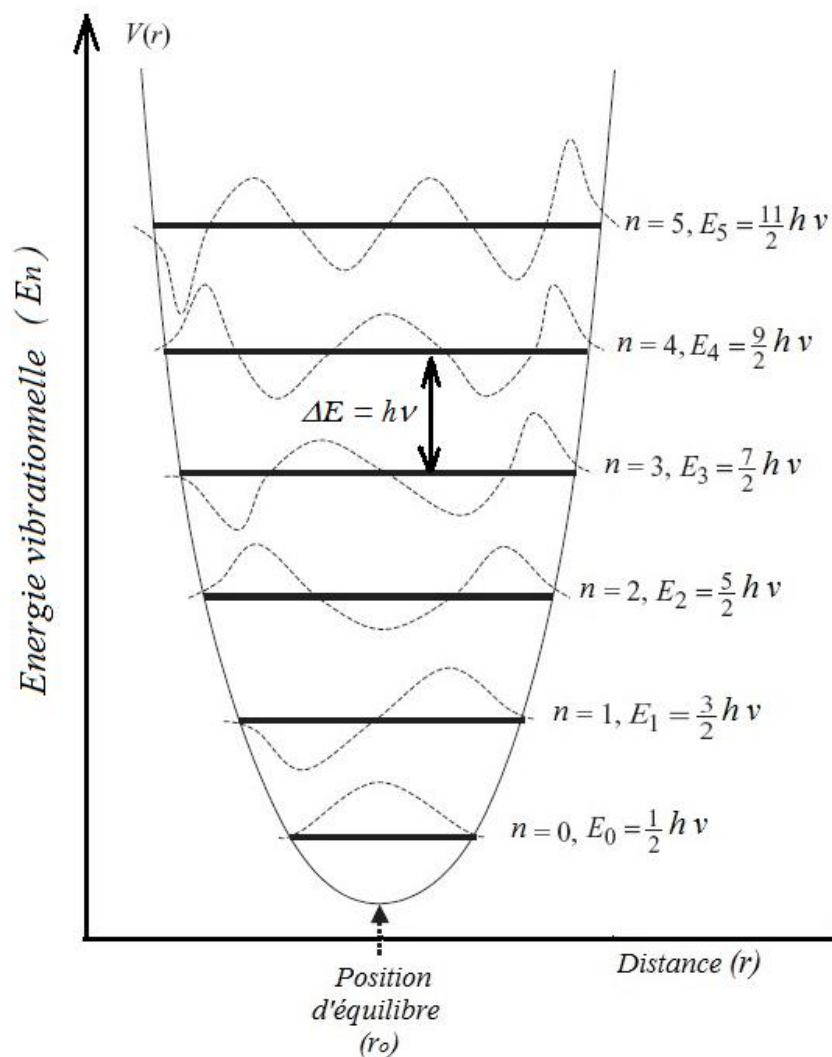


Figure V.17 : Evolution de l'énergie vibrationnelle en fonction du nombre quantique de vibration ($n = 1, 2, 3 \dots, 28$). Courbe de l'énergie potentielle $V(x)$ et fonctions d'onde $\psi_n(x)$ correspondantes. Position d'équilibre à (r_0) .

En spectroscopie vibrationnelle, les transitions vibrationnelles sont exprimées en fonction du nombre d'onde ($\tilde{\nu}$), en (cm^{-1}), au lieu de l'énergie. Les termes vibrationnels, $G(n)$, sont aussi exprimés en (cm^{-1}) selon la relation :

$$G(n) = \frac{E_n}{h c} = \tilde{\nu} \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

En pratique, il est fondamental d'utiliser l'écart $\Delta G(n)$ entre deux termes vibrationnels successifs correspondants aux niveaux $(n+1)$ et (n) ,

$$\begin{aligned} \Delta G(n) &= G(n+1) - G(n) \\ \Delta G(n) &= \tilde{\nu} \left(n + 1 + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu} \left(n + \frac{1}{2} \right) \\ \Delta G(n) &= \tilde{\nu} \end{aligned}$$

V.2.3. L'oscillateur anharmonique

Les résultats expérimentaux montrent clairement que l'écart d'énergie entre les niveaux vibrationnels n'est pas parfaitement constant. Cette différence est principalement due à la forme de l'énergie potentielle $V(x)$ prise dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique. D'après cette courbe, figure V.3, il est clair qu'il n'est pas possible pour une molécule diatomique, l'élongation (x) peut tendre vers l'infini ($x \rightarrow \infty$!!!). Il faut donc penser à une autre fonction qui est capable de décrire de manière idéale l'énergie potentielle $V(x)$. Dans le cadre de l'oscillateur anharmonique l'énergie potentielle est exprimée par la fonction $V(r)$ du potentiel de Morse suivante :

$$V(r) = D_e \{1 - \exp[-a(r - r_0)]\}^2$$

D_e : représente l'énergie de dissociation de la molécule pour séparer les atomes A et B, exprimée par :

$$D_e = \frac{v}{4 x_e}$$

a : est une constante qui dépend de la molécule et son état électronique, elle est donnée par la relation :

$$a = 2 \pi \sqrt{\frac{2 c \mu v x_e}{h}} = 2 \pi \sqrt{\frac{2 c \mu v^2}{4 h D_e}}$$

$$a = \pi v \sqrt{\frac{2 c \mu}{h D_e}}$$

La figure V.18, présente l'évolution de l'énergie potentielle de Morse en fonction de la distance entre les deux atomes A et B. Sur le schéma, D_e est l'énergie de dissociation de la molécule mesurée par rapport à l'énergie du premier niveau pour $n = 0$.

Dans ce cas, la résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer les niveaux de vibration selon la relation :

$$E_n = h c \tilde{\nu} \left(n + \frac{1}{2} \right) - h c \tilde{\nu} x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2$$

Les termes vibrationnels, $G(n)$, sont également exprimés par la relation :

$$G(n) = \frac{E_n}{h c}$$

$$G(n) = \tilde{\nu} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \tilde{\nu} x_e \left(n + \frac{1}{2} \right)^2$$

Avec :

x_e : appelée constante d'anharmonicité, elle est sans dimension (sans unité) et $< 0,01$:

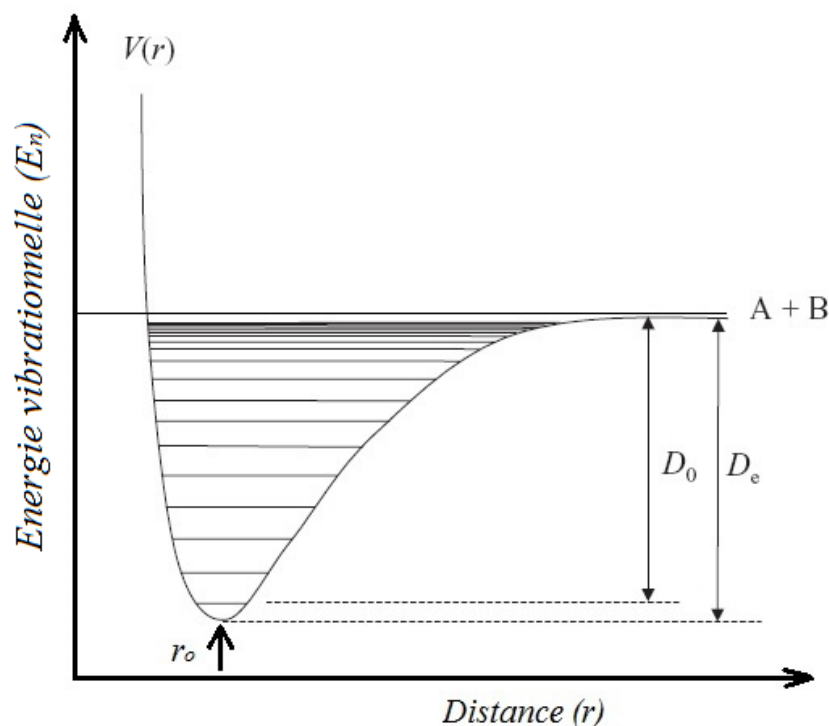


Figure V.18 : Evolution de l'énergie potentielle de Morse en fonction de la distance (r) pour une molécule diatomique (Oscillateur anharmonique).

Remarque : (règle de sélection)

La règle de sélection des transitions vibrationnelles est :

$$\Delta n = \pm 1$$

V.3. Spectroscopie rotationnelle

Pour étudier la spectroscopie rotationnelle des molécules, il est fondamental de savoir comment les classer selon leur moment d'inertie principal.

V.3.1. Moment d'inertie de molécules

Le moment d'inertie (I) d'une molécule est donné par la relation générale suivante :

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

Avec :

m_i : la masse de l'atome i ,

r_i : la distance entre l'atome i et l'axe de rotation, (Ox), (Oy) ou (Oz). Ces axes sont perpendiculaires entre eux et le point (O) représente le centre de gravité de la molécule diatomique.

Par convention, le moment d'inertie est maximum si l'axe de rotation est (Oz) noté aussi l'axe (c), et le moment d'inertie s'écrit I_c . Pour les autres axes (Ox) et (Oy), les moments d'inertie sont respectivement notés I_a et I_b . Ils sont classés de la manière suivante :

$$I_c > I_b > I_a$$

La figure V.19, présente les trois axes de rotation d'une molécule diatomique. Le moment d'inertie pour l'axe de rotation (Ox) est nul ($I_a = 0$). Il n'y a pas donc de rotation autour de cet axe, alors :

$$I_c = I_b > I_a = 0$$

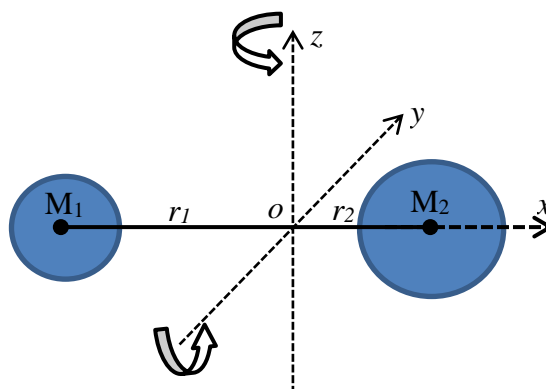


Figure V.19 : Axes de rotation d'une molécule diatomique. Le point (o) est le centre de gravité de la molécule.

Exemples :

- Les moments d'inertie des molécules linéaires sont traités de la même manière que celui d'une molécule diatomique. Par exemple les molécules linéaires de cyanure d'hydrogène HCN $[H - C \equiv N]$ ou de CO_2 $[O = C = O]$, de C_2H_2 $[H - C \equiv C - H]$ et de CS_2 $[S = C = S]$, figure V.20. Pour ces molécules, l'axe (Ox) est orienté suivant les liaisons et le moment d'inertie par rapport à cet axe est égal à zéro ($I_a = 0$).

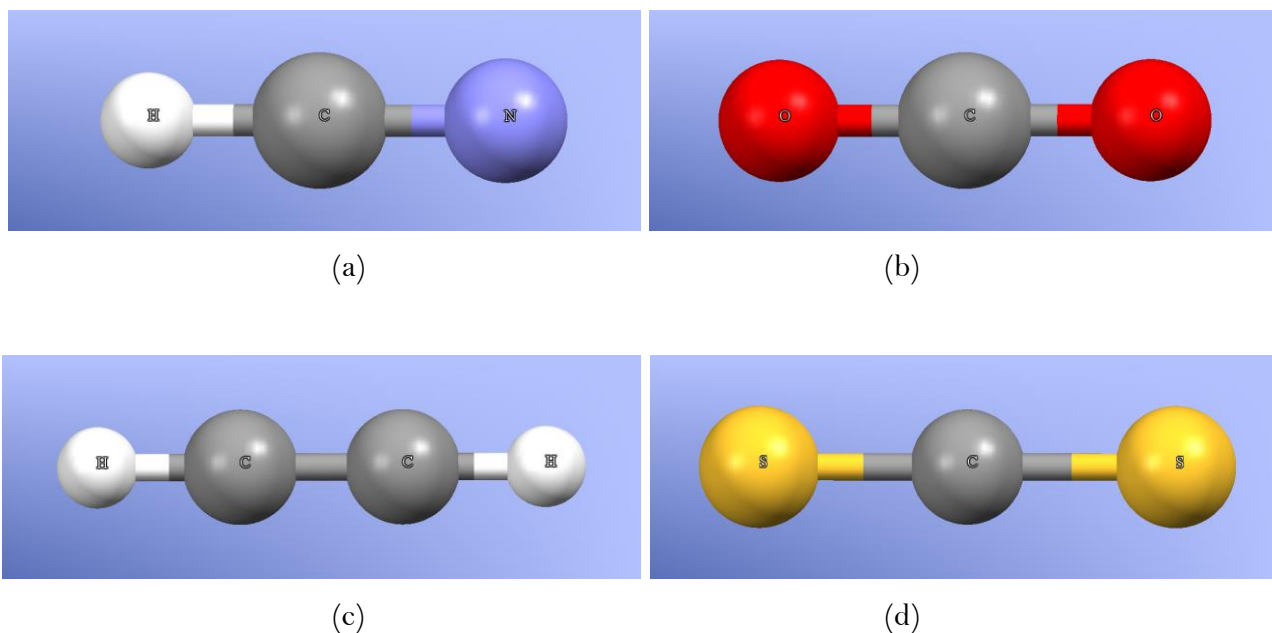


Figure V.20 : Molécules linéaires. a) cyanure d'hydrogène HCN $[H - C \equiv N]$, b) la molécule de CO_2 $[C = O = C]$, c) C_2H_2 $[H - C \equiv C - H]$ et d) CS_2 $[S = C = S]$.

- Dans le cas de la molécule non linéaire d'iodure de méthyle, l'atome de l'iode est lourd et les moments d'inertie par rapport aux axes (Oy) et (Oz) sont égaux et par rapport à l'axe (Ox) le moment d'inertie est non nul, figure V.21.

$$I_c = I_b > I_a \neq 0$$

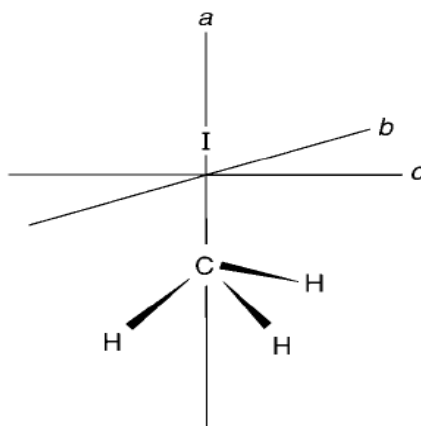


Figure V.21 : Molécules d'iodure de méthyle ICH_3 $[I - C H_3]$.

- Dans le cas de la molécule de benzène (C_6H_6), les moments d'inertie par rapport aux axes (Ox) et (Oy) sont égaux, figure V.22.

$$I_c > I_b = I_a$$

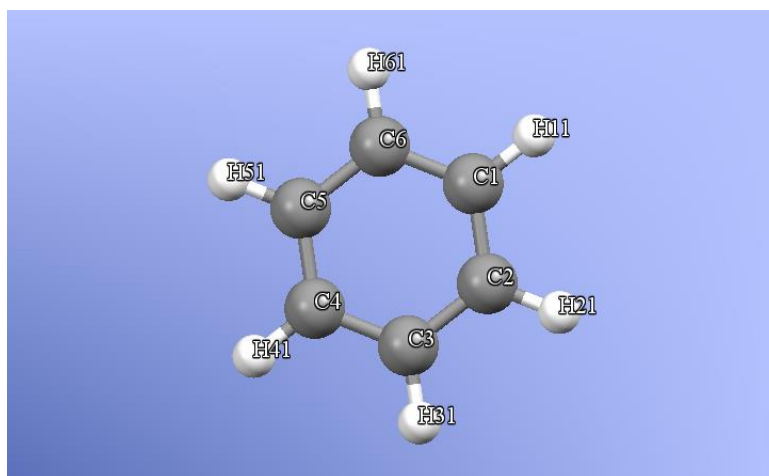


Figure V.22 : Molécule de Benzène C_6H_6

V.3.2. Molécules diatomiques et polyatomiques linéaires

a. Rotateur rigide

La détermination des fréquences de rotation des molécules diatomiques ou des molécules linéaires polyatomiques est réalisée par le modèle du rotateur rigide. Dans ce cadre, les liaisons formées entre les atomes sont considérées rigides, figure V.19. Le moment angulaire de la molécule est donné par la relation suivante :

$$P_J = [J(J+1)]^{1/2} \hbar$$

Avec :

J : Nombre quantique de rotation : $J = 0, 1, 2, \dots, n$.

Il est associé au moment angulaire total de rotation, orbital et le spin de l'électron.

La composante du moment angulaire sur l'axe (Oz) est donnée par la relation :

$$(P_J)_z = M_J \hbar$$

Avec :

$$M_J = (+J), (J-1), (J-2), \dots, (-J)$$

En absence d'un champ électrique ou magnétique, chaque niveau d'énergie de rotation est $(2J+1)$ fois dégénérée.

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déduire l'énergie de rotation E_r exprimée en fonction du nombre quantique de rotation J et le moment d'inertie de la molécule :

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Avec :

$$I = \mu r^2$$

r : la distance entre les atomes,

μ : la masse réduite, elle est égale à :

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

En mécanique classique l'énergie de rotation de la molécule s'écrit :

$$E = \frac{L_y^2}{2 I_y} + \frac{L_z^2}{2 I_z}$$

Avec :

L_y : le moment angulaire par rapport à l'axe de rotation (Oy).

L_z : le moment angulaire par rapport à l'axe de rotation (Oz).

$L_x = 0$: le moment angulaire par rapport à l'axe de rotation (Ox) est nul.

La figure V.23, présente des différents niveaux d'énergie de rotation d'une molécule diatomique.

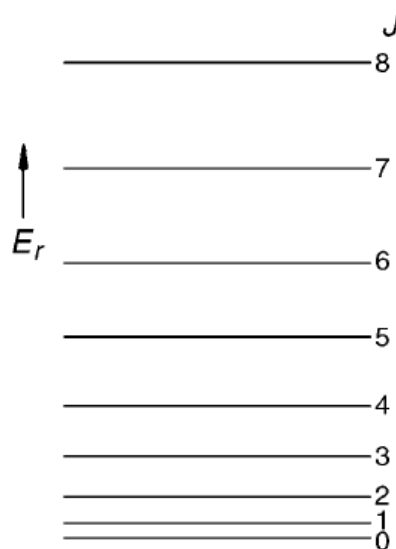


Figure V.23: Diagramme des niveaux d'énergie de rotation d'une molécule diatomique.

L'expression de l'énergie de rotation précédente s'exprime aussi en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) ou en termes de rotation $F(J)$, par sa division sur la constante (hc), alors :

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 c I} J(J+1) = B J(J+1)$$

Avec :

B : est la constante de rotation égale à :

$$B = \frac{h}{8 \pi^2 c I}$$

La différence entre deux termes rotationnels successifs est donc :

$$\Delta F(J) = \tilde{\nu} = F(J+1) - F(J) = 2 B (J+1)$$

$$\tilde{\nu} = 2 B (J+1), \text{ avec } J = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

Les valeurs de $\tilde{\nu}$ sont donc :

$$\tilde{\nu} = 2B, 4B, 6B, 8B, \dots$$

Et :

$$\Delta \tilde{\nu} = 2B = \frac{h}{4 \pi^2 c I} : \text{C'est une constante}$$

b. Intensité des transitions rotationnelles

Les intensités des bandes vibrationnelles, ou pics, dépendent essentiellement de la population de l'état fondamental de transition, le niveau le plus bas, c'est-à-dire le nombre N_0 de molécules à l'état fondamental. La relation entre le nombre N_J de molécules à l'état élevé (J) et le nombre N_0 de molécules à l'état fondamental est donnée par la loi de distribution de Boltzmann de la population relative suivante :

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)$$

Avec :

$(2J+1)$: La dégénérescence du niveau J ,

k_B : La constante de Boltzmann,

T : La température

D'après la distribution de Boltzmann, le nombre N_J de molécules à l'état élevé est maximum lorsque $J = J_{max}$:

$$\frac{d(N_J/N_0)}{dJ} = 0$$

Alors ;

$$J_{max} = \left(\frac{k_B T}{2 h c B}\right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

La figure V.23, présente les niveaux permis de rotation de la molécule CO, les termes de rotation $F(J)$ et la population relative (N_J/N_0) .

c. Règles de sélection

Les règles de sélection des transitions rotationnelles sont :

- Le moment dipolaire de la molécule doit être différent de zéro ($p \neq 0$), c'est-à-dire absence d'un centre d'inversion : CO, NO, HF.
- $\Delta J = \pm 1$
- $\Delta M_J = 0, \pm 1$: seulement si la molécule se trouve dans un champ électrique ou magnétique.

Exemple n°1: Molécule de monoxyde de carbone (CO)

La figure V.23, présente un spectre de rotation de la molécule de CO, (C=O), enregistré dans l'infrarouge lointain. Les transitions rotationnelles sont observées entre 15 cm^{-1} et 40 cm^{-1} . Le tableau V.3, regroupe les fréquences et les nombres d'onde des 7 niveaux rotationnels, pics d'absorption.

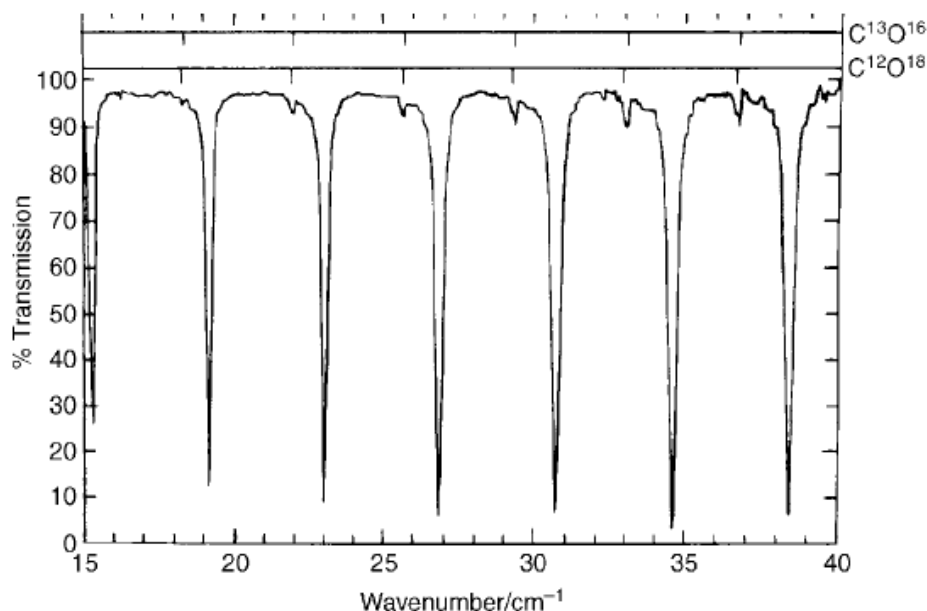


Figure V.23 : Spectre de rotation de la molécule de CO, (C=O), enregistré dans l'infrarouge lointain (15 à 40 cm^{-1}).

Tableau V.3 : Fréquences et nombres d'onde des 7 niveaux rotationnels de CO (pics d'absorption).

$F(J) / \text{cm}^{-1}$	J	$J+1$	ν / GH	$\Delta \nu_J^{J+1} / \text{GH}$	$\Delta F(J) = \tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3.845 033 19	0	1	115.271 195	115.271 195	
7.689 919 07	1	2	230.537 974	115.266 779	
11.534 509 6	2	3	345.795 900	115.257 926	
15.378 662	3	4	461.040 68	115.244 78	
19.222 223	4	5	576.267 75	115.227 07	
23.065 043	5	6	691.472 60	115.204 85	

Remarques :

- La présence d'un centre d'inversion, élément de symétrie, dans une molécule annule le moment dipolaire de la molécule ($p = 0$), telles que les molécules : H_2 (H-H), Cl_2 (Cl-Cl), N_2 (N-N), CS_2 (S=C=S), C_2H_2 (H-C≡C-H).
- ΔJ est la différence entre deux états successifs de transitions rotationnelles ($\Delta J = J' - J''$), Où (J') représente l'état le plus élevé et (J'') l'état le plus bas.
- Si $\Delta J = +1$, la transition rotationnelle est une absorption de l'énergie et si $\Delta J = -1$, la transition rotationnelle est une émission de l'énergie.

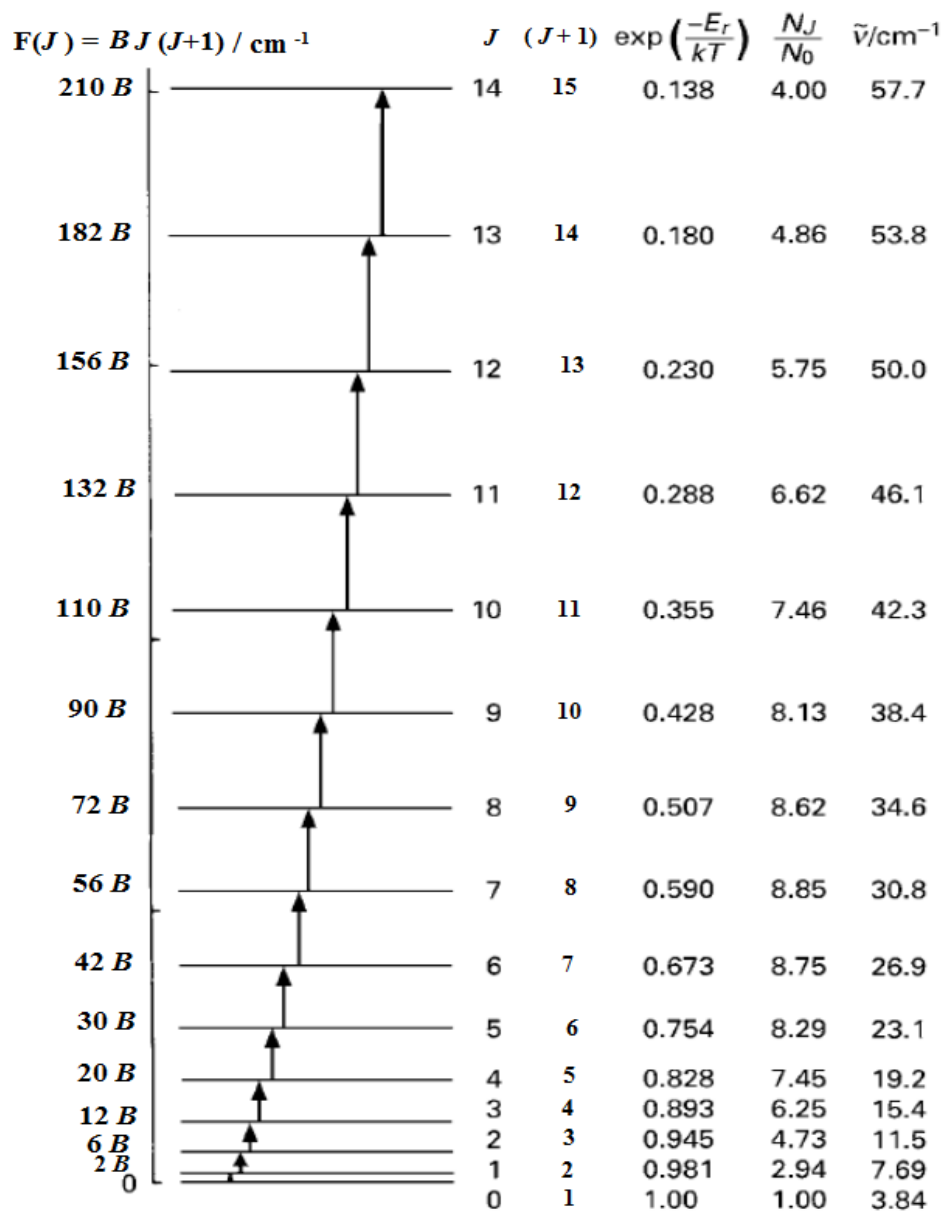
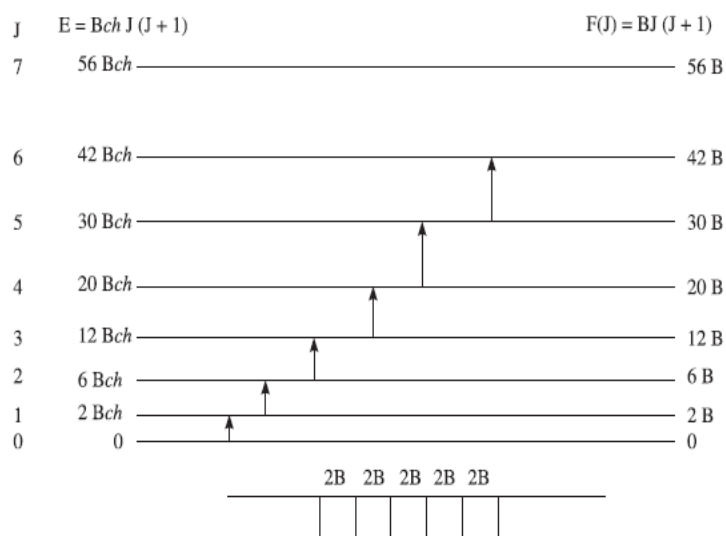
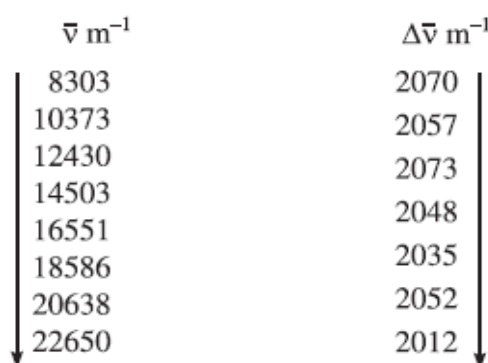


Figure V.24 : Diagramme des niveaux permis de rotation de la molécule de monoxyde de carbone (CO) avec la population relative.

Exemple n°2: Molécule (HCl)



(a)



(b)

Figure V.25 : (a) Diagramme des niveaux de rotation de la molécule de (HCl). (b) termes de rotation et la constante $\Delta\tilde{\nu} = 2B$.

V.4. Spectroscopie de rotation – vibration

En spectroscopie atomique, l'ordre de grandeur de la différence d'énergie entre les niveaux électroniques $\Delta E(n)$ est environ dix fois supérieur à celle des niveaux de vibration $\Delta G(n)$ et environ cent fois supérieur à celle des niveaux de rotation $\Delta F(J)$ dans les molécules, figure V.26. Lors de l'interaction d'une onde électromagnétique avec un ensemble de molécules, d'absorption de l'énergie, photons d'énergie ($h\nu$) peut se produire pour seulement des fréquences bien précises. Si l'énergie de l'onde électromagnétique est dans la gamme infrarouge, elle est trop faible pour exciter les niveaux électroniques et seulement les niveaux de vibration et de rotation qui vont répondre à l'interaction. Dans cette étude de vibration-rotation de molécules, nous allons (i)

ignorer l'interaction entre les modes de rotation et de vibration de la molécule (ii) la vibration de la molécule est purement harmonique et (iii) la rotation de la molécule est sans distorsion. Dans ce cadre, l'énergie de la molécule est la somme des énergies de vibration et de rotation :

$$E = E_n + E_r$$

$$E = h c \tilde{\nu} \left(n + \frac{1}{2} \right) + B h c J (J + 1)$$

Avec :

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2 \pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$B = \frac{h}{8 \pi^2 c I}$$

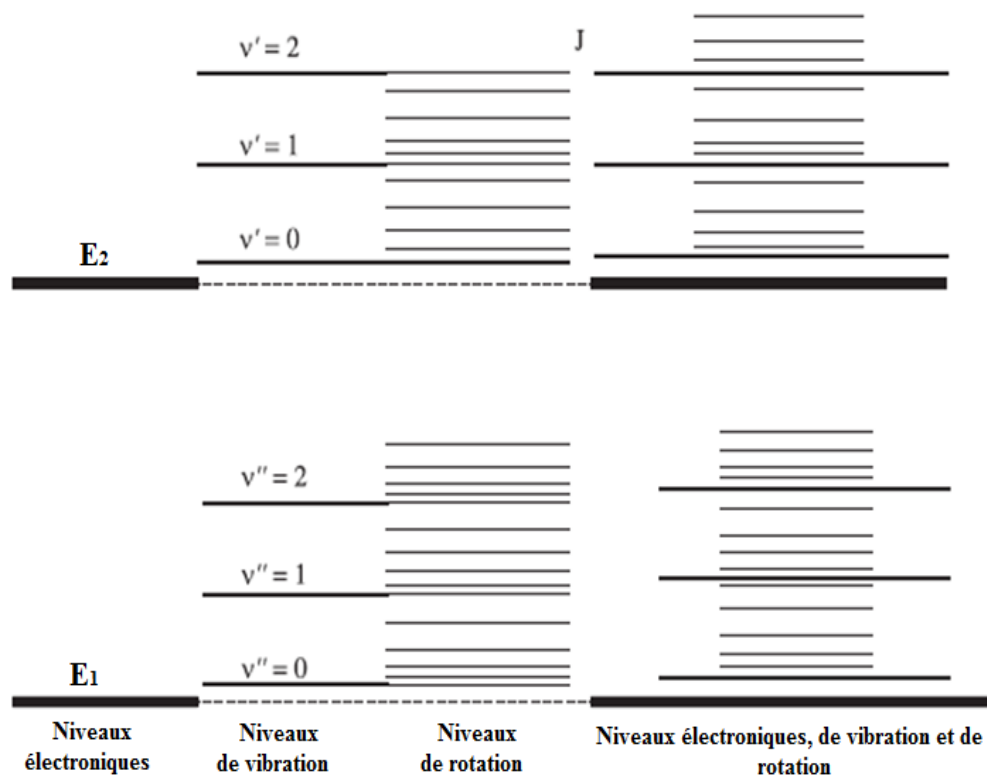


Figure V.26 : Diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule : niveaux électroniques, de vibration et de rotation.

Les termes de vibration – rotation de la molécule (T) sont déterminés par la relation :

$$T = \frac{E}{hc} = \tilde{\nu} \left(n + \frac{1}{2} \right) + B J (J + 1)$$

$$T = G(n) + F(J)$$

L'absorption d'une onde électromagnétique correspond à une transition entre deux niveaux, ($n'' \rightarrow n'$) et ($J'' \rightarrow J'$), le nombre d'onde $\tilde{\omega}$ de l'absorption est donc : (figure V.27)

$$\begin{aligned}\Delta T &= \tilde{\omega} = [G(n') + F(J')] - [G(n'') + F(J'')] \\ \tilde{\omega} &= [G(n') - G(n'')] + [F(J') - F(J'')] \\ \tilde{\omega} &= \tilde{\nu} (n' - n'') + B [J' (J' + 1) - J'' (J'' + 1)]\end{aligned}$$

Pour une transition vibrationnelle, ($n'' = n \rightarrow n' = n+1$), alors la relation devient :

$$\tilde{\omega} = \tilde{\nu} + B [J' (J' + 1) - J'' (J'' + 1)]$$

Et les transitions rotationnelles sont divisées en deux groupes selon les règles de sélection :

- $\Delta J = J' - J'' = -1$: constitue la branche P du spectre de vibration – rotation.
- $\Delta J = J' - J'' = +1$: constitue la branche R du spectre de vibration – rotation.

Si l'état le plus bas correspond à $J'' = J$.

- La branche P :

$$\tilde{\omega}_P = \tilde{\nu} + B [(J'' - 1) J'' - J'' (J'' + 1)] = \tilde{\nu} - 2 B J, \text{ avec } J = 1, 2, 3, \dots$$

- La branche R :

$$\tilde{\omega}_R = \tilde{\nu} + B [(J'' + 1) (J'' + 2) - J'' (J'' + 1)] = \tilde{\nu} + 2 B (J + 1), \text{ avec } J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

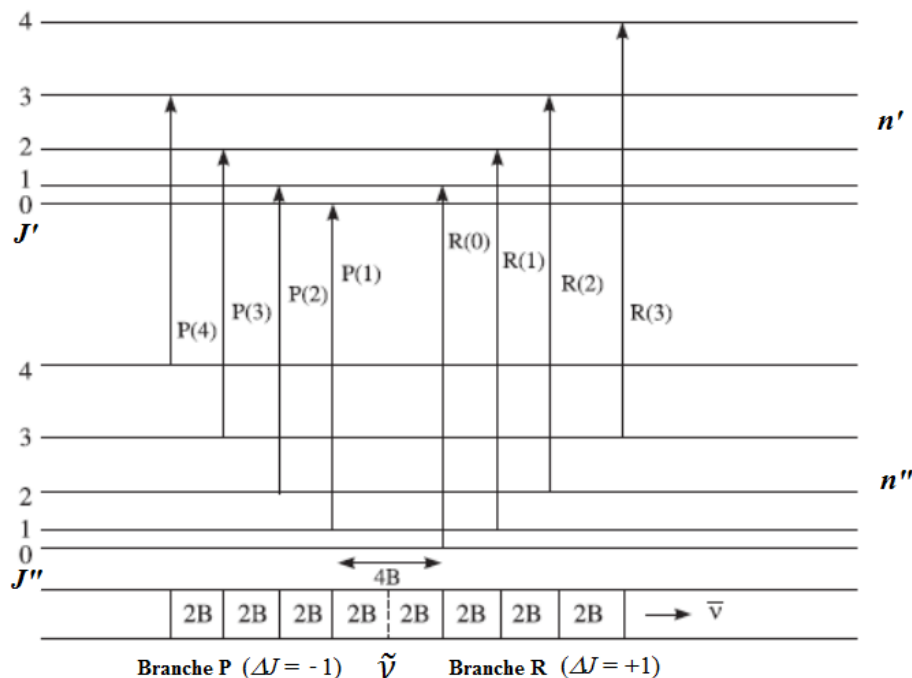


Figure V.27 : Spectre de rotation – vibration d'une molécule diatomique : branche P et branche R.

Les deux relations précédentes, branche R et branche P, peuvent être regroupées en une seule relation de la manière suivante :

$$\tilde{\omega} = \tilde{\nu} \pm 2 B m, \text{ avec ; } m = 1, 2, 3, \dots$$

Dans cette relation, la partie vibrationnelle ($\tilde{\nu}$) détermine la région spectrale de vibration, et le nombre d'onde ($\tilde{\nu}$) représente le centre de la bande de rotation – vibration. La partie rotationnelle ($\pm 2 B m$) détermine la structure fine des bandes de rotation.

Exemple : (spectre de rotation – vibration de la molécule de HCl) (figure V.28).

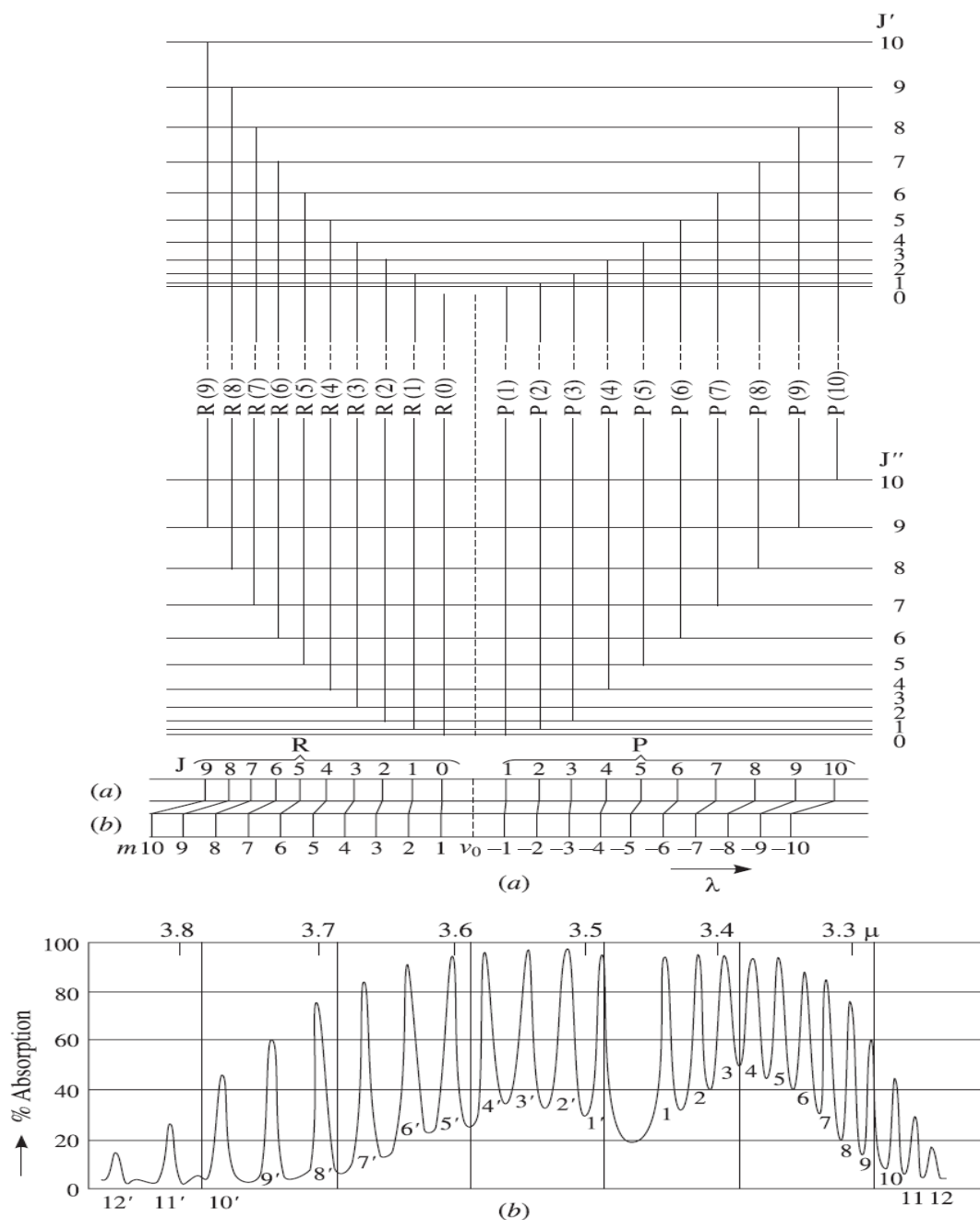


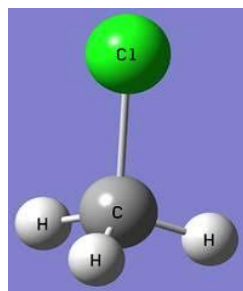
Figure V.28 : (a) Diagramme des niveaux d'énergie des bandes de rotation – vibration. (b) Spectre d'absorption de la molécule de (HCl).

Université A. Mira de Béjaïa
Faculté des sciences exactes
Département de Physique

Série N°5 : Introduction à la physique moléculaire

Exercice n°1 :

Les groupes ponctuels de symétrie des molécules CH_3Cl et CCl_4 sont respectivement C_{3v} et T_d . Citer tous les éléments de symétrie de chaque groupe puis représenter-les sur les figures ci-dessous.



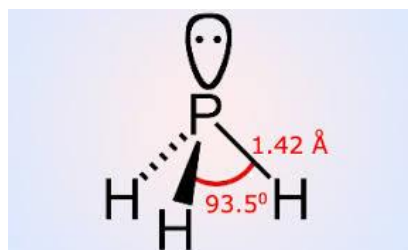
CH_3Cl (chlorométhane)



CCl_4 (tétrachlorure de carbone)

Exercice n°2 :

Calculer le moment d'inertie par rapport à l'axe de rotation d'ordre 3 (C_3) et la constante de rotation de la molécule $^{31}\text{P}^1\text{H}_3$, la longueur de la liaison P-H est égale à 142 pm et l'angle ($\text{H}\hat{\text{P}}\text{H} = 93.5^\circ$) (voir figures ci-dessous). La masse de l'hydrogène est $M_H = 1,6735575 \times 10^{-27}$ kg.



Molécule de PH_3

Remarque : pm signifie picomètre = 10^{-12}m

Exercice n°3 :

Parmi les molécules suivantes quelles sont celles qui présentent des bandes d'absorption dans l'infrarouge ?

H_2 , HCl , CO_2 et H_2O

Exercice n°4 :

Calculer la fréquence et le nombre d'onde de la transition d'une rotation pure ($J = 3 \leftarrow 2$) de la molécule $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, la longueur de la liaison à l'équilibre est 115 pm.

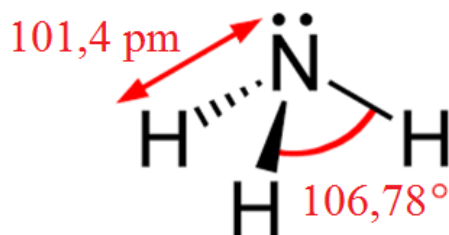
$M(\text{O}) = 2,6566962 \times 10^{-26}\text{kg}$ et $M(\text{N}) = 2,3258671 \times 10^{-26}\text{kg}$ et $1 \text{ uma} = 1,66054 \times 10^{-27}$

Exercice n°5 :

Le nombre d'onde de la transition rotationnelle fondamentale de la molécule de $^{35}\text{Cl}_2$ est 564.9 cm^{-1} . Calculer la constante de force k de la liaison (raideur k).

Exercice n°6 :

La constante de rotation de la molécule NH_3 est 298 GHz. Calculer l'intervalle de séparation du spectre de rotation pure en GHz, cm^{-1} et en nm. Montrer que la valeur de B est en accord avec la longueur de la liaison N – H qui est égale à 101,4 pm et l'angle de $106,78^\circ$ (voir figure ci-dessous).



Exercice n°7 :

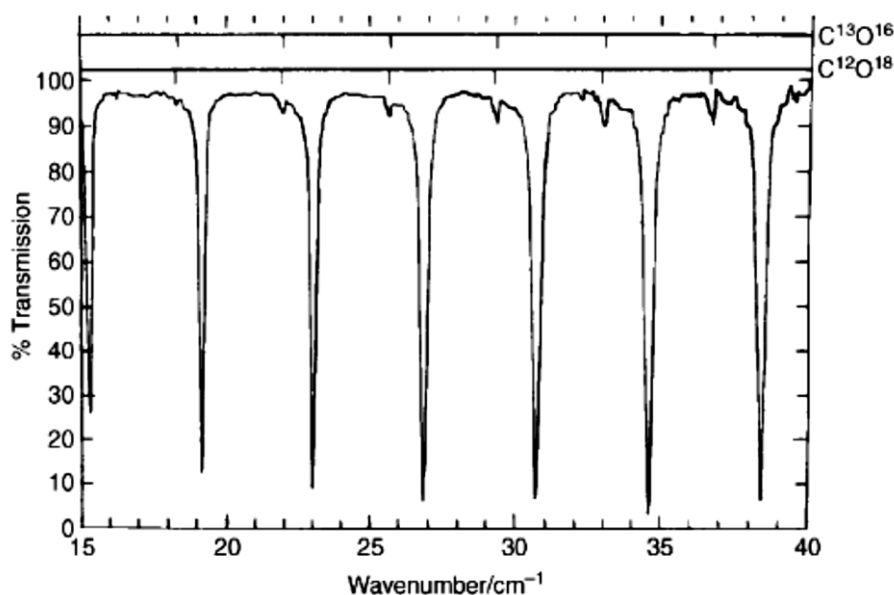
Lors d'une étude du spectre de rotation de la molécule linéaire FeCO réalisée par Tanaka *et al.* (*J. Chem. Phys.* 106, 6820 (1997)) les transition rotationnelles ($J + 1 \leftarrow J$) enregistrées correspondent aux nombres d'onde suivants :

J	24	25	26	27	28	29
$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$	214 777.7	223 379.0	231 981.2	240 584.4	249 188.5	257 73.5

- Estimer la constante de rotation de la molécule.
- Evaluer la valeur de J à température ambiante $T=298 \text{ K}$ et à basse température $T=100 \text{ K}$.

Exercice n°8 : (supplémentaire)

A partir du spectre de la figure ci-dessous évaluer l'intervalle de séparation des transitions rotationnelles du monoxyde de carbone $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ puis estimer la longueur de liaison.



Corrigé de la série N°5 : Introduction à la physique moléculaire

Exercice n°1 :

- Les éléments de symétrie de la molécule CH_3Cl de groupe ponctuel de symétrie C_{3v} sont : L'identité E, un axe de rotation d'ordre 3 (C_3) et 3 plans miroir (σ_v).
- Les éléments de symétrie de la molécule CCl_4 de groupe ponctuel de symétrie T_d sont : L'identité E, 8 axes de rotation d'ordre 3 ($8C_3$), 3 axes d'ordre 2 ($3C_2$), 6 axes de rotation d'ordre 4 avec plan de réflexion perpendiculaire ($6S_4$) et 6 plans miroir ($6\sigma_v$).

Exercice n°2 :

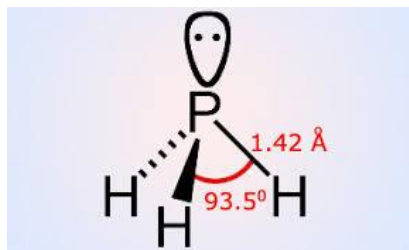
Le moment d'inertie (I) d'une molécule est donné par la relation générale suivante :

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

Avec :

m_i : la masse de l'atome i ,

r_i : la distance entre l'atome i et l'axe de rotation, (Ox), (Oy) ou (Oz). Ces axes sont perpendiculaires entre eux et le point (O) représente le centre de gravité de la molécule diatomique.



Le moment d'inertie (I) d'une molécule PH_3 est :

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = 3 M_H (l \cos\theta)^2$$

Les trois atomes (H) sont à la même distance ($r = l \cos\theta$) de l'axe de rotation d'ordre 3. L'angle θ est formé entre la liaison P-H avec le plan des trois atomes (H). Pour calculer la distance ($l \cos\theta$), il faut d'abord calculer la distance ($2a$) entre deux atomes (H) de la manière suivante :

Avec : $\text{HPH} = 93.5^\circ = \varphi$, $l = 1,42 \times 10^{-10} \text{ m}$ et la masse de l'hydrogène : $M_H = 1,6735575 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$$\sin \frac{\varphi}{2} = \frac{a}{l} \Rightarrow a = l \times \sin \frac{\varphi}{2}$$

$$a = l \times \sin \frac{\varphi}{2} = 1,42 \times 10^{-10} \times \sin (46,75) = 1,034 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Alors sur le plan des trois atomes (H), la distance r est calculée comme suite :

$$\sin 60 = \frac{a}{r} \Rightarrow r = \frac{a}{\sin 60} = 1,194 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$I = 3 M_H r^2 = 3 \times 1,6735575 \times 10^{-27} \times (1,194 \times 10^{-10})^2 \text{ kg m}^2 = 7,16 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$$

La constante de rotation B est donnée par la relation : $B = \frac{h}{8 \pi^2 c I}$

$$B = \frac{h}{8 \pi^2 c I} = \frac{6,626 \ 068 \ 76 \times 10^{-34}}{8 \pi^2 \times 3 \times 10^8 \times 7,16 \times 10^{-47}} = 3,9 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$$

Exercice n°3 :

Les molécules qui présentent des bandes d'absorption dans l'infrarouge sont : HCl, CO₂ et H₂O

Exercice n°4 :

La fréquence et le nombre d'onde de la transition d'une rotation pure ($J = 3 \leftarrow 2$) de la molécule ¹⁴N¹⁶O. La longueur de la liaison à l'équilibre est 115 pm.

Nous avons la relation :

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

Avec :

$$I = \mu r^2$$

r : la distance entre les atomes,

μ : la masse réduite, elle est égale à :

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

L'énergie de la transition d'une rotation pure ($J = 3 \leftarrow 2$) est :

$$\Delta E = h\nu = E_r(J=3) - E_r(J=2) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} [3(3+1) - 2(2+1)] = \frac{6h^2}{8\pi^2 I}$$

$$I = \mu r^2 = \left(\frac{14 \times 16}{14 + 16}\right) \times 1,66054 \times 10^{-27} \times (115 \times 10^{-12})^2 = 1,64 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{6h^2}{8\pi^2 I} \Rightarrow \nu = \frac{6h}{8\pi^2 I} = \frac{6 \times 6,626\,068\,76 \times 10^{-34}}{8\pi^2 \times 1,64 \times 10^{-46}}$$

$$\nu = \frac{6 \times 6,626\,068\,76 \times 10^{-34}}{8\pi^2 \times 1,64 \times 10^{-46}} = 3,07 \times 10^{11} \text{ Hz}$$

Exercice n°5 :

Le nombre d'onde de la transition vibrationnelle fondamentale de la molécule de ³⁵Cl₂ est 564.9 cm⁻¹. La constante de force k de la liaison (*raideur* k) est calculée à partir de la relation de fréquence suivante :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = 4\pi^2 \mu \nu^2$$

La fréquence est égale aussi à : $\nu = \frac{c}{\lambda}$

Et la longueur d'onde s'exprime en fonction du nombre d'onde :

$$\lambda = \frac{1}{\nu} = \frac{1}{564,9} = 1,77 \times 10^{-3} \text{ cm} = 1,77 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8}{1,77 \times 10^{-5}} = 1,7 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

La masse réduite de Cl₂ et :

$$\mu = \frac{M}{2} = \frac{35}{2} \times 1,66054 \times 10^{-27} = 29,06 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$k = 4\pi^2 \mu \nu^2 = 4\pi^2 \times 29,06 \times 10^{-27} \times (1,7 \times 10^{13})^2$$

$$k = 331,22 \text{ N m}^{-1}$$

Exercice n°6 :

- La constante de rotation de la molécule NH₃ est 298 GHz. L'intervalle de séparation du spectre de rotation pure en GHz, cm⁻¹ et en mm est déterminé par la relation :

$$\nu = 2 \times 298 = 596 \text{ GHz} = 19,866 \text{ cm}^{-1} = 0,0503 \text{ cm} = 0,503 \text{ mm}$$

- Pour calculer la valeur de B , il faut suivre la même méthode de l'exercice 2. La valeur de B vaut $9,941 \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est en bon accord avec la longueur de la liaison (N – H = 101,4 pm) et l'angle de 106,78°.

Exercice n°7 :

Lors d'une étude du spectre de rotation de la molécule linéaire FeCO réalisée par Tanaka *et al.* (*J. Chem. Phys.* 106, 6820 (1997)) les transition rotationnelles ($J + 1 \leftarrow J$) exprimées en MHz (10^6 Hz) sont données dans le tableau ci-dessous :

J	24	25	26	27	28	29
$\tilde{\nu} \text{ (MHz)}$	214 777.7	223 379.0	231 981.2	240 584.4	249 188.5	257 793.5

1. Calcul de la constante de rotation de la molécule.

Nous avons, $\Delta\tilde{\nu} = 2B$, d'après les résultats du tableau il est clair que :

$$\Delta\tilde{\nu} = 2B = \text{constante}$$

Transition	$[\tilde{\nu}(J+1) - \tilde{\nu}(J)] \text{ (MHz)}$	$\Delta\tilde{\nu} = 2B \text{ (MHz)}$	$B \text{ (MHz)}$
25 \leftarrow 24	223379.0 – 214777.7	8601.3	4300.65
26 \leftarrow 25	231981.2 – 223379.0	8602.2	4301.10
27 \leftarrow 26	240584.4 – 231981.2	8603.2	4301.60
28 \leftarrow 27	249188.5 – 240584.4	8604.1	4302.05
29 \leftarrow 28	257793.5 – 249188.5	8605.0	4302.50

La valeur moyenne de $B \text{ (MHz)}$ est :

$$B \text{ (MHz)} = \frac{4300.65+4301.10+4301.60+4302.05+4302.50}{5} = 4301.58 \text{ MHz}$$

$$\text{Cette valeur vaut } 14.33 \text{ m}^{-1} = 0.1433 \text{ cm}^{-1}$$

2. Evaluer la valeur de J à température ambiante $T=298 \text{ K}$ et à basse température $T=100 \text{ K}$.

- La valeur de J à température ambiante $T=298 \text{ K}$ est calculée par la relation de J_{\max} suivante :

$$J_{\max} = \left(\frac{k_B T}{2 h c B} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} = \left(\frac{1,380\,650\,3 \times 10^{-23} \times 298}{2 \times 6,626\,068\,76 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 14.33} \right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

$$J_{\max}(300\text{K}) = (721,85)^{1/2} - \frac{1}{2} = 26$$

- La valeur de J à température ambiante $T=298 \text{ K}$ est calculée par la relation de J_{\max} suivante :

$$J_{\max} = \left(\frac{k_B T}{2 h c B} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} = \left(\frac{1,380\,650\,3 \times 10^{-23} \times 100}{2 \times 6,626\,068\,76 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 14.33} \right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

$$J_{\max}(100\text{K}) = (242.23)^{1/2} - \frac{1}{2} = 15$$

Références :

1. Wolfgang Demtröder « **Atoms, Molecules and Photons, An Introduction to Atomic-Molecular and Quantum-Physics** » 2010. Springer Heidelberg Dordrecht London New York: DOI 10.1007/978-3-642-10298-1.
2. Peter Atkins, Julio de Paula, and Ronald Friedman « **Quanta, Matter, and Change A molecular approach to physical chemistry** » 2009, W. H. Freeman and Company New York: ISBN: 0-7167-6117-3.
3. R.B. Singh « **Introduction to modern physics** » Volume 1, second edition. New Age International (P) Ltd., Publishers, 4835/24, Ansari Road, Daryaganj, New Delhi - 110002: ISBN (13): 978-81-224-2922-0.
4. Claude Aslangul « **Mécanique quantique** » Groupe De Boeck s.a., 2010. Éditions De Boeck Université rue des Minimes 39, B-1000 Bruxelles : ISBN 978-2-8041-6003-6.
5. Michel GUYMONT « **Structure de la matière Atomes, liaisons chimiques et cristallographie** » Éditions Belin, 2003 : ISBN 978-2-7011-3631-8.