



LILIAN GUILLEMENY  
*ENS de Lyon*  
 Agrégation chimie 2021  
[lilian.guillemeny@ens-lyon.fr](mailto:lilian.guillemeny@ens-lyon.fr)

## Bases de chimie théorique

### Partie 2 : Atomistique

## Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>2</b>
<b>I Éléments de mécanique quantique</b>	<b>3</b>
I.1 Brève histoire de la mécanique quantique . . . . .	3
I.2 Notions clés et formalisme mathématique . . . . .	5
I.2.1 Fonction d'onde . . . . .	5
I.2.2 Opérateurs et observables . . . . .	6
I.2.3 L'équation de Schrödinger . . . . .	9
I.3 Quelques cas d'école . . . . .	10
I.3.1 Le puit de potentiel : l'électron dans une boîte . . . . .	10
I.3.2 Spectroscopie vibrationnelle . . . . .	12
I.3.3 Spectroscopie rotationnelle . . . . .	12
<b>II Atomistique</b>	<b>13</b>
II.1 L'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes . . . . .	14
II.1.1 Résolution de l'équation de Schrödinger . . . . .	14
II.1.2 Les nombres quantiques . . . . .	16
II.1.3 Densité radiale . . . . .	17
II.1.4 Distribution angulaire . . . . .	18
II.2 Atomes polyélectroniques . . . . .	20
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	20
II.2.2 Approximation orbitalaire ou monoélectronique . . . . .	20
II.2.3 Configuration électronique . . . . .	21
II.2.4 Modèle de Slater . . . . .	23
II.2.5 Mise en lien avec le tableau périodique . . . . .	25
II.3 Termes et états spectroscopiques . . . . .	29
II.3.1 Nécessité d'introduire les termes et états spectroscopiques . . . . .	29
II.3.2 Notation . . . . .	31
II.3.3 Couplage LS ou de Russell-Saunders ( $Z < 40$ ) . . . . .	32
II.3.4 Couplage jj ( $Z > 40$ ) . . . . .	35
<b>III Exercices</b>	<b>36</b>

# Introduction

Ce cours reprend quelques notions clés de chimie théorique nécessaires au concours de l'agrégation de Sciences Physiques option Chimie, sans pour autant s'attarder sur les concepts et développements mathématiques qui peuvent se cacher derrière.

Cette seconde partie de cours décrit les outils permettant de traiter des problèmes de chimie quantique et d'atomistique. Nous nous serons inspirés pour cette partie des cours de Martin Vérot et Guillaume Georges (ENS de Lyon), qu'ils en soient chaleureusement remerciés ici. La réutilisation et la diffusion des documents pédagogiques suivants sont autorisées tant que son auteur en est averti auparavant et cité.

Dans un premier temps nous décrirons les outils mathématiques de base pour traiter des problèmes de chimie quantique au concours de l'agrégation de Chimie. Nous aborderons ensuite l'atomistique, telle qu'elle est notamment enseigné en premier cycle d'enseignement supérieur et qui peut donc pleinement être exigée au concours.

## BIBLIOGRAPHIE :

- **Introduction à la chimie quantique**, *Claude Leforestier*. Notions clés de base introduites dans le formalisme de la mécanique quantique.
- **Structure électronique des molécules**, *Yves Jean et François Volatron*. Un ouvrage complet de chimie quantique très abordable, approfondi sur la thématique et en deux tomes. Vivement recommandé.
- **Physique quantique**, de *Michel Le Bellac*, une alternative au Cohen-Tannoudji, plus abordable. Pour tout ce qui est détails calculatoires et de mécanique quantique.
- **Chimie générale**, *Paul Arnaud*. Excellent bouquin pour les bases de chimie physique et chimie inorganique au niveau L1 et L2.
- **Chimie Tout-en-Un, PC-PC\***, *Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin et Frédéric Lahitète*. Un indispensable pour la prépa.
- **Chimie Tout-en-Un, PCSI**, *Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin et Frédéric Lahitète*. Un indispensable pour la prépa.
- **Mathématiques pour la physique et les physiciens**, de *Walter Appel*, excellent livre pour se remettre à niveau mathématiquement.
- **Chimie orbitale**, de *Martin Vérot*  
<http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours-orbitale-L3.pdf>

# I Éléments de mécanique quantique

## I.1 Brève histoire de la mécanique quantique

Nous invitons le lecteur curieux à s'informer à la lecture par exemple des premiers chapitres du livre **Physique quantique** de *Michel Le Bellac*. Bien sûr, pas mal d'infos peuvent aussi être rapidement dénichées à la simple lecture de la page wikipedia à ce sujet : [Histoire de la mécanique quantique](#). La mécanique quantique est un domaine de la physique né de l'existence de problèmes demeurant insolubles par les théories classiques de la fin du XIX<sup>eme</sup> siècle (mécanique classique, thermodynamique, électromagnétisme). En voici les principales étapes historiques :

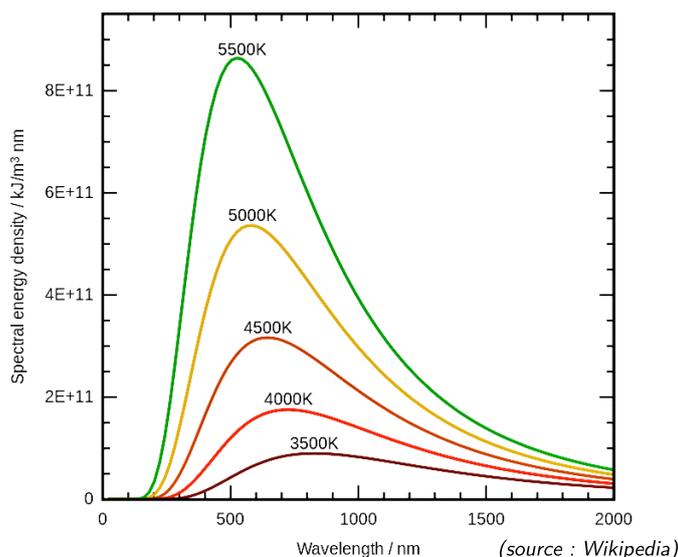
- En 1900, Max Planck pose le concept de quantification de l'énergie pour résoudre le problème de la catastrophe ultraviolette rencontré dans le traitement physique du modèle du corps noir

### 💡 Le rayonnement du corps noir

Un corps noir est un système physique idéal absorbant toute l'énergie électromagnétique qu'il reçoit. Il résulte de cette absorption l'émission d'un rayonnement thermique dont le maximum d'émission varie en fonction de la température du corps. Les modèles classiques pour traiter le corps noir prédisaient une augmentation continue de l'énergie du corps noir aux petites longueurs d'onde (UV), ce qui n'était pas observé expérimentalement, conduisant ainsi à ce que l'on dénommait la catastrophe ultraviolette.

D'après Planck, les échanges d'énergie entre la matière et le milieu extérieur (sous forme de rayonnement) se feraient alors par quantités finies d'énergie qui sont des multiples du quantum  $h\nu$ , soit qui vérifie la loi des quanta :

$\Delta E = h\nu$ , avec  $\Delta E$  la variation d'énergie,  $h$  la constante de Planck ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s) et  $\nu$  la fréquence de l'onde électromagnétique.



**Figure 1** – Evolution de la densité spectrale d'énergie émise par un corps noir en fonction de la longueur d'onde pour plusieurs températures.

- En 1905, Einstein pose le fait que toute radiation électromagnétique peut être divisée en un nombre fini de quanta d'énergie, localisés dans l'espace <sup>(a)</sup>. C'est ainsi qu'il a pu expliquer l'effet photoélectrique, ce qui lui valu le Prix Nobel en 1921.

### 💡 L'effet photoélectrique

Sous certaines conditions, un courant électrique est observé lorsqu'une pièce métallique est exposée à un rayonnement lumineux. Einstein montra que ce phénomène résulte de l'arrachement d'un électron initialement dans un puit d'énergie, tel que la relation suivante soit vérifiée :  $E_c = h\nu - W_0$  avec  $E_c$  l'énergie cinétique de l'électron arraché,  $h\nu$  l'énergie de l'onde lumineuse utilisée de fréquence  $\nu$  et  $W_0$  le travail de sorti.

- En 1913, Niels Bohr explique à l'aide de cette même quantification de l'énergie le fait que l'on observe pour l'atome d'hydrogène un spectre de quatre raies d'émission. Il propose un modèle atomique venant supplanter le modèle de Perrin-Rutherford d'un électron gravitant autour d'un noyau et qui prévoyait, contrairement à ce qui était observé, une émission spontanée et continue de l'atome, menant donc à son instabilité (l'électron devant "tomber" sur le noyau).

### 💡 Le modèle de Bohr

Pour Bohr, il faut donc que quelque chose impose à l'électron de rester sur une orbite : il introduit donc la quantification du moment cinétique de l'électron  $\vec{L} = m\vec{r} \wedge \vec{v}$ , où  $m$  est la masse de l'électron,  $\vec{r}$  sa position dans le référentiel galiléen du proton supposé fixe et  $\vec{v}$  sa vitesse. La quantification du moment cinétique impose alors que  $L = n\hbar$  et que l'électron ne rayonne donc de l'énergie que lorsqu'il passe d'une orbite à une autre, caractérisée chacune par une valeur quantifiée du moment cinétique. Tant que l'électron reste sur une de ces orbites privilégiées, appelées orbites stationnaires, il n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur.

Un électron sur une orbite  $n$  a alors une énergie (quantifiée) :

$$E_n = \frac{-me^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -\frac{Ry}{n^2}$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $e$  la charge élémentaire ( $1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ ) et  $Ry$  la constante de Rydberg valant 13,6 eV. L'orbite  $n$  a alors un rayon  $r_n = n^2 \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} = n^2 a_0$  avec  $a_0 = 52,9 \text{ pm}$  le rayon de Bohr. De cela et de la loi de Planck, le modèle permet de retrouver la formule de Balmer donnant empiriquement la position des raies de la série visible de l'atome d'hydrogène, pour une transition entre une orbitale  $n_1$  et une orbitale  $n_2$  ( $n_1 > n_2$ ) :

$$\frac{1}{\lambda} = Ry \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right).$$


**Figure 2** – Spectre de raies d'émission dans le visible pour l'atome d'hydrogène (série de Balmer).

(a). "Selon le postulat que l'on peut consulter ici, lorsqu'un rayon de lumière est diffusé à partir d'un point, l'énergie n'est pas distribuée continûment sur des espaces toujours croissants, mais consiste en un nombre fini de quanta d'énergie qui sont localisés en des points de l'espace, se déplaçant sans être divisés, et qui peuvent être absorbés ou générés seulement comme un tout." A. Einstein, *Sur un point de vue heuristique concernant l'émission et la transformation de la lumière*.

- En 1924, Louis De Broglie généralise la dualité onde-corpuscule dans le principe énoncé ci-dessous :

### 💡 Dualité onde-corpuscule

De Broglie postule que toute particule matérielle massique en mouvement présente à la fois des propriétés ondulatoire ET corpusculaire. Il associe ainsi à toute particule en mouvement, caractérisée par sa masse  $m$  et sa vitesse  $v$  à travers sa quantité de mouvement  $p=mv$ , une onde associée de longueur d'onde  $\lambda$  telle que :  $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$  (ou vectoriellement  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  avec  $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{u}$ ). Combiné au modèle de Bohr, cela implique qu'un électron ne peut décrire une orbite circulaire stable que si l'onde de De Broglie associée au mouvement a une longueur d'onde  $\lambda$  appropriée pour ne pas se détruire, soit que le périmètre  $r$  de l'orbite doit être égal à un nombre entier  $n$  de fois  $\lambda$  :  $2\pi r = n\lambda$

- En 1927, Werner Heisenberg formule son célèbre principe d'incertitude.

### 💡 Principe d'Heisenberg

À l'échelle atomique, il est impossible de connaître précisément et simultanément certaines grandeurs, notamment la position  $\vec{r}$  et la vitesse  $\vec{v}$  des particules quantiques. Les incertitudes intrinsèques à ces dernières sont telles que :

$$\Delta \vec{r} \Delta \vec{v} \geq \frac{\hbar}{2}$$

## I.2 Notions clés et formalisme mathématique

Pour cette partie et un développement plus exhaustif des aspects mathématiques, nous recommandons chaudement la lecture du chapitre 2 et 6 de **Physique Quantique** de *Michel Le Bellac*.

### I.2.1 Fonction d'onde

#### Fonction d'onde

L'état quantique d'un système à  $N$  particules chacune à des positions  $r_n$  ( $n=1, \dots, N$ ) - soit l'ensemble des informations sur le système - peut être représenté à un instant  $t$  par une fonction mathématique  $\Psi(r_1, \dots, r_N, t)$  appelé **fonction d'onde** du système.

**Le carré du module de la fonction d'onde donne la densité de probabilité**  $\frac{dP}{d\tau}$  de l'état quantique, soit également la probabilité  $dP$  de trouver le système considéré dans un volume donné  $dV$ .

$$|\Psi(r_1, \dots, r_N, t)|^2 = \Psi^*(r_1, \dots, r_N, t) \times \Psi(r_1, \dots, r_N, t) = \frac{dP(1_{r_1, \dots, N_{r_N}})}{d\tau}$$

Ce postulat est connu sous le nom de *l'interprétation de Copenhague* (Bohr, Born, Heisenberg et al., 1926). En conséquence, il en résulte que toutes les fonctions d'ondes sont **normalisées**, soit mathématiquement :

$$\int_{\text{espace}} |\Psi(r_1, \dots, r_N, t)|^2 \times d\tau = 1$$

En d'autres termes, cela traduit le fait que l'on doit forcément trouver le système quelque part dans tous l'espace.

Considérons un système pouvant se retrouver soit dans un état quantique  $\psi_1$ , soit dans un état quantique  $\psi_2$ . L'état quantique linéairement composé  $\Psi = c_1.\psi_1 + c_2.\psi_2$ , où  $c_1$  et  $c_2$  sont deux nombres complexes quelconques, est alors aussi un état quantique valide : c'est le **principe de superposition**. Cela signifie concrètement que l'ensemble des états quantiques possibles d'un système physique forment un espace vectoriel, dont la dimension est a priori quelconque. Par la suite, nous aurons besoin d'introduire le formalisme de Dirac dont voici un bref récapitulatif.

#### ☞ Point mathématique : NOTATIONS DE DIRAC

- **Ket ou "vecteur-ket"** : La fonction d'onde  $\Psi$  est représentée par un vecteur  $|\Psi\rangle$ , formellement une matrice colonne.

Par exemple,  $|\Psi\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle$

- **Bra ou "vecteur-bra"** : Son transconjugué  $\Psi^*$  est représenté par un vecteur  $\langle\Psi|$ , formellement une matrice ligne.

Ainsi,  ${}^t|\Psi\rangle^* = \langle\Psi| = c_1^* \langle\phi_1| + c_2^* \langle\phi_2|$

- **Produit scalaire** : Le produit scalaire de  $\phi_1$  et  $\phi_2$  est défini comme :

$$\int_{\text{espace}} \phi_1^* \times \phi_2 \times d\tau = \langle\phi_1|\phi_2\rangle$$

Si le produit scalaire est nulle, les fonctions d'onde sont dites **orthogonales**.

Dans le cas d'orbitales, ce produit scalaire est appelé **recouvrement**.

Par exemple, la condition de normalisation devient :  $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$

## I.2.2 Opérateurs et observables

### Observable

On définira en mécanique un certain nombre d'**opérateurs**, qui sont des applications linéaires agissant directement sur les fonctions d'onde (qui sont des éléments d'un espace de Hilbert).

On les prendra tels qu'ils puissent rendre compte d'une grandeur physique mesurable, et on parlera alors en ce cas d'**observables**. En d'autres termes plus mathématiques, une observable est "un opérateur hermitien linéaire agissant sur les vecteurs d'un espace de Hilbert"<sup>a</sup> correspondant à une propriété observable.

C'est donc en utilisant un opérateur sur la fonction d'onde globale du système que l'on pourra en extraire des informations pertinentes sur ce dernier (énergie, position, vitesse...) (cf Fig.4).

<sup>a</sup>. Un opérateur hermitien, ou auto-adjoint, vérifie que la matrice transconjuguée  $\hat{A}^\dagger$  est égale à la matrice de l'opérateur  $\hat{A}$ . Nous faisons confiance au lecteur pour s'informer sur le reste des notions mathématiques associées (voir Walter Appel ou même wikipedia).

On définit l'expression de ces opérateurs par correspondance avec la physique classique (cf Fig.3).

Nom	Notation usuelle	Expression
Position	$\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, \hat{r}$	$x \times, y \times, z \times, r \times$
Impulsion	$\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z, \hat{p}$	$-\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -\hbar \frac{\partial}{\partial z}, -\hbar \nabla$
Moment cinétique	$\hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{p}$	$-\hbar \cdot r \wedge \nabla$
Moment dipolaire	$\hat{D}$	$\sum_i q_i \cdot r_i \times$

Figure 3 – Opérateurs usuels données en représentation *position*

Par exemple, l'énergie mécanique  $E_m = \frac{p^2}{2m} + V$  d'un système quantique sera déduite de l'utilisation de l'opérateur "énergie totale du système" sur les fonctions d'onde du système. Cet opérateur est plus connu sous le nom d'**hamiltonien**  $\hat{H}$  du système :

$$\hat{H} = \frac{(-i\hbar\nabla)^2}{2m} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}$$

Par le principe de correspondance, on remplace ainsi toutes les grandeurs classiques par des opérateurs. L'intérêt de cela réside dans le fait qu'à la limite macroscopique (aux grands nombres quantiques) on puisse réobtenir les mêmes résultats que ceux prédits par la physique classique et maintenir ainsi la cohérence du modèle.

En outre, on montre que la mesure d'une grandeur physique représentée par l'observable  $\hat{A}$  ne peut fournir que l'une des valeurs propres  $a_n$  de  $\hat{A}$  :

$$\hat{A}|\alpha_n\rangle = a_n|\alpha_n\rangle$$



Action d'un opérateur  $\hat{A}$  sur une fonction  $\psi$ .

Dessin de *PLANTU*

Figure 4 – Action d'un opérateur  $\hat{A}$  sur une fonction d'onde  $\Psi$ .

## Valeur moyenne d'une observable

La valeur moyenne  $\langle a \rangle$  d'une observable  $\hat{A}^a$  pour un système quantique décrit par la fonction d'onde  $\Psi$  est donnée par :

$$\langle a \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

*a.* par ex. la valeur moyenne de l'énergie  $\langle E \rangle$  du système à partir de son hamiltonien  $\hat{H}$ .

On peut s'intéresser désormais à l'impact de la **mesure** d'une observable sur l'état du système. L'état du système immédiatement après la mesure est alors un état correspondant à la mesure, par exemple  $|\alpha_n\rangle$  ou toute combinaison linéaire de vecteurs propres de valeur propre  $\alpha_n$ .

Les valeurs propres sont les valeurs pouvant résulter d'une mesure idéale de la propriété décrite par l'observable. Les vecteurs propres sont l'état quantique du système immédiatement après la mesure et résultant de cette mesure.

En conséquence, mesurer une grandeur physique A puis B, ou B puis A, ne donne a priori pas le même résultat. On définit alors le **commutateur** :

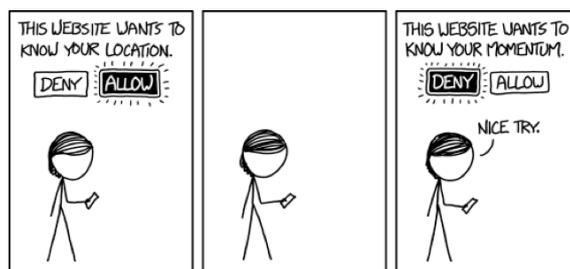
$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A} \cdot \hat{B} - \hat{B} \cdot \hat{A}$$

On peut cependant démontrer que si deux opérateurs commutent (soit  $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ ), alors la base orthonormée de vecteurs propres d'un de ces opérateurs est aussi base orthonormée de vecteurs propres de l'autre opérateur.

Cela peut simplifier pas mal de problème à l'avenir : par exemple, en chimie théorique, on cherche à diagonaliser l'hamiltonien du système pour en extraire les fonctions propres (orbitales moléculaires) et les valeurs propres (niveaux d'énergie). Trouver une base qui puisse diagonaliser cet hamiltonien n'est pas aisé, dans le sens où la matrice associée est en général très imposante. Or, l'hamiltonien commute avec les opérations de symétrie : avec la théorie des groupes, il est facile de trouver une base adéquate pour diagonaliser les opérations de symétrie, et donc avec elles l'hamiltonien (qui pourra dans cette base se diagonaliser par bloc).

A l'inverse, lorsque les opérateurs ne commutent pas, on peut trouver des relations intéressantes entre eux. Par exemple,  $\hat{x}$  et  $\hat{p}$  ne commutent pas et cela résulte en l'inégalité d'Heisenberg :

$$\Delta \hat{x} \cdot \Delta \hat{p} \geq \frac{\hbar}{2}$$



### I.2.3 L'équation de Schrödinger

L'évolution temporelle d'un état quantique  $|\Psi\rangle$  pour des systèmes non relativistes décrits par un hamiltonien  $\hat{H}$  est donnée par l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H} |\Psi\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle$$

En chimie, on s'intéresse surtout à des situations (stationnaire) où l'hamiltonien est indépendant du temps : on peut alors découpler partie spatiale et temporelle de la fonction d'onde, de sorte que  $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$ . L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\phi(t) \cdot [\hat{H}\psi(\vec{r})] = i\hbar\psi(\vec{r}) \frac{\partial\phi}{\partial t} \iff \frac{\hat{H}\psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = \frac{i\hbar \frac{\partial\phi}{\partial t}}{\phi(t)}$$

Les deux membres étant égaux, ils doivent donc nécessairement être égaux à une constante indépendante du temps et de l'espace. On peut montrer que cette constante est l'énergie  $E$  de l'état stationnaire. L'équation de Schrödinger se scinde alors en une équation stationnaire et une autre d'évolution temporelle :

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad \text{et} \quad i\hbar \frac{\partial\phi}{\partial t} = E\phi(t)$$

Si le système est dans l'état  $|\Psi_0(\vec{r})\rangle$  à l'instant initial  $t=0$ , avec  $|\Psi_0(\vec{r})\rangle$  solution de l'équation de Schrödinger stationnaire, l'évolution du système peut alors s'écrire :  $\Psi(\vec{r}, t) = |\Psi_0(\vec{r})\rangle e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ .



### I.3 Quelques cas d'école

Dans un nombre assez limité de cas, on peut résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger. Ces cas constituent des exercices classiques pour les concours, mais sont aussi fondamentaux en mécanique quantique car les problèmes insolubles analytiquement peuvent être simplifiés suivant diverses approximations et ainsi se ramener à ces cas classiques (Tab.1).

Table 1 – Quelques cas d'écoles en mécanique classique

Cas soluble analytiquement	Applications directes	Intérêts au niveau du concours	Autres applications (après approximations)
L'électron dans une boîte	Centre F - Polyène conjugué	Résolution d'une équation différentielle - Origine de la quantification - Séparation de variables (en 2D ou 3D)	-
L'oscillateur harmonique	Spectroscopie vibrationnelle (IR)	Opérateurs annihilation et création	Particule dans un puits de potentiel (oscillateur anharmonique par exemple)
Le rotateur rigide	Spectroscopie rotationnelle	Valeurs et fonctions propres de l'opérateur $\hat{L}^2$ : harmoniques sphériques	Hydrogéoïde - Décomposition de fonctions sur la base des harmoniques sphériques
L'hydrogéoïde	Spectroscopie atomique	Séparation de variables	Atome polyélectronique - molécules

#### I.3.1 Le puit de potentiel : l'électron dans une boîte

On considère une particule piégée dans un puits de potentiel (Fig.5). On suppose que le potentiel est nul pour  $0 \leq x \leq a$  et infini pour  $x < 0$  et  $x > a$ . Une particule n'allant jamais dans une région de potentiel infini, la fonction d'onde  $\Psi$  doit s'annuler pour  $x < 0$  et  $x > a$ .

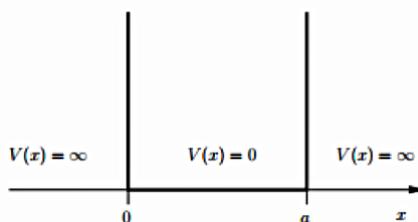


Figure 5 – Puit de potentiel

• Cherchons les solutions stationnaires, i.e. les solutions de l'équation de Schrödinger  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ . Dans la boîte, la particule n'est soumise à aucune énergie potentielle, son énergie mécanique se résume donc à l'énergie cinétique :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = E\Psi \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \Psi = 0$$

Les solutions de cette équation différentielle sont de la forme :

$$\Psi(x) = A.\cos(kx) + B.\sin(kx) \quad \text{avec} \quad k^2 = \frac{2mE_k}{\hbar^2}$$

et donc  $E_k = \frac{\hbar^2}{2m}.k^2$

• On utilisera les conditions aux limites pour trouver les solutions spécifiques aux données du problème. La fonction  $\Psi$  étant continue, elle doit s'annuler en  $x = 0$  et  $x = a$ . D'après ces conditions aux limites, on a :

$$\Psi(x=0) = A = 0 \quad \text{et} \quad \Psi(x=a) = B.\sin(ka) = 0$$

$$\Leftrightarrow ka = n\pi \quad \text{avec} \quad n \in \mathbb{N}$$

Cependant, à  $n = 0$  correspondrait la fonction d'onde  $\Psi_0(x) = 0$  qui n'a pas de sens physique (par exemple, elle n'est pas normalisable). Ainsi,  $n \in \mathbb{N}^*$ .

On a immédiatement :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m}.k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}.\left(\frac{n\pi}{a}\right)^2 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}.n^2$$

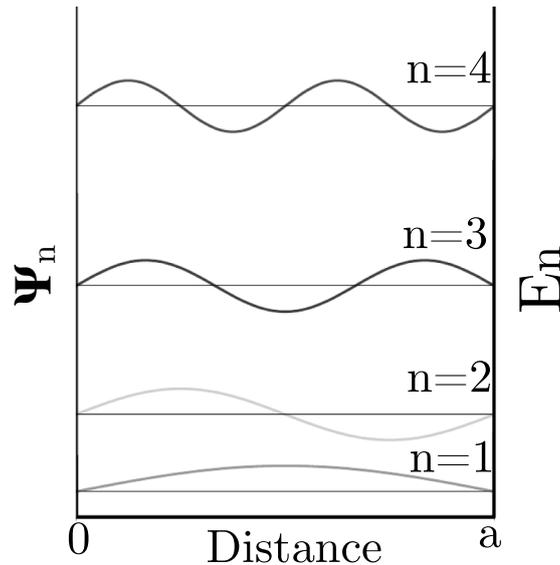
Les niveaux d'énergie du puit infini sont donc quantifiés. En ce qui concerne la fonction d'onde, on a  $\Psi(x) = B.\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$ .

Pour trouver B, on utilisera la condition de normalisation :

$$\int_0^a \Psi^*(x)\Psi(x)dx = 1 \quad \Leftrightarrow \quad |B|^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx = 1$$

$$\Leftrightarrow \quad \frac{|B|^2}{2} \int_0^a [1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)]dx = 1 \Leftrightarrow |B|^2 \frac{a}{2} = 1 \Leftrightarrow B = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

D'où  $\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}.\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$ , la fonction d'onde décrite dans notre cas par l'entier naturel  $n$  admet ainsi  $n-1$  noeuds de vibration (Fig.6).



**Figure 6** – Représentation graphique des quatre premières fonctions d'onde et des niveaux d'énergie associés pour une particule dans un puit de potentiel infini à 1 dimension.

• Le cas d'une particule dans une boîte 3D se résout de manière tout à fait analogue, en tenant en compte cette fois-ci dans le Laplacien de l'équation de Schrödinger des dérivées secondes suivant  $y$  et  $z$  ( $\nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ). On se ramène

ensuite à une étude à une dimension en séparant chaque contribution spatiale dans l'hamiltonien.

Il vient alors

$$\Psi_n(x,y,z) = \left(\sqrt{\frac{2}{a}}\right)^3 \cdot \sin\left(\frac{n_x\pi}{a}x\right) \cdot \sin\left(\frac{n_y\pi}{a}y\right) \cdot \sin\left(\frac{n_z\pi}{a}z\right)$$

et

$$E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \cdot (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

### I.3.2 Spectroscopie vibrationnelle

Si l'on affine le potentiel, en le prenant non plus sous une forme carrée mais sous une forme harmonique ( $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$ ), on obtient l'hamiltonien suivant pour décrire le système :

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 = E\Psi$$

La résolution est alors plus complexe et fait appel aux polynômes de Hermite  $\mathcal{H}_v$ , de degré  $v$ , pour déboucher sur l'expression de la fonction d'onde vibrationnelle :

$$\Psi_v(x) = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \cdot H_v\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right) \cdot e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

Et la forme de l'énergie :

$$E_v = \hbar\omega \left(v + \frac{1}{2}\right)$$

On voit que  $E_v$  ne peut être nulle et prend une valeur particulière pour  $v=0$  appelée **énergie de point zéro**, valant  $\frac{\hbar\omega}{2}$ . Cela montre d'ailleurs que même à 0K, les atomes ont un minimum d'énergie et bougent quelque peu (et heureusement, sinon cela violerait le principe d'Heisenberg : ils auraient sinon une vitesse nulle, connue sans incertitude et pourtant une position précisément connue du coup).

### I.3.3 Spectroscopie rotationnelle

Considérons deux masses  $M$  et  $m$  séparées par une tige rigide de masse négligeable. On suppose la masse  $M$  immobile et bien supérieure à  $m$ . L'énergie mécanique du système est égale à son énergie cinétique, et on pourra aboutir à l'écriture du hamiltonien suivant en coordonnées sphériques :

$$\hat{H}\Psi = \frac{\hat{L}^2}{2I}\Psi = E\Psi$$

où  $\hat{L}$  est l'opérateur moment cinétique et  $I=mR^2$  le moment d'inertie du système. Les fonctions propre de l'opérateur  $\hat{L}^2$  seront aussi fonction propres de l'hamiltonien. Elles sont appelées harmoniques sphériques<sup>(b)</sup> et notées  $Y_l^m(\theta,\phi)$ , s'exprimant à l'aide de polynôme de Legendre  $P_l^m$ , de degré  $l$  ( $l$  et  $m$  étant ici des nombres quantiques, tels que  $-l \leq m \leq +l$ ).

(b). Les harmoniques sphériques vérifient  $\hat{L}^2 Y_l^m(\theta,\phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m(\theta,\phi)$ .

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot P_l^m(\cos\theta) \cdot \cos(m\phi)$$

Il vient alors l'expression de l'énergie du système <sup>(c)</sup> :

$$E_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$$

Enfin, traiter le cas de la rotation cette fois-ci sphérique libre mène à l'étude des atomes hydrogénoïdes, que nous allons décrire dans la partie suivante.

## II Atomistique

Si la notion d'atome apparaît dès l'Antiquité avec Leucippe, Démocrite et Épicure, il faut attendre la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle pour voir se développer une théorie autour de la structure de la matière. De Lavoisier, qui introduisit la notion d'élément chimique et de conservation de la masse au cours des réactions chimiques (1789), jusqu'à Bohr et son modèle atomique (1913), de grandes avancées et découvertes auront ainsi ponctué l'histoire de l'atomistique moderne (telles que le premier modèle de l'atome par Dalton en 1803, la découverte de l'électron par Thomson en 1897, l'avènement de la mécanique quantique, le modèle de Perrin-Rutherford en 1911, la mise en lien de la chimie quantique avec le tableau de Mendeleïev de 1869...).

Nous reprendrons avant toute chose quelques définitions importantes :

- Un type d'atome est caractérisé par les valeurs de deux nombres :  $Z$ , le **numéro atomique** (nombre de protons et également, dans le cas d'un atome électriquement neutre, celui d'électrons) et  $N$ , le nombre de neutron. La somme  $Z+N = A$  donne le **nombre de masse** de l'atome. Un couple de ces deux valeurs ( $Z, N$ ) définit alors un **nucléide**, que l'on note  ${}^A_Z X$ . *Un nucléide est ainsi l'ensemble des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons et le même nombre de neutrons.*

- Un **élément chimique** est l'ensemble des atomes et des ions ayant le même numéro atomique  $Z$ .

- On appelle **isotopes** d'un élément des nucléides qui possèdent le même nombre de protons ( $Z$ ) mais un nombre de neutrons différent ( $N$  et donc  $A$  différents, exemple de  ${}^{12}_6 C$  et de son isotope radioactif  ${}^{14}_6 C$ ).

Désormais, nous nous attellerons à décrire l'atome à l'aide des outils de la mécanique quantique. Seuls les principaux résultats seront donnés ici, et nous commencerons par décrire l'atome d'hydrogène. Pour des détails d'obtention et de calculs de ceux-ci, nous reportons le lecteur à la liste bibliographique précédemment élaborée.

---

(c). Pour des détails et explicitations précises de l'origine de ces formules, merci de se reporter aux cours de mécanique quantique correspondants et aux livres cités précédemment en bibliographie.

## II.1 L'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes

### II.1.1 Résolution de l'équation de Schrödinger

En guise de résumé de la partie précédente et sur la base de la dualité onde / corpuscule, à toute particule (et en particulier ici à l'électron) peut être associée une fonction d'onde  $\Psi(r, \theta, \phi, t)$ , réelle ou complexe, en coordonnées sphériques, qui contient toutes les informations relatives à la particule.  $\Psi$  est solution (fonction propre) de l'équation de Schrödinger :  $\widehat{H}\Psi = E\Psi$ , avec  $\widehat{H}$  l'Hamiltonien du système et  $E$  un scalaire dont la valeur est égale à l'énergie de la particule considérée (valeur propre). Dans ce qui suit, on considèrera des fonctions d'onde stationnaires, càd indépendantes du temps.

Le cas de l'atome d'hydrogène ( $Z=1$ ) est relativement simple à traiter : s'agissant d'un électron gravitant autour d'un proton (supposé fixe), la seule interaction à prendre en compte est l'attraction coulombienne entre ces deux particules. Il en sera de même pour les systèmes **hydrogénoïdes**, c'est à dire des ions de nucléides (avec  $Z \neq 1$ ) qui ne contiennent qu'un seul électron (par ex.  $\text{He}^+$  ( $Z=2$ ),  $\text{Li}^{2+}$  ( $Z=3$ ),  $\text{Be}^{3+}$  ( $Z=4$ )...). L'hamiltonien s'exprime alors (en unités atomiques) selon :

$$\widehat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2M_N} \Delta_N}_{\widehat{T}_N} - \underbrace{\frac{1}{2} \Delta}_{\widehat{T}_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r_i}}_{\widehat{V}_{Ne}} \quad (1)$$

où le premier terme désigne l'énergie cinétique  $\widehat{T}_N$  du noyau de masse  $M_N$ , le second l'énergie cinétique  $\widehat{T}_e$  de l'électron et le troisième les interactions coulombiennes  $\widehat{V}_{Ne}$  entre l'électron et chacun des protons  $i$  du noyau  $N$ , distants de  $r_i$  de l'électron. En se plaçant dans le référentiel du noyau, le terme d'énergie cinétique nucléaire devient nul.

Nous noterons que nous aurons ici exprimé l'hamiltonien en unités atomiques <sup>(d)</sup>.

#### Unités atomiques (u.a.)

En effet, les unités usuelles (SI) nécessiteraient d'utiliser systématiquement des puissances de 10 et ne sont donc pas adaptées pour décrire les systèmes quantiques. On exprimera ainsi :

- les longueurs en rayon de Bohr  $a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} = 52,9 \text{ pm}$ .
- les masses en masse de l'électron  $m_e$
- les moments cinétiques en unités de  $\hbar$
- l'énergie en Hartree, avec  $1H = \frac{m_e e^4}{4\epsilon_0^2 \hbar^2} = 2Ry = 27,2 \text{ eV}$ .

Exprimer un résultat en u.a. revient donc à prendre  $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$ ,  $a_0 = 1$  et  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$  dans le résultat initialement exprimé en unités SI.

La résolution analytique exacte de l'équation de Schrödinger est alors possible et conduit à une infinité de couples solutions  $(\Psi_i, E_i)$ .

(d). Sans quoi ce dernier s'écrirait en unités traditionnelles, par exemple pour l'atome d'hydrogène dont on considère le noyau fixe (càd premier terme nul)  $\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$

Chaque solution  $\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)$  est alors le produit d'une fonction  $R_{n,l}(r)$  (partie radiale), et d'une fonction  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$  nommée *harmonique sphérique* (partie angulaire), où  $n$ ,  $l$  et  $m_l$  sont appelés **nombres quantiques** respectivement *principal*, *azimutal* et *magnétique*.

$$\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m_l}(\theta,\phi) \quad (2)$$

L'énergie qui y est associée ne dépend que du nombre quantique principal  $n$  :

$$E_n = -R_y \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (3)$$

avec  $R_y = 13,6$  eV (constante de Rydberg exprimée en eV, correspondant au potentiel d'ionisation de l'hydrogène dans son état fondamental).

Ainsi l'énergie de l'électron dans un système hydrogénoïde est quantifiée. Cette énergie est d'autant plus basse que la charge du noyau est grande (l'interaction électron-noyau est d'autant plus forte que le numéro atomique de l'hydrogénoïde est grand, c'est à dire que le noyau est gros : il est donc logique que l'énergie de l'électron y soit d'autant plus stabilisée (càd basse)). La **dégénérescence** d'un niveau d'énergie représentera alors le nombre de fonctions d'onde correspondant à ce niveau d'énergie.

L'expression de la partie radiale  $R_{n,l}(r)$  peut être bien entendu mathématiquement calculée et exprimée à l'aide des polynômes de Laguerre. La forme générale de  $R_{n,l}(r)$  repose en un produit d'un préfacteur, d'un polynôme de Laguerre et d'une exponentielle (Fig.7). La partie angulaire  $Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$  a la même expression que celle établie dans le cadre du rotateur rigide en page 13 (Fig.7).

$n$	$l$	$R_{n,l}(r)$
1	0	$R_{1,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2 e^{-\frac{Zr}{a_0}}$
2	0	$R_{2,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
	1	$R_{2,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Zr}{a_0} e^{-\frac{Zr}{2a_0}}$
3	0	$R_{3,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left(6 - \frac{4Zr}{a_0} + \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	1	$R_{3,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{6}} \frac{2Zr}{3a_0} \left(4 - \frac{2Zr}{3a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
	2	$R_{3,2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{9\sqrt{30}} \frac{4Z^2r^2}{9a_0^2} e^{-\frac{Zr}{3a_0}}$
4	0	$R_{4,0} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96} \left(24 - \frac{18Zr}{a_0} + \frac{3Z^2r^2}{a_0^2} - \frac{Z^3r^3}{8a_0^3}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	1	$R_{4,1} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{32\sqrt{15}} \frac{Zr}{2a_0} \left(20 - \frac{5Zr}{a_0} + \frac{Z^2r^2}{4a_0^2}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	2	$R_{4,2} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96\sqrt{5}} \frac{Z^2r^2}{4a_0^2} \left(6 - \frac{Zr}{2a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$
	3	$R_{4,3} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{1}{96\sqrt{35}} \frac{Z^3r^3}{8a_0^3} e^{-\frac{Zr}{4a_0}}$

Fonctions radiales de l'atome hydrogénoïde

$l$	$m$	$Y_{l,m}^m(\theta, \chi)$
0	0	$Y_0^0 = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	0	$Y_1^0 = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{\pi}} \cos \theta$
	$\pm 1$	$Y_1^{\pm 1} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}\pi} \sin \theta e^{\pm i\chi}$
2	0	$Y_2^0 = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$
	$\pm 1$	$Y_2^{\pm 1} = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{2}\pi} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\chi}$
	$\pm 2$	$Y_2^{\pm 2} = \frac{\sqrt{15}}{4\sqrt{2}\pi} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\chi}$
3	0	$Y_3^0 = \frac{\sqrt{7}}{4\sqrt{\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
	$\pm 1$	$Y_3^{\pm 1} = \frac{\sqrt{21}}{8\sqrt{\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\chi}$
	$\pm 2$	$Y_3^{\pm 2} = \frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{2}\pi} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\chi}$
	$\pm 3$	$Y_3^{\pm 3} = \frac{\sqrt{35}}{8\sqrt{\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\chi}$

Premières harmoniques sphériques

**Figure 7** – Expression des parties radiales et angulaires des diverses fonctions d'onde pour les atomes hydrogénoïdes

On rappelle également (cf partie précédente) que le module de la fonction d'onde élevé au carré donne la probabilité de présence de l'électron en un volume  $\rho(r,\theta,\psi)$  (ou **densité de probabilité de présence**).

$$|\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)|^2 = \rho(r,\theta,\phi) \quad (4)$$

Puisque, physiquement, la probabilité de trouver l'électron dans la totalité de l'espace est de 1,  $\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)$  doit bien entendu remplir la **condition de normalisation** exposée dans la partie précédente :

$$\int \int \int_{\text{espace}} |\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)|^2 \cdot dV = 1 \quad (5)$$

Si à cela  $\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)$  est antisymétrique pour l'échange d'électrons (conditions devant être satisfaites par la nature des électrons (fermions)), alors  $\Psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)$  est appelée **orbitale atomique**.

### II.1.2 Les nombres quantiques

Chaque fonction propre de l'atome d'hydrogène ou par extension d'un système hydrogénoïde est ainsi caractérisée par un ensemble de trois nombres quantiques ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ), avec :

- le **nombre quantique principal  $n$** , entier naturel supérieur ou égal à 1 ( $n \geq 1$ ). On associe  $n$  à la périodicité des propriétés des éléments et à chaque  $n$  est associé une couche électronique, dénommée souvent par des lettres majuscules : K, L, M, N, O... pour respectivement  $n=1, 2, 3, 4, 5...$

- le **nombre quantique secondaire ou azimutal  $l$** , entier naturel tel que  $0 \leq l < n$ , qui définit la sous-couche électronique à laquelle appartient l'électron. La valeur de  $l$  est indiquée par une lettre : s, p, d, f pour respectivement  $l = 0, 1, 2, 3$  (au-delà, on suit l'ordre alphabétique à partir de f). Physiquement,  $l$  est relié à la norme du moment cinétique de l'électron.

Ce nombre  $l$  déterminera ainsi la forme de l'orbitale atomique, que l'on représentera schématiquement et arbitrairement comme le volume particulier de l'espace où l'on a 95% de chance de rencontrer un électron. Le caractère directionnel ainsi marqué de certaines orbitales (exemple des orbitales p) entraînera alors des conséquences importantes lors de l'explication de la formation de certaines liaisons chimiques (Fig.9).

- Le **nombre quantique magnétique  $m_l$**  est lui un entier relatif pouvant prendre les valeurs comprises entre  $-l$  et  $+l$  :  $-l \leq m_l \leq +l$ . Il quantifie la valeur de la projection du moment cinétique de l'électron suivant l'axe de quantification principal. Il déterminera l'orientation de l'orbitale par rapport à une direction donnée (exemple des orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  ou  $p_z$ ).

On notera alors les noms des différentes orbitales atomiques OA (fonctions solutions de Schrödinger) d'après le modèle présenté dans le tableau suivant :

Valeur de n	Valeur de l	Valeur de $m_l$	Nom de l'OA	
n=1	l=0	$m_l=0$	1s	
n=2	l=0	$m_l=0$	2s	
	l=1	$m_l=-1$	$2p_{-1}$	
		$m_l=0$	$2p_0$	
n=3	l=1	$m_l=1$	$2p_1$	
		l=0	$m_l=0$	3s
		$m_l=-1$	$3p_{-1}$	
	l=2	$m_l=0$	$3p_0$	
		$m_l=1$	$3p_1$	
		$m_l=-2$	$3d_{-2}$	
		$m_l=-1$	$3d_{-1}$	
		$m_l=0$	$3d_0$	
		$m_l=1$	$3d_1$	
		$m_l=2$	$3d_2$	

NB : Selon le repère choisit et la valeur de  $m_l$ , on substituera plutôt le chiffre correspondant par la direction de l'orbitale, par ex. ( $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) au lieu de ( $2p_{-1}, 2p_0, 2p_1$ ) (voir Fig.8).

- La connaissance des trois nombres  $n, l, m_l$  (et donc de  $\Psi$ ) ne suffit cependant pas pour donner une caractérisation complète de l'électron : en effet, outre ses grandeurs classiques de masse et de charge, l'électron se décrit aussi par une grandeur purement quantique, le moment magnétique permanent  $\mu$ . Cette grandeur est quantifiée et ne peut prendre que deux valeurs possibles que l'on exprime généralement en fonction d'une unité de mesure du moment magnétique  $\mu_B$  appelée magnéton de Bohr :  $\mu = -2.m_S.\mu_B$  avec  $m_S = \pm\frac{1}{2}$ , le **nombre quantique magnétique de spin**. Le moment magnétique de spin de l'électron a été mis expérimentalement en évidence par Stern et Gerlach en 1921.

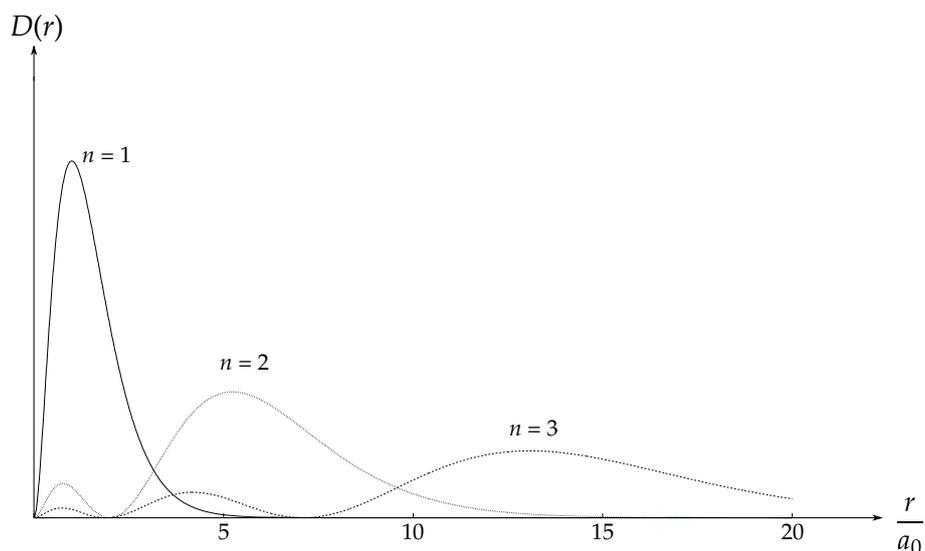
### II.1.3 Densité radiale

La densité de probabilité de présence d'un électron est une notion importante mais parfois difficile à représenter : on pourra ainsi plutôt utiliser la **densité de probabilité radiale**  $D(r)$ , qui correspond à la probabilité d'avoir un électron à la distance  $r$  du noyau et qui est définie par l'expression :

$$D(r) = r^2 \cdot R_{n,l}(r)^2 \quad (6)$$

Le tracé de  $D(r)$  pour plusieurs valeurs de  $n$  (Fig.8) permet de tirer les observations suivantes :

- La densité est nulle pour  $r=0$  et tend vers 0 lorsque  $r$  tend vers l'infini.
- Pour une orbitale  $s$ , il y a  $(n-1)$  annulations de la densité radiale.
- Chaque courbe présente un maximum absolu, qui correspond à la distance la plus probable de trouver l'électron. Il caractérise l'expansion spatiale de la fonction d'onde, ou encore son "**rayon**". Plus la valeur de  $n$  est grande, plus ce maximum est situé loin du noyau, les orbitales sont donc de plus en plus diffuses, ou autrement dit le rayon de la fonction d'onde croît avec la valeur de  $n$  (et ne dépend que peu de la valeur de  $l$  en général).

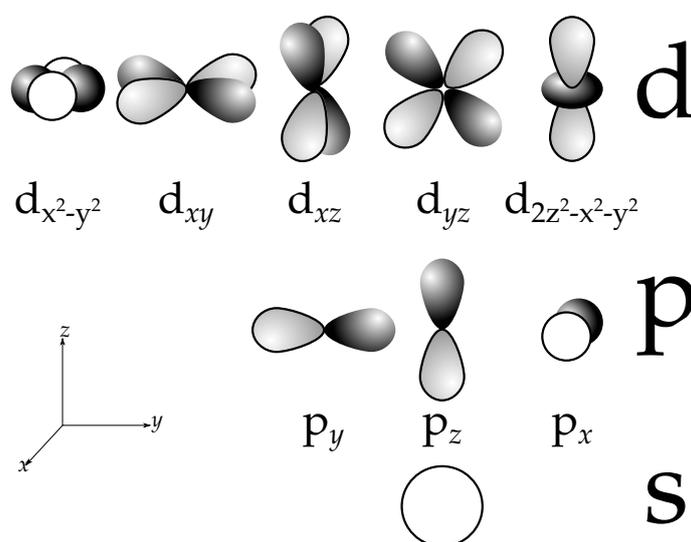


**Figure 8** – Distribution radiale pour les orbitales s et différentes valeurs de  $n$ . L'abscisse est donnée en fonction de  $r/a_0$  où  $a_0$  est le rayon de Bohr, constante valant 52,9 pm.

### II.1.4 Distribution angulaire

Mais plus que la densité radiale, ce sera la partie angulaire qui différenciera les différentes orbitales. Il est ainsi courant de les représenter (Fig.9) en ne donnant qu'une forme simplifiée de l'expression réelle de la distribution angulaire. Le signe de cette dernière pouvant être aussi bien négatif que positif, il est indiqué avec une couleur et de manière relative.

Nous rappellerons qu'une surface où une fonction d'onde s'annule est appelée **surface nodale**, et que la fonction d'onde change de signe quand on traverse la surface nodale. Ainsi les orbitales ont  $l$  plans nodaux, de sorte qu'une orbitale s n'ait pas de plan nodal, une orbitale p en ait un et une orbitale d en ait deux.



**Figure 9** – Représentation schématique des orbitales atomiques s, p et d.

La représentation des orbitales atomiques réelles (càd en tenant compte de  $n$ , Fig. 10) montre que l'allure de celles-ci pour des valeurs de  $n$  élevées peut différer de la représentation classique donnée Fig.9. Cependant, l'allure globale et surtout la symétrie sont conservées.

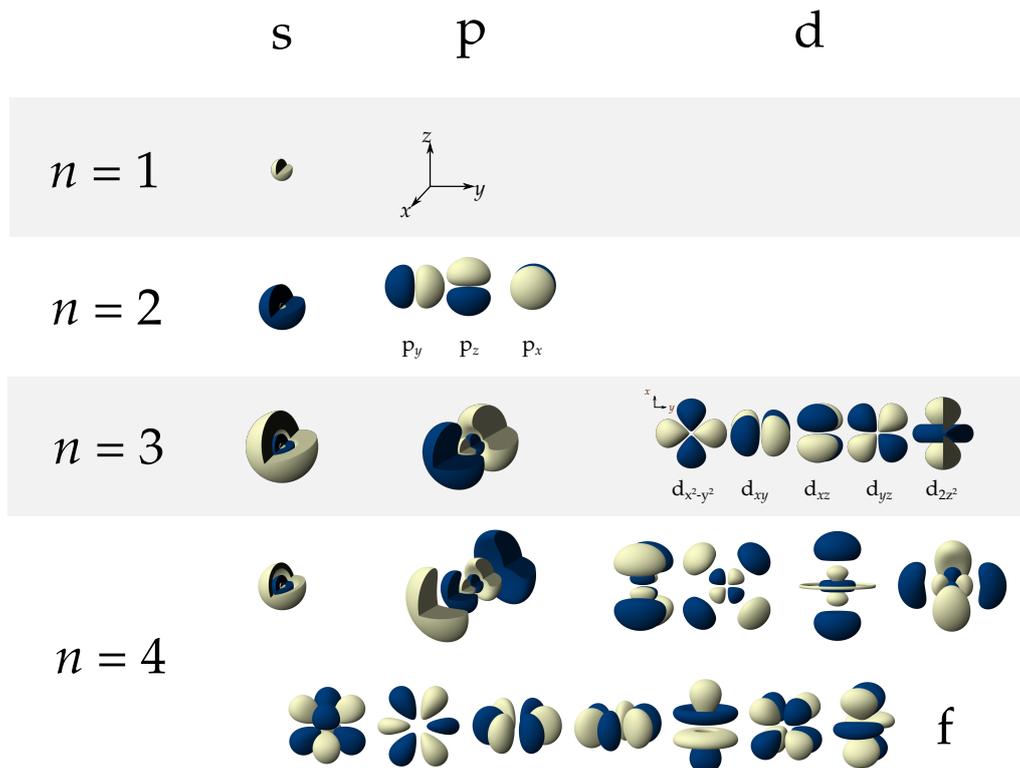


Figure 10 – Représentation de différentes orbitales pour des valeurs de  $n$  différentes

### Ce qu'il faut retenir - L'hydrogène et les hydrogénoïdes

- Une **orbitale atomique** est une fonction d'onde mono-électronique solution de l'équation de Schrödinger atomique mono-électronique.
- Le carré de la fonction d'onde représente la **densité de probabilité de présence** de l'électron.
- Il faut quatre **nombres quantiques**  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ , dits principal, azimutal, magnétique et magnétique de spin, pour caractériser complètement l'électron de l'atome d'hydrogène ou d'un système hydrogénoïde.
- La représentation de la partie angulaire de la fonction d'onde donne lieu aux représentations connues pour les orbitales atomiques (Fig.9)

## II.2 Atomes polyélectroniques

Pour un atome polyélectronique - soit un noyau de charge  $Ze$  autour duquel gravitent  $Z$  électrons - il devient impossible de trouver les fonctions propres analytiques exactes de l'opérateur hamiltonien lui correspondant, notamment du fait de l'apparition de termes de répulsion électrostatique  $\widehat{V}_{ee}$  entre électrons. L'hamiltonien du système s'exprime alors :

$$\widehat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2M_N}\Delta_N}_{\widehat{T}_N} \underbrace{-\frac{1}{2}\Delta}_{\widehat{T}_e} \underbrace{-\sum_{i=1}^Z \frac{Z}{r_i}}_{\widehat{V}_{Ne}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\widehat{V}_{ee}} \quad (7)$$

Il devient alors nécessaire de faire des approximations pour déterminer des fonctions d'onde approchées du système.

### II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation consiste à séparer les variables positionnelles du noyau et des électrons : les noyaux se déplaçant en effet très lentement par rapport aux électrons, on peut en effet négliger toute corrélation entre leurs positions respectives. On peut alors réécrire l'hamiltonien comme une somme d'un hamiltonien électronique  $\widehat{H}_e$  et d'un hamiltonien nucléaire  $\widehat{H}_N$ , tel que  $\widehat{H} = \widehat{H}_e + \widehat{H}_N$ .

On pourra donc ne s'intéresser qu'à l'hamiltonien électronique, qui correspond aux énergies de transition électronique et négliger la contribution de l'hamiltonien nucléaire qui correspond aux énergies rotationnelles et vibrationnelles de la molécule (négligeables devant les énergies de transition électronique), de sorte que  $\widehat{H} \sim \widehat{H}_e$  par la suite.

### II.2.2 Approximation orbitale ou monoélectronique

Soit  $e_i$  l'ensemble des trois coordonnées d'espace  $(x_i, y_i, z_i)$  de l'électron  $i$ . Alors la fonction propre (solution de l'équation de Schrödinger) décrivant l'ensemble des  $Z$  électrons de l'atome polyélectronique considéré est une fonction polyélectronique de la forme  $\Psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z)$ . L'idée derrière l'approximation orbitale est alors d'exprimer cette fonction d'onde polyélectronique  $\Psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z)$  en un produit (de Hartree) de fonction monoélectronique  $\chi_i(e_i)$ , qui sont les orbitales atomiques de l'atome polyélectronique considéré<sup>(e)</sup> :

$$\Psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z) = \prod_{i=1}^Z \chi_i(e_i) \quad (8)$$

Néanmoins, pour respecter le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde par échange de deux électrons, on prendra plutôt un déterminant de Slater :

$$\Psi(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_Z) = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\chi_i(e_i)| \quad (9)$$

(e). En quelque sorte on cherche à décorréler les électrons les uns des autres et les interactions mutuelles qu'ils pourraient avoir entre eux, et cela revient à considérer qu'un électron donné baigne en fait dans un champ moyen généré par les autres.

L'hamiltonien d'un système polyélectronique peut dans le cadre de cette approximation se ré-écrire comme une somme d'hamiltoniens mono-électroniques  $\widehat{h}_i$  :

$$\widehat{H} = \sum_{i=1}^Z \widehat{h}_i \quad (10)$$

De sorte que les orbitales atomiques sont solutions de l'équation de Schrödinger mono-électronique :

$$\widehat{h}_i \cdot \chi_i(e_i) = \epsilon_i \cdot \chi_i(e_i) \quad (11)$$

Il y a ainsi une infinité de solutions  $\chi_i$  auxquels sont associées les valeurs propres  $\epsilon_i$  qui sont les énergies des orbitales atomiques  $\chi_i$ . Par analogie avec les fonctions propres des atomes hydrogénoïdes, chaque orbitale atomique  $\chi_i$  est écrite comme le produit d'une partie radiale  $R_{n,l}(r)$  et d'une partie angulaire  $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$ .<sup>(f)</sup>

L'énergie totale d'un système polyélectronique est alors la somme des différentes énergies orbitales :

$$E = \sum_{i=1}^Z \epsilon_i \quad (12)$$

Si pour les hydrogénoïdes, l'énergie des fonctions propres ne dépend que de  $n$ , la situation est plus complexe pour les atomes polyélectroniques et l'énergie  $\epsilon_i$  de chaque orbitale atomique (OA)  $\chi_i$  dépend à la fois de  $n$  et de  $l$  (par ex. les orbitales 2s et 2p ne sont plus dégénérées comme cela était le cas pour un système hydrogénoïde).

En conséquence, les OA ayant les mêmes valeurs de  $n$  et  $l$  sont dégénérées (ex. des trois orbitales 2p ou des cinq orbitales 3d). Nous pourrions classer relativement les énergies des OA selon quelques règles simples :

- Pour une même valeur de  $l$ , l'énergie de l'orbitale est d'autant plus haute que  $n$  est grand :  $\epsilon_{1s} < \epsilon_{2s} < \epsilon_{3s} < \dots$  ou encore  $\epsilon_{2p} < \epsilon_{3p} < \epsilon_{4p} < \dots$
- Pour une même valeur de  $n$ , l'énergie de l'orbitale est d'autant plus haute que  $l$  est grand :  $\epsilon_{3s} < \epsilon_{3p} < \epsilon_{3d}$

Une estimation plus précise de la valeur énergétique d'un atome polyélectronique et/ou d'un de ses électrons dans une de ses OA sera donnée par la suite dans le cadre du modèle de Slater : mais auparavant, il nous est nécessaire de nous interroger sur l'organisation des électrons au sein des différentes orbitales atomiques de l'atome.

### II.2.3 Configuration électronique

Etablir la configuration électronique d'un atome consiste à donner la répartition des électrons dans les différentes sous-couches 1s, 2s, 2p, etc... Le nombre d'électron dans la sous-couche électronique est alors noté sous forme d'exposant derrière le nom de celle-ci : par exemple, écrire  $1s^2$  consiste à indiquer que l'orbitale 1s est occupée par deux électrons. Afin de déterminer la configuration électronique de chaque

(f). Nous noterons que, rigoureusement, on ne peut parler d'orbitale atomique qu'une fois l'approximation orbitale réalisée, donc qu'uniquement dans le cadre d'atomes polyélectroniques : néanmoins, par abus de langage et compte-tenu des grandes similitudes entre les fonctions propres des hydrogénoïdes et les orbitales atomiques d'un atome polyélectronique, on nomme également orbitale atomique les fonctions propres des systèmes hydrogénoïdes.

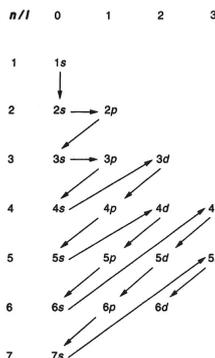
atome à l'état fondamental, un ensemble de règles est à respecter :

- **Le principe de stabilité maximale** : *Les électrons d'un atome polyélectronique occuperont les différents états d'énergie possibles de la configuration de sorte que l'énergie totale de l'édifice soit minimale dans son état fondamental.*

- **Le principe d'exclusion de Pauli** : *2 électrons d'une même configuration ne peuvent se trouver dans un état énergétique caractérisé par les 4 mêmes nombres quantiques.*

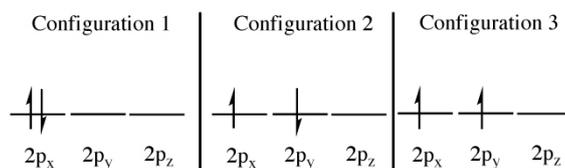
Cela entraîne le fait qu'une même orbitale ne peut contenir au plus que deux électrons, dont le spin est opposé.

- **Règle de Klechkowski** : *L'ordre de remplissage des niveaux d'énergie est caractérisé par la somme  $(n+l)$  croissante. Si on a plusieurs possibilités, la priorité est donnée aux  $n$  croissants (Fig. 11).* Attention il s'agit de l'ordre de remplissage électronique : lorsqu'il y a ionisation, les électrons sont retirés progressivement des orbitales les plus hautes en énergie occupées vers les plus basses en énergies occupées.



**Figure 11** – Illustration de la règle de Klechkowski et de l'ordre de remplissage des orbitales atomiques

- **Règle de Hund ou du spin maximum** : *Chaque sous-niveau énergétique est peuplé du maximum d'électrons de même spin.* Si l'on prend l'exemple des orbitales 2p, dans lesquelles on devrait placer deux électrons, trois possibilités s'offrent en effet à nous (Fig.12). Seule la configuration n°3 est à retenir d'après la règle de Hund, puisque c'est celle qui en fait correspond à la plus grande stabilité. En effet, dans la configuration n°1, les deux électrons occupant la même orbitale, cette configuration ajoute énergétiquement un terme de forte répulsion électrostatique. Enfin, si l'on s'intéresse à la différence d'énergie entre les configuration n°2 et n°3, que l'on appelle énergie d'échange, alors on peut montrer que la configuration n°3 est plus stable que la n°2.



**Figure 12** – Illustration de la règle de Hund

• A cela il faut ajouter un critère énergétique, pouvant entraîner quelques exceptions à la règle de Klechkowski. En effet, la stabilité d'un atome est souvent renforcée lorsqu'une sous-couche est remplie ou demi-remplie. Ainsi, si l'on prend l'exemple du cuivre ( $Z=29$ ), la règle de Klechkowski privilégierait la configuration suivante :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$ . Néanmoins, c'est la configuration suivante, plus stable énergétiquement, qui est retenue :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ .

On distinguera alors les **électrons de valence** - ceux occupant les OA de plus haute énergie, le plus souvent ceux qui ont le nombre quantique principal  $n$  le plus grand additionnés à ceux de la sous-couche  $(n-1)$  uniquement dans le cas où cette dernière ne serait pas pleine - des **électrons de cœur** - ceux occupant les OA d'énergies les plus basses.

Les électrons de valence seront ceux impliqués dans les liaisons chimiques et qui seront à l'origine des propriétés chimiques des éléments.

### Application - Configurations électroniques :

1. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène, du chrome, du zirconium et du tungstène.

2. Donner le nombre d'électrons de valence de ces éléments.

### Solution

1. O ( $Z=8$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^4$  ou  $[He] 2s^2 2p^4$  / Cr ( $Z=24$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$  ou  $[Ar] 4s^1 3d^5$   
 2. O : 6 électrons de valence / Cr : 6 / Zr : 4 / W : 6

## II.2.4 Modèle de Slater

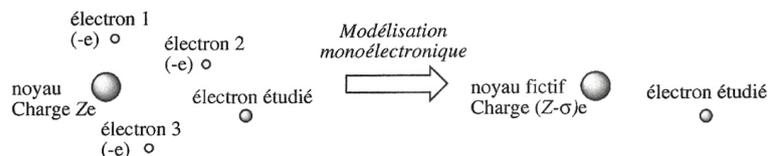


Figure 13 – Principe de l'approximation de Slater.

Fort de tout cela, il nous reste à estimer d'une manière simple l'énergie d'un atome polyélectronique, et nous utiliserons pour cela l'approximation de Slater. L'idée étant toujours de s'abstraire des interactions interélectroniques, Slater proposa de remplacer les termes de répulsion interélectronique par un champ moyen central (Fig.13) :

ainsi, pour un électron donné  $i$ , tout se passe comme s'il était seul en interaction avec un noyau fictif de charge  $(Z-\sigma_i)e$ . Introduire un tel noyau fictif permet de rendre compte le fait que les électrons entre le noyau et cet électron  $i$  considéré écrantent, du point de vue de l'électron  $i$ , la charge du noyau. On obtient alors une charge effective  $Z^*$ , ressentie par l'électron  $i$ , définie telle que :

$$Z^* = Z - \sigma_i \quad (13)$$

avec  $\sigma_i$  la constante d'écran, qui peut se décomposer en somme de constantes d'écran dont la valeur est (empiriquement) déterminée selon la position de l'électron  $i$  et celle des électrons  $j$  lui faisant écran, et telles que décrites dans le tableau en Fig.14 :

$$\sigma_i = \sum_j \sigma_{ij} \quad (14)$$

		Etat de l'électron j faisant écran								
		$\sigma_{ij}$	1s	2s;2p	3s,3p	3d	4s;4p	4d	4f	5s;5p
Etat de l'électron i considéré	1s	0,31								
	2s;2p	0,85	0,35							
	3s,3p	1	0,85	0,35						
	3d	1	1	1	0,35					
	4s;4p	1	1	0,85	0,85	0,35				
	4d	1	1	1	1	1	0,35			
	4f	1	1	1	1	1	1	0,35		
	5s;5p	1	1	1	1	0,85	0,85	0,85	0,35	

**Figure 14** – Règles de Slater pour le calcul de la constante d'écran  $\sigma$  à partir des différentes contributions  $\sigma_{ij}$ . Les électrons s et p d'une même couche électronique sont regroupés en un même ensemble.

L'énergie en eV d'un électron de l'atome polyélectronique au sein d'une orbitale atomique donnée (ou énergie orbitalaire) pourra alors s'exprimer ainsi :

$$\epsilon_{n,l} = -13,6 \cdot \frac{(Z_{n,l}^*)^2}{(n^*)^2} \quad (15)$$

Dans le modèle de Slater et toujours du fait des corrections ainsi appliquées par rapport au modèle hydrogénoïde,  $n^*$  représente le nombre quantique effectif :  $n^* = n - \delta$  avec  $\delta$  le défaut quantique. La correspondance (empirique) entre  $n$  et  $n^*$  est ainsi donné dans le tableau suivant :

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

L'énergie total de l'atome est alors obtenue selon l'équation 12.

Le rayon  $\rho$  d'une orbitale sera alors donné, en notant  $a_0$  le rayon de Bohr ( $a_0 = 52,9$  pm), par :

$$\rho = \frac{(n^*)^2}{Z^*} \cdot a_0 \quad (16)$$

On montre ainsi que les orbitales de valence sont en général beaucoup plus diffuses que les OA de cœur : par exemple, dans le cas du phosphore ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ ),  $\rho_{1s} = 3,6$  pm,  $\rho_{2s} = \rho_{2p} = 19,6$  pm,  $\rho_{3s} = \rho_{3p} = 99,5$  pm.

### Application - Application du modèle de Slater :

1. Calculer l'énergie en eV associée à l'atome d'oxygène, en détaillant les calculs des énergies des différentes orbitales d'après le modèle de Slater.
2. Calculer l'énergie de première ionisation de l'oxygène.
3. La valeur trouvée dans la littérature est de 13,6 eV : comparez et justifiez.

#### Solution

1. Pour O :  $Z^*(1s) = 7,69$ , d'où  $E(1s) = -804,25$  eV.

$Z^*(2s;2p) = 8-5,0,35 - 2,0,85 = 4,55$  et donc  $E(2s;2p) = -70,39$  eV.

On a alors  $E_{tot}(O) = 2.E(1s) + 6.E(2s,2p) = -2030,84$  eV

2. Pour O :  $Z^*(2s;2p) = 8-5,0,35 - 2,0,85 = 4,55$  et donc  $E(2s;2p) = -70,39$  eV.

Pour O<sup>+</sup> :  $Z^*(2s;2p) = 8 - 4,0,35 - 2,0,85 = 4,9$  et  $E'(2s;2p) = -81,634$  eV.

On a donc  $E_1 = E(O^+) - E(O) = 5.E'(2s;2p) + 2.E(1s) - 6.E(2s;2p) - 2.E(1s) = 14,2$  eV.

3. La valeur est différente de celle de la littérature du fait que le modèle de Slater fonctionne bien pour des éléments légers et diverge dès que Z augmente. Les interactions entre électrons sont en effet de plus en plus complexes quand le nombre d'électrons augmente.

## II.2.5 Mise en lien avec le tableau périodique

La structure de la **classification périodique** est directement liée au remplissage successif des différentes sous-couches électroniques, donné par la règle de Klechkowski : on pourra alors découper le tableau périodique en différents blocs, correspondant au remplissage de différentes sous-couches électroniques (s, p, d ou f, Fig.15) puis diverses familles et groupe d'éléments au sein de ce tableau :

- les **alcalins** (Li,Na,K...) et les **alcalino-terreux** (Be, Mg,Ca...) pour les deux premières colonnes du bloc s (métaux) ;
- les **métaux de transition** du bloc d ;
- les semi-conducteurs (Al, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb...) les **chalcogènes** (O,

S, Se...), les **halogènes** (F, Cl, Br, I, At), les **gaz rares** (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) dans le bloc p ;

• les **lanthanides** ou les **actinides** selon respectivement chacune des périodes du bloc f, ces deux dernières formant les terres rares.

Figure 15 – Découpage du tableau périodique en différents blocs

Figure 15 – Découpage du tableau périodique en différents blocs

Les considérations suivantes seront déduites des équations 15 et 16.

### Évolution de la charge effective :

Compte-tenu des valeurs des constantes d'écrantage, lorsque  $Z$  augmente alors la charge effective  $Z^*$  augmente également. Ainsi,  $Z^*$  augmente en se déplaçant de gauche à droite sur une période du tableau périodique ainsi que lorsque le déplacement se fait de haut en bas d'une colonne. Il en résulte entre autre que **les énergies des orbitales de valence s et p s'abaissent quand on se déplace de la gauche vers la droite d'une même période ou de haut en bas d'une colonne** : cela a une grande influence sur la réactivité chimique des différents éléments.

### Rayon atomique :

On associe le rayon de l'atome (rayon atomique) à la valeur du rayon  $\rho$  de l'orbitale peuplée électroniquement qui est la plus diffuse, pour laquelle  $n$  est maximal.

Puisque  $Z^*$  augmente **de gauche à droite d'une période**, alors le rayon  $\rho$  de cette orbitale atomique associée diminue également ( $n^*$  étant constant). De même, le rayon diminue sur une colonne lorsqu'elle est parcourue de bas en haut ( $n^*$  diminue). Il en est donc de même pour le rayon atomique.

En outre, plus le rayon atomique est élevé, plus l'atome sera polarisable : le nuage électronique étant d'autant plus éloigné du noyau de l'atome, il est en effet plus aisé de le déformer.

### Rayon ionique :

Pour un cation, du fait du départ d'un électron par rapport à l'édifice neutre, l'écrantage subi par les électrons de valence dans le cation diminue : la charge effective  $Z^*$  est donc plus grande et donc **le rayon ionique (du cation) est inférieur au rayon atomique** (càd le rayon de l'atome neutre). Par le même raisonnement, **le rayon ionique d'un anion sera plus grand que le rayon atomique** de l'atome neutre correspondant.

**Energie d'ionisation :**

L'énergie de première ionisation  $E_i$  (ou potentiel d'ionisation) est l'énergie nécessaire pour arracher à l'état gazeux un premier électron de la couche la plus externe de l'atome. Elle peut donc être assimilée à l'opposé de la valeur de l'énergie de l'orbitale atomique contenant cet électron des plus externes. Comme l'énergie d'une orbitale est d'autant plus petite que  $Z^*$  est grand, alors **l'énergie d'ionisation augmente en allant de gauche à droite** d'une période du tableau périodique, et il en est **de même en allant de bas en haut** ( $n^*$  diminuant).

**Electronégativité :**

L'électronégativité  $\chi$  donne une idée sur la capacité de l'atome à attirer des électrons lorsqu'il est à l'intérieur d'une molécule. **Plus un atome est électronégatif, plus il attire les électrons et garde les siens**, ce qui est une notion importante en vue de connaître la réactivité des composés.

Cette grandeur sans dimension peut s'évaluer selon trois échelles :

- **l'échelle de Mulliken**, où l'électronégativité est définie comme la moyenne arithmétique entre l'énergie de première ionisation  $E_i$  et l'affinité électronique  $A_e$  de l'atome. L'affinité électronique  $A_e$  est une grandeur qui mesure la capacité d'un atome à accepter un électron excédentaire.
- **l'échelle de Allred-Rochow** où l'électronégativité est proportionnelle à la force d'attraction qu'exerce le noyau sur l'électron le plus externe.
- **l'échelle de Pauling**, la plus couramment utilisée, où, en considérant deux atomes A et B, l'électronégativité de A ou B est calculée à partir des valeurs expérimentales des énergies de liaison des molécules A-A, A-B et B-B.

Quoiqu'il en soit, **l'électronégativité croît lorsque l'on se déplace de la gauche vers la droite et du bas vers le haut** du tableau périodique. L'énergie des orbitales s ou p évolue de façon parallèle à l'électronégativité de l'atome.

**L'énergie  $\epsilon_i$  d'une orbitale est d'autant plus faible que l'atome est électronégatif.** En effet, plus les électrons sont proches du noyau (par définition de l'électronégativité), moins ils ressentent l'écrantage des autres électrons, donc plus  $Z^*$  est grand et donc plus  $\epsilon_i$  est faible.

## Ce qu'il faut retenir - Les atomes polyélectroniques

- **L'approximation orbitalaire** permet le traitement du cas de l'atome polyélectronique, en découplant l'hamiltonien du système polyélectronique en une somme d'hamiltoniens monoélectroniques.

- La configuration des atomes polyélectroniques est régie par un ensemble de règles :

### Le principe de stabilité maximale :

*Les électrons d'un atome polyélectronique occuperont les différents états d'énergie possibles de la configuration de sorte que l'énergie totale de l'édifice soit minimale dans son état fondamental.*

### Le principe d'exclusion de Pauli :

*2 électrons d'une même configuration ne peuvent se trouver dans un état énergétique caractérisé par les 4 mêmes nombres quantiques.*

### La règle de Klechkowsky :

*L'ordre de remplissage des niveaux d'énergie est caractérisé par la somme  $(n+l)$  croissante. Si on a plusieurs possibilités, la priorité est donnée aux  $n$  croissants (Fig. 11).*

### Règle de Hund ou du spin maximum :

*Chaque sous-niveau énergétique est peuplé du maximum d'électrons de même spin.*

- Le **modèle de Slater** permet d'estimer l'énergie des électrons au sein des orbitales atomiques  $\epsilon_{n,l}$ , et donc l'énergie de l'atome E :

$\epsilon_{n,l} = -13,6 \cdot \frac{(Z_{n,l}^*)^2}{(n^*)^2}$  avec la charge effective  $Z^* = Z - \sigma_i$  où  $\sigma_i$  est la constante d'écran.

Le rayon atomique est assimilé à la valeur du rayon  $\rho$  de l'orbitale peuplée électroniquement et qui est la plus diffuse (soit pour laquelle  $n^*$  est maximal) :

$\rho = \frac{(n^*)^2}{Z^*} \cdot a_0$  avec  $a_0$  le rayon de Bohr, valant 52,9 pm.

## II.3 Termes et états spectroscopiques

### II.3.1 Nécessité d'introduire les termes et états spectroscopiques

S'arrêter à ce niveau de description dans l'hamiltonien des atomes polyélectroniques (càd se restreindre à l'approximation monoélectronique pour obtenir la structure énergétique du système) est suffisant pour modéliser nombre de leurs propriétés physico-chimiques et notamment leur réactivité. Néanmoins, dans certains cas et notamment celui de la spectroscopie, cela ne suffira pas : il faudra alors ré-intégrer le détail du terme énergétique d'interaction entre deux électrons, soit la **corrélacion électronique** ( $\widehat{H}_{corr}$  dans la Fig.16). Cela donnera une première levée de dégénérescence des niveaux précédemment décrits, en des **termes spectroscopiques** distincts.

En outre, il faudra ensuite également tenir compte pour un même électron de l'interaction entre son moment cinétique de spin  $\hat{s}_i$  et son moment cinétique orbitaire  $\hat{l}_i$ , soit du **couplage spin-orbite** ( $\widehat{H}_{SO}$  dans la Fig.16). Il faudra alors s'intéresser au moment angulaire  $\hat{j}_i$  de chaque électron  $i$  :  $\hat{j}_i = \hat{l}_i + \hat{s}_i$ .

On aura alors une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques précédemment décrits et ainsi accès à la **structure fine** des niveaux d'énergie électronique. On parlera alors d'**états spectroscopiques (ou électroniques)** (Fig.16).

Dans un second temps, que nous ne décrivons cependant pas ici, nous pouvons aller encore plus loin et intégrer des corrections supplémentaires  $\widehat{H}_\mu$  à l'hamiltonien, qui à nouveau entraîneront une nouvelle levée de dégénérescence des niveaux électroniques pour obtenir des micro-états électroniques, constituant la **structure hyperfine** de l'atome (Fig.16). Ces nouvelles corrections peuvent résulter de l'interaction électron/noyau, de l'effet Zeeman ou de l'effet Stark (levée de dégénérescence des niveaux électroniques sous l'effet respectivement d'un champ magnétique ou d'un champ électrique).

Tout ceci revient donc à exprimer un nouvel hamiltonien  $\widehat{H}_{corrigé}$  à partir de l'hamiltonien  $\widehat{H}$  précédemment exprimé auquel on aura ajouté diverses corrections :

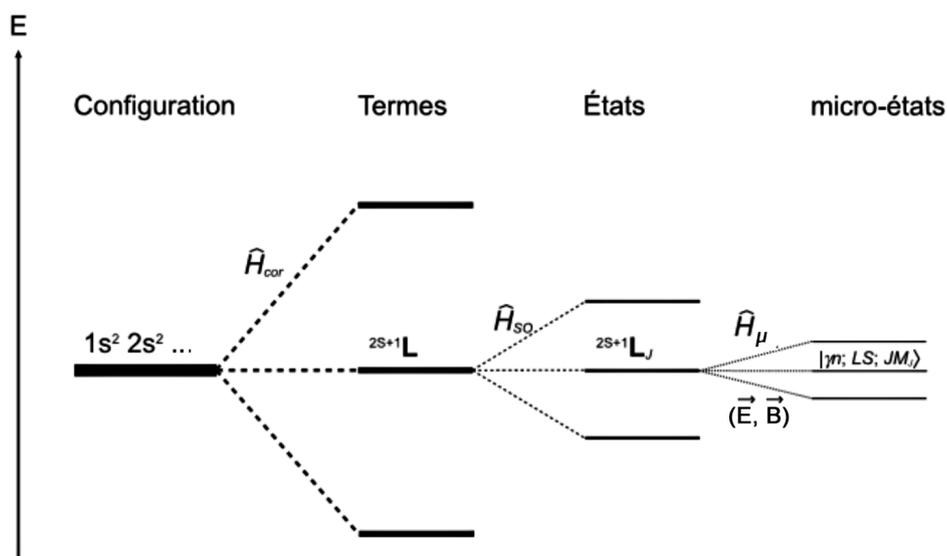
$$\widehat{H}_{corrigé} = \underbrace{\widehat{H}}_{\text{configuration électronique}} + \underbrace{\widehat{H}_{corr}}_{\text{termes spectroscopiques}} + \underbrace{\widehat{H}_{SO}}_{\text{états spectroscopiques}} + \underbrace{\widehat{H}_\mu}_{\text{micro-états spectroscopiques}}$$

La figure 16 résume ces différentes levées de dégénérescence. On notera que  $\widehat{H} \gg \widehat{H}_{corr}, \widehat{H}_{SO}, \widehat{H}_\mu$ .

On peut deviner l'utilité d'utiliser les termes spectroscopiques à travers l'exemple suivant : prenons la configuration du premier état excité de l'hélium,  $1s^1 2s^1$ . A première vue, on pourrait penser que cet état d'énergie n'adopte qu'une unique valeur d'énergie, qui sera supérieure à celle de son état fondamental ( $1s^2$ ). Néanmoins, si on s'intéresse à disposer les électrons en faisant varier leur spin dans les orbitales  $1s$  et  $2s$ , plusieurs cas s'offrent à nous (Fig.17) et résultent en deux états énergétiques distincts.

En effet, on a trois grandes contributions à prendre en compte pour évaluer l'énergie de chacun de ces états :

- l'énergie des orbitales occupées (sur ce point, les 4 états représentés sont équivalents, et souvent on se contente de cette contribution).
- la répulsion interélectronique (égale également ici dans les 4 cas, mais qui serait

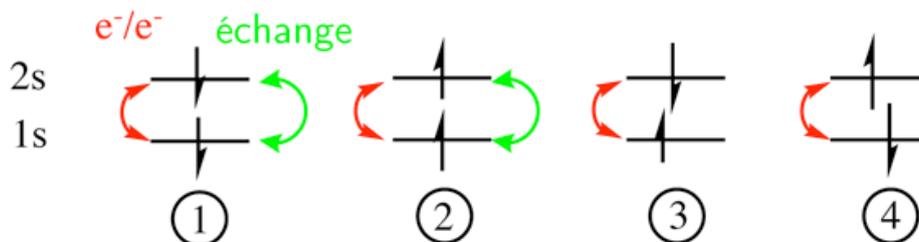


**Figure 16** – Levée de dégénérescence des niveaux électroniques à la prise en compte de la corrélation électronique au sein du système, du couplage spin-orbite (termes spectroscopiques), et de l'effet Zeeman (micro-état) par exemple.

supérieure si les électrons occupaient la même orbitale.)

- l'interaction d'échange, qui est une stabilisation énergétique intervenant uniquement entre électrons de même spin<sup>(g)</sup>. Cette interaction est présente dans les configurations 1 et 2 de la figure 17 qui seront donc stabilisées vis-à-vis des deux autres. Une même configuration électronique peut donc "cacher" plusieurs niveaux énergétiques, appelés termes spectroscopiques.

On comprend donc la nécessité de s'intéresser au nombre quantique de spin  $s_i$  et au moment cinétique  $l_i$  des électrons pour différencier énergétiquement les différents états. Ainsi, pour l'atome d'hélium, on aura trois états énergétiques : l'un correspondant au niveau fondamental (configuration  $1s^2$ ), l'un à un état triplet excité (configuration  $1s^1 2s^1$ , trois états à savoir les n°1, 2 et une combinaison linéaire (positive) des n°3 et 4 de la Fig.17) et le dernier à un état dit singulet excité (configuration  $1s^1 2s^1$ , un seul état, à savoir une combinaison linéaire (négative) des n°3 et 4).



**Figure 17** – Vers les termes spectroscopiques de l'atome d'hélium.

(g). C'est cette interaction qui justifie d'ailleurs la règle de Hund précédemment énoncée.

## ○A propos du couplage spin-orbite

Une analogie intéressante peut se trouver en astronomie. En effet, le couplage spin-orbite a pour base la conservation du moment cinétique, qui est vérifiée tant à l'échelle microscopique (spectroscopie) qu'à l'échelle macroscopique (astronomie). Si la Lune nous montre toujours sa même face, c'est parce que sa révolution (son "spin") et sa rotation (son "orbite") sont synchrones. Le phénomène de couplage est assuré par les effets de marées issus de la Terre sur la croûte lunaire, via des effets de transferts d'énergie potentielle gravitationnelle de la croûte lunaire dans le champ terrestre.

Voyons désormais comment déterminer les termes spectroscopiques d'une configuration électronique.

### II.3.2 Notation

#### Termes spectroscopiques et états spectroscopiques

##### • TERMES SPECTROSCOPIQUES

Les états issus d'une même configuration électronique qui partagent le même moment cinétique orbitaire total  $\vec{L}$  - somme des moment cinétique orbitaire  $l_i$  de chaque électron  $i$  :  $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$  - et le même moment cinétique de spin  $\vec{S}$  - somme des moments cinétique de spin de chaque électron  $i$  :  $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$  - sont dégénérés.

Ils forment un **terme spectroscopique**, noté  $^{2S+1}L$ , dégénéré  $(2S+1)(2L+1)$  fois.

★  $2S+1$  représente la **multiplicité de spin** de l'état spectroscopique.

★ Le moment cinétique orbitaire total adopte la notation suivante :

L	0	1	2	3	4	5	...
Notation	S	P	D	F	G	H	...

##### • ÉTATS SPECTROSCOPIQUES

Dès lors que l'on prendra en compte le couplage spin/orbite, on obtiendra une seconde levée de dégénérescence qui aboutira sur des **états spectroscopiques**. Pour décrire ces états, on prendra alors en compte le moment angulaire total du système  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ .

Un état spectroscopique se notera  $^{2S+1}L_J$  et sera dégénéré  $(2J+1)$  fois (nombre de micro-états associé à l'état spectroscopique).

Les moments cinétiques (norme et projection sur Oz de  $\vec{L}, \vec{S}, \vec{J}, \vec{l}_i, \vec{s}_i, \vec{j}_i$ ) d'un système quantique dans une symétrie sphérique sont donc quantifiés. On s'intéressera donc à la conservation de  $\vec{L}, \vec{S}$  et  $\vec{J}$  car c'est leur conservation qui sous-tend à la spectroscopie et aux règles de sélection.

On distinguera deux cas :

1.  $\widehat{H}_{corr} \gg \widehat{H}_{SO}$  : **couplage LS ou de Russell-Saunders**, plutôt rencontré pour des éléments légers ( $Z < 40$ ). On traite donc d'abord la répulsion interélectronique, en caractérisant le nuage électronique dans son ensemble par ses valeurs de L et de S, que l'on couple ensuite dans un second temps.

2.  $\widehat{H}_{corr} \ll \widehat{H}_{SO}$  : **couplage jj**, le couplage spin-orbite l'emporte devant la répulsion électronique et cela est plutôt rencontré pour les éléments lourds ( $Z > 40$ <sup>(h)</sup>). Le couplage doit donc être pris en compte au niveau électronique individuel, et ensuite seulement doit s'opérer la prise en compte des répulsions interélectroniques.

### II.3.3 Couplage LS ou de Russell-Saunders ( $Z < 40$ )

#### Cas avec des électrons non-équivalents



#### Méthode :

Dans le cas d'un couplage LS avec électrons non-équivalents, les états spectroscopiques d'une configuration électronique peuvent se déterminer de la manière suivante :

1. Recenser les valeurs des moments cinétiques orbitales  $l_i$  et de spin  $s_i$  des électrons de la configuration.

2. Prendre en compte la corrélation électronique d'abord, en recensant les valeurs des moments cinétiques orbitaire total L et de spin S en sommant les différents moments individuels sous la forme de série de Clebsch-Gordan :

$$|s_i - s_j| \leq S \leq |s_i + s_j| \text{ et } |l_i - l_j| \leq L \leq |l_i + l_j|$$

Écrire les termes spectroscopiques  $^{2S+1}L$  en découlant.

3. Prendre en compte le couplage spin-orbite, toujours en écrivant une série de Clebsch-Gordan pour le moment angulaire total J :

$$|L - S| \leq J \leq |L + S| \text{ et écrire les états spectroscopiques } ^{2S+1}L_J \text{ correspondants.}$$

*Exemple :* Prenons l'exemple de la configuration  $ns^1np^1$ .

1. Pour le premier électron dans la couche s, on a  $l_1=0$  et  $s_1=1/2$ . Pour le second électron dans la couche p, on a  $l_2=1$  et  $s_2=1/2$ .

2. On a donc  $0 \leq S \leq 1$ , soit  $S=0, 1$ . En outre  $1 \leq L \leq 1$ , soit  $L=1$ .

Les deux termes spectroscopiques à considérer sont donc :  $^1P$  et  $^3P$ .

3. Pour le terme  $^1P$ , on a  $S=0$  et  $L=1$ , donc  $1 \leq J \leq 1$ , donc  $J=1$  et l'état spectroscopique  $^1P_1$ .

Pour le terme  $^3P$ , on a  $S=1$  et  $L=1$ , donc  $0 \leq J \leq 2$  soit  $J=0, 1, 2$ . On aura donc 3 états spectroscopiques à considérer :  $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$ .



#### Symétrie électrons-trous

Soit une couche électronique N contenant i électrons sur k électrons au maximum. Les termes spectroscopiques associés à la configuration  $N^i$  seront les mêmes que ceux de la configuration  $N^{k-i}$ . Par exemple, les termes spectroscopiques d'une configuration  $p^5$  seront les mêmes que ceux de la configuration  $p^1$ . Cette astuce de travailler avec les trous plutôt que les électrons peut vous simplifier grandement la recherche des termes spectroscopiques.

(h). En effet on peut montrer que  $\widehat{H}_{SO} \propto Z^4 \vec{L} \cdot \vec{S}$ .

## Cas avec des électrons équivalents

**Méthode :**

Dans le cas d'un couplage LS avec électrons équivalents, les états spectroscopiques d'une configuration électronique peuvent se déterminer de la manière suivante, avec la méthode dite des **tables de Slater** :

1. Calculer le nombre d'états possibles.
2. Lister tous les cas en utilisant le principe des cases quantiques et en appliquant le principe d'exclusion de Pauli. Calculer les moments cinétiques totaux orbitaire et de spin pour chaque cas, que l'on notera  $M_L = \sum l_i$  et  $M_S = \sum s_i$ . Vérifier qu'aucun cas d'appariement électronique n'ait été oublié.
3. Faire un tableau à double entrée ( $M_L$  vs  $M_S$ ) où l'on note combien de fois apparaît un couple donné de valeurs ( $M_L, M_S$ ).
4. Enlever successivement des rectangles "de 1" (càd de couple ( $M_L, M_S$ )), dont la largeur  $M_L$  et la longueur  $M_S$  sont à chaque fois maximales et vont ensuite en décroissant. A chaque rectangle correspond un terme spectroscopique que l'on notera  $^{2S+1}L$ .
5. Prendre enfin en compte le couplage spin-orbite, toujours en écrivant une série de Clebsch-Gordan pour le moment angulaire total J :  $|L - S| \leq J \leq |L + S|$  et écrire les états spectroscopiques  $^{2S+1}L_J$  correspondants.

*Exemple :* Prenons l'exemple de la configuration  $np^2$ .

1. On a  $C_6^2 = 15$  états possibles.
2. On liste tous les états possibles à l'aide de cases quantiques, et l'on vérifie que l'on n'en a pas oublié :

$m_l = -1$	$m_l = 0$	$m_l = +1$	$M_L$	$M_S$
↑↓			-2	0
↑	↑		-1	+1
↑		↑	0	+1
↑	↓		-1	0
↑		↓	0	0
↓	↑		-1	0
↓		↑	0	0
↓	↓		-1	-1
↓		↓	0	-1
	↓↑		0	0
	↑	↑	+1	+1
	↑	↓	+1	0
	↓	↑	+1	0
	↓	↓	+1	-1
		↓↑	+2	0

3. On recense tous les couples ( $M_L, M_S$ ) ainsi trouvé.

$M_L$	-2	-1	0	1	2
$M_S$					
1		1	1	1	
0	1	2	3	2	1
-1		1	1	1	

4. En partant des "plus gros rectangles", on détermine et élimine successivement les différents termes spectroscopiques.

$M_L$	-2	-1	0	1	2
$M_S$					
1		1	1	1	
0	1	2	3	2	1
-1		1	1	1	

$M_L$	-2	-1	0	1	2
$M_S$					
1		1	1	1	
0		1	2	1	
-1		1	1	1	

$M_L$	-2	-1	0	1	2
$M_S$					
1					
0			1		
-1					

↓

$-2 \leq M_L \leq 2$  donc  $L=2$   
 $0 \leq M_S \leq 0$  donc  $S=0$

↓

Terme spectroscopique  $^1D$

↓

$-1 \leq M_L \leq 1$  donc  $L=1$   
 $-1 \leq M_S \leq 1$  donc  $S=1$

↓

Terme spectroscopique  $^3P$

↓

$0 \leq M_L \leq 0$  donc  $L=0$   
 $0 \leq M_S \leq 0$  donc  $S=0$

↓

Terme spectroscopique  $^1S$

5. On prend en compte le couplage spin-orbite en calculant  $J$  pour chaque terme spectroscopique et on écrit les états spectroscopiques résultants :

- Pour le terme  $^1D$ ,  $2 \leq J \leq 2$  donc  $J=2$  et on aura l'état  $^1D_2$ .
- Pour le terme  $^3P$ ,  $0 \leq J \leq 2$  donc  $J=0, 1, 2$  et on aura les états  $^3P_0, ^3P_1$  et  $^3P_2$ .
- Pour le terme  $^1S$ ,  $0 \leq J \leq 0$  et donc  $J=0$ , d'où l'état  $^1S_0$ .

### Classement énergétique

#### Règle de Hund généralisées :

Au sein d'une même configuration, on peut classer énergétiquement les termes spectroscopiques de la manière suivante :

1. L'énergie d'un terme décroît avec la multiplicité de spin  $2S+1$  : le terme avec la plus grande multiplicité de spin sera donc le plus stable.
2. Pour une même multiplicité de spin, l'énergie d'un terme décroît avec la multiplicité d'espace  $2L+1$ . Le terme ayant la plus grande valeur  $2L+1$  sera le plus bas en énergie.
3. Uniquement pour le terme spectroscopique fondamental  $^{2S+1}L_{\text{fondamental}}$  ainsi déterminé, il est possible de classer les états spectroscopiques  $^{2S+1}L_J^{\text{fondamental}}$  résultant du couplage spin-orbite appliqué à ce terme.
  - (i). Si la sous-couche est moins que moitié remplie, l'énergie croît avec la valeur de  $J$ .
  - (ii). Si la sous-couche est plus que moitié remplie, l'énergie décroît avec  $J^a$ .

<sup>a</sup>. Cette dernière règle vient en fait de l'expression de la correction énergétique due au couplage spin-orbite, s'exprimant :

$$\Delta E_J = \frac{A}{2} \hbar^2 (J(J+1) - L(L+1) - S(S+1))$$

où  $A$  est un facteur positif si la couche est moins que moitié remplie, négatif sinon. On donnera également l'expression de la correction de l'hamiltonien vis-à-vis du couplage spin-orbite :  $\widehat{H}_{SO} = \frac{A}{2} (\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$

En appliquant ces règles, on classera en énergie les états spectroscopiques de la configuration précédemment étudiée  $np^2$  :

$$^3P_0 \text{ (fondamental)} < ^3P_1 < ^3P_2 < ^1D_2 < ^1S_0$$

## 💡 Règles de Laporte

Vous verrez plus tard en cours de spectroscopie que l'on utilisera les termes spectroscopiques pour notamment prédire la nature et la probabilité qu'une transition électronique puisse se faire entre deux états énergétiques. On aboutira aux règles de Laporte qui sont des règles de sélection prédisant dans quels cas une transition est autorisée (c'est le cas si la variation de spin est telle que  $\Delta S = 0$  et celle de moment cinétique  $\Delta L = 0, \pm 1$ ).

### II.3.4 Couplage jj ( $Z > 40$ )

Le couplage de Russel-Saunders ne peut plus être appliqué dès lors que le couplage spin-orbite devient fort et prépondérant devant la corrélation électronique, ce qui est le cas pour les atomes lourds ( $Z > 40$ ). Dans ce cas, les moments individuels de spin et orbitaux des électrons sont couplés pour donner des valeurs de  $j$  individuelles : tous ces moments sont ensuite à leur tour combinés pour donner un  $J$  total.

#### 📖 Méthode :

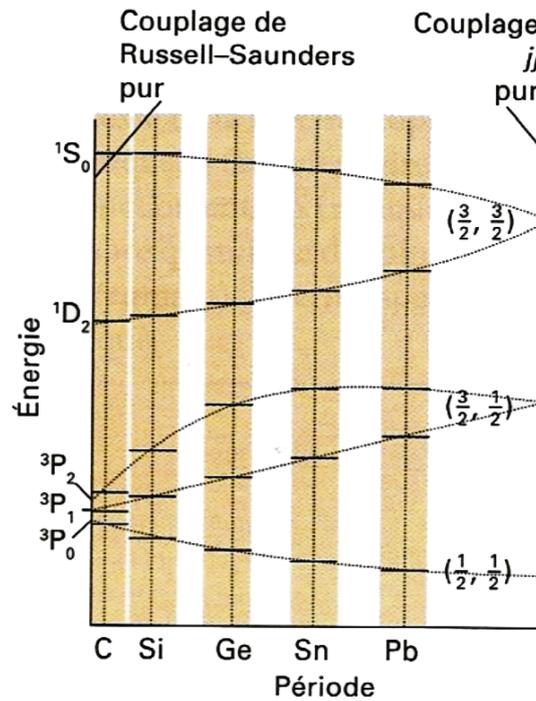
Dans le cas d'un couplage jj, les états spectroscopiques d'une configuration électroniques peuvent se déterminer de la manière suivante :

1. Prendre en compte le couplage spin-orbite en sommant, pour chaque électron (nommés par exemple 1 et 2), les moments cinétiques de spin  $s_i$  et orbitaux  $l_i$  pour former les moments angulaires totaux  $j_i = l_i + s_i$ . Dans ce schéma de couplage, les termes spectroscopiques sont notés sous la forme  $(j_1, j_2)$ .
2. Sommer les moments angulaires totaux sous la forme de séries de Clebsch-Gordan ( $|j_1 - j_2| \leq J \leq |j_1 + j_2|$ ). Les états spectroscopiques sont notés sous la forme  $(j_1, j_2)_J$ .

*Exemple :* Reprenons la configuration  $np^2$ .

1. Pour chacun des deux électrons dans la configuration, le moment cinétique vaut soit  $j = \frac{1}{2}$ , soit  $j = \frac{3}{2}$ . On aura donc les termes spectroscopiques suivants :  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ ,  $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$  (qui est équivalent au précédent par échange),  $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ .
2. Pour le terme  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , on aura  $J=1, 0$  et donc les états  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})_0$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})_1$ .  
Pour le terme  $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2})$ , on aura  $J=2, 1$  et donc les états  $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2})_1$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{3}{2})_2$ .  
Pour le terme  $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})$ , on aura  $J=2, 1$  et donc les états  $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})_1$  et  $(\frac{3}{2}, \frac{1}{2})_2$ .  
Pour le terme  $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})$ , on aura  $J=3, 2, 1, 0$  et donc les états  $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})_0$ ,  $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})_1$ ,  $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})_2$  et  $(\frac{3}{2}, \frac{3}{2})_3$ .

Les symboles des termes spectroscopiques issus du couplage de Russell-Saunders sont parfois employés également dans le cadre du couplage jj, dans le sens où l'on peut établir une correspondance entre ces différents schémas de couplage à travers un **diagramme de corrélation** (Fig. 18).



**Figure 18** – Diagramme de corrélation pour les états spectroscopiques d'un système à deux électrons ( $np^2$ ). Plus l'atome est lourd, plus il se rapproche du cas du couplage jj pur.

### III Exercices

#### Exercice 1 : Couplage de moment cinétique (2008 C)

*Correction donnée ultérieurement en annexe à ce cours.*

NOTIONS TRAITÉES : MOMENTS CINÉTIQUES ORBITAIRES, DE SPIN ET MOMENT ANGULAIRE TOTAL - TERMES SPECTROSCOPIQUES.

On considère l'atome d'hydrogène. Dans cette partie, on néglige l'énergie cinétique des noyaux devant celle des électrons.

1. Écrire le hamiltonien  $\widehat{H}^0$  relatif à l'atome d'hydrogène.

On rappelle que les fonctions d'onde associées aux énergies  $E_n$  relatives à ce système se mettent sous la forme :

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \phi)$$

On peut montrer que le terme spectroscopique de l'hydrogène dans son état fondamental est alors  $^2S$ , celui du premier état excité est aussi  $^2S$  alors que celui du deuxième état excité est  $^2P$ .

On observe expérimentalement que la transition vers le second état électronique excité est en fait constituée de deux raies proches en énergie. Pour rendre compte de ce fait, on rajoute au hamiltonien introduit précédemment le terme de couplage spin-orbite suivant, dans lequel A est une constante :

$$\widehat{H}' = A \cdot \vec{L} \cdot \vec{S}$$

où l'opérateur carré du moment cinétique orbital  $\vec{L}^2$  a pour nombre quantique associé  $L$ , et l'opérateur carré du moment de spin total  $\vec{S}^2$  a pour nombre quantique

associé  $S$ . On notera  $\hat{J}^2$  l'opérateur associé au carré du moment cinétique total :  
 $\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2$

2. On admet que  $\hat{L}$  et  $\hat{S}$  commutent. Exprimer  $\hat{J}^2$  en fonction de  $\hat{L}^2$  et  $\hat{S}^2$ .  
 En déduire l'expression de  $\hat{H}'$  en fonction de  $A$ ,  $\hat{J}^2$ ,  $\hat{L}^2$  et  $\hat{S}^2$ , puis les valeurs propres de l'opérateur  $\hat{H}'$  en fonction de  $J$ ,  $L$ ,  $S$ ,  $\hbar$  et  $A$ .

3. Les nombres quantiques  $L$  et  $S$  étant fixés, quelles sont les valeurs possibles pour le nombre quantique  $J$ ?

4. Montrer que l'opérateur  $\hat{H}'$  n'implique aucune levée de dégénérescence sur les niveaux spectroscopiques issus de la configuration fondamentale et de la première configuration électronique excitée de l'atome d'hydrogène.

5. Montrer que le terme spectroscopique issu de la seconde configuration excitée de l'atome d'hydrogène se scinde en deux niveaux. Quelle est la dégénérescence de chacun d'eux?

6. Indiquer comment la connaissance de la position des deux raies mentionnées précédemment permet d'avoir accès à la constante  $A$ .

7. On parle souvent du "doublet" du sodium. Expliquer cette expression au vu de ce qui précède. On rappelle que le numéro atomique de l'atome de sodium est 11.

## Exercice 2 (facultatif) : Fonction d'onde et probabilité

*Correction donnée ultérieurement en annexe à ce cours.*

NOTIONS TRAITÉES : MANIPULATIONS MATHÉMATIQUES : NORMALISATION D'UNE FONCTION D'ONDE, DENSITÉ DE PROBABILITÉ DE PRÉSENCE.

Au temps  $t = 0$ , une particule est représentée par la fonction d'onde :

$$\Psi(x,0) = \begin{cases} A \frac{x}{a} & \text{si } 0 \leq x \leq a \\ A \frac{b-x}{b-a} & \text{si } a \leq x \leq b \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

où  $A$ ,  $a$  et  $b$  sont des constantes.

1. Normaliser  $\Psi$  (exprimer  $A$  en fonction de  $a$  et  $b$ ).
2. Tracer  $\Psi(x,0)$  en fonction de  $x$ .
3. Où est-il le plus probable de trouver la particule à  $t=0$ ?
4. Quelle est la probabilité de trouver la particule à gauche de  $a$ ? Contrôler votre résultat pour les cas limites  $b=a$  et  $b=2a$ .

### Exercice 3 : Détermination de termes spectroscopiques

*Correction donnée ultérieurement en annexe à ce cours.*

NOTIONS TRAITÉES : DÉTERMINATIONS DE TERMES ET D'ÉTATS SPECTROSCOPIQUES.

La configuration électronique de l'atome d'aluminium Al à l'état fondamental est  $3s^23p^1$ .

1. Décrire les étapes de raisonnement qui permettent d'obtenir cette configuration électronique à partir de l'écriture du hamiltonien de l'atome.
2. Décrire les étapes supplémentaires nécessaires qui permettent de rendre compte du spectre atomique de l'aluminium.
3. Trouver les états spectroscopiques de l'état fondamental, ainsi que ceux de l'état excité  $3s^13p^2$ .
4. Déterminer les états spectroscopiques associés à la configuration  $5p^15d^1$  (cas par exemple de l'étain excité).

### Exercice 4 (facultatif) : Spectroscopie de l'atome de strontium

*Correction donnée ultérieurement en annexe à ce cours.*

NOTIONS TRAITÉES : DÉTERMINATIONS DE TERMES ET D'ÉTATS SPECTROSCOPIQUES SELON LES DIFFÉRENTS SCHÉMAS DE COUPLAGE LS ET JJ - CORRÉLATION ENTRE ÉTATS SPECTROSCOPIQUES.

On va s'intéresser à l'atome de strontium Sr ( $Z=38$ ), utilisé en pyrotechnie pour fournir une couleur rouge aux feux d'artifice.

1. Donner sa configuration électronique à l'état fondamental et au premier état excité. Nommer les règles utilisées pour les établir.
2. Trouver les états spectroscopiques associés à ces deux configurations électroniques en utilisant un couplage de Russell-Saunders (ou LS-coupling). Les classer.
3. Trouver les états spectroscopiques associés à ces deux configurations électroniques en utilisant un couplage jj.
4. Corréler ces états spectroscopiques sur un même schéma, sachant que les états de même moment cinétique total corréleront et qu'il n'y a pas de croisement d'états.

## Exercice 5 (facultatif) : Spectroscopie rotationnelle

*Correction donnée ultérieurement en annexe à ce cours.*

NOTIONS TRAITÉES : MANIPULATION MATHÉMATIQUE : HAMILTONIEN D'UN SYSTÈME.

**Données utiles pour cet exercice** : Expression du laplacien en coordonnées sphériques :

$$\nabla^2 f = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 r \cdot f}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right)$$

Opérateur module au carré du moment cinétique  $\hat{L}^2$  en coordonnées sphériques :

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

Constante de rotation B :  $B = \frac{\hbar^2}{2I}$

Masse du proton  $m_p$ , constante de Planck  $h$  et célérité de la lumière dans le vide  $c$  :

$$m_p = 1,672 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad c = 2,998 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$$

Nous allons nous intéresser ici à l'énergie associée à la rotation d'une molécule diatomique de masse réduite  $\mu$  autour de son centre de gravité O. On suppose que les distances entre noyaux sont fixes et égales à leur valeur d'équilibre  $r_0$  (rotateur rigide). On se place dans le référentiel barycentrique de la molécule ; d'après la mécanique classique, on sait que ce problème revient à étudier le mouvement libre d'une particule de masse  $\mu$  sur un cercle de rayon  $r_0$  centré en O.

1. Après avoir exprimé l'énergie potentielle du système moléculaire d'étude, exprimer le hamiltonien  $\hat{H}$  en fonction de  $r_0$ ,  $\mu$  et des angles  $\theta$  et  $\phi$  des coordonnées sphériques.

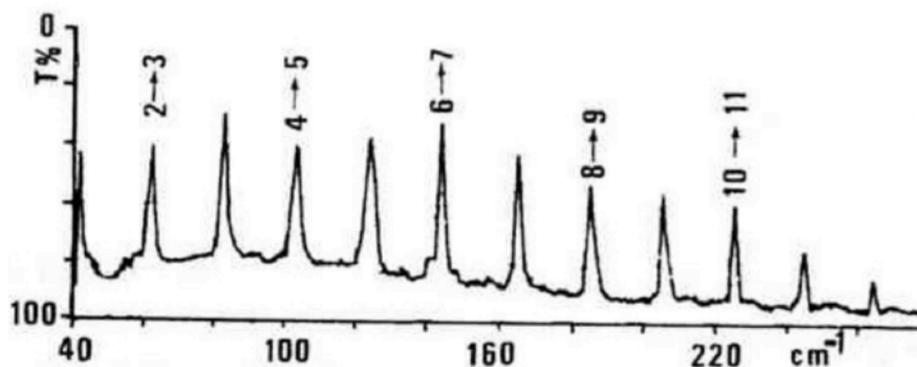
2. Le réexprimer en introduisant le moment d'inertie  $I = \mu r_0^2$  et l'opérateur module au carré du moment cinétique  $\hat{L}^2$ .

3. Vérifier si les opérateurs  $\hat{H}$  et  $\hat{L}^2$  commutent. Conclure.

On admettra que l'énergie du rotateur rigide est quantifiée par le nombre quantique  $J$  avec pour expression  $B \cdot J(J+1)$ .

4. Évaluer la différence énergétique entre deux niveaux rotationnels successifs, puis le nombre d'onde correspondant à la transition rotationnelle correspondante. Évaluer enfin l'écart entre deux raies successives. Commenter.

Les transitions entre niveaux rotationnels de molécules telles que HCl peuvent être mesurées expérimentalement. Le spectre de rotation pure (i.e., sans transitions vibrationnelles) de la molécule HCl en phase gazeuse est donné ci-dessous. On notera que la différence en nombre d'onde entre deux pics successifs est constante et égale à  $20,7 \text{ cm}^{-1}$ .



5. D'après le spectre expérimental, quelle est la règle de sélection pour les transitions purement rotationnelles, c'est-à-dire entre quels niveaux rotationnels des transitions peuvent-elles avoir lieu ?

6. On suppose que la masse de l'atome d'hydrogène est égale à la masse du proton  $m_p$  et la masse de l'atome de chlore égale à  $^{35}m_p$ . Montrer que la distance d'équilibre  $r_0$  entre H et Cl peut être déduite du spectre de rotation pure de HCl. Donner sa valeur numérique.

N'hésitez pas à me contacter pour toute question sur cette seconde partie, je reste à votre disposition.

Lilian Guillemeney  
[lilian.guillemeney@ens-lyon.fr](mailto:lilian.guillemeney@ens-lyon.fr)  
[lilian.guillemeney@gmail.com](mailto:lilian.guillemeney@gmail.com)

**Bases de chimie théorique**  
*Cours dispensé à l'ENS de Lyon*  
*M2 Féadep - préparation à l'agrégation de Chimie*  
*Septembre 2021*