

Bases de chimie théorique

Partie 2 : Atomistique

Table des matières

Introduction	2
I Éléments de mécanique quantique	3
I.1 Brève histoire de la mécanique quantique	3
I.2 Notions clés et formalisme mathématique	5
I.2.1 Fonction d'onde	6
I.2.2 Opérateurs et observables	7
I.2.3 L'équation de Schrödinger	9
I.2.4 Particule matérielle libre	10
I.3 Quelques cas d'école	12
I.3.1 Particule piégée dans un puits de potentiel	12
I.3.2 Effet tunnel	15
I.3.3 Spectroscopie vibrationnelle	17
I.3.4 Spectroscopie rotationnelle	17
II Atomistique	18
II.1 L'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes	19
II.1.1 Résolution de l'équation de Schrödinger	19
II.1.2 Les nombres quantiques	21
II.1.3 Densité radiale	22
II.1.4 Distribution angulaire	23
II.2 Atomes polyélectroniques	25
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	25
II.2.2 Approximation orbitalaire ou monoélectronique	25
II.2.3 Configuration électronique	26
II.2.4 Modèle de Slater	28
II.2.5 Mise en lien avec le tableau périodique	30
II.3 Termes et états spectroscopiques	34
II.3.1 Nécessité d'introduire les termes et états spectroscopiques	34
II.3.2 Notation	36
II.3.3 Couplage LS ou de Russell-Saunders ($Z < 40$)	37
II.3.4 Couplage jj ($Z > 40$)	40
II.3.5 Termes spectroscopiques moléculaires	41
III Exercices	42

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^{ème} siècle (mécanique classique, thermodynamique, électromagnétisme). En voici les principales étapes historiques :

♣ Loi des quanta - Rayonnement du corps noir

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

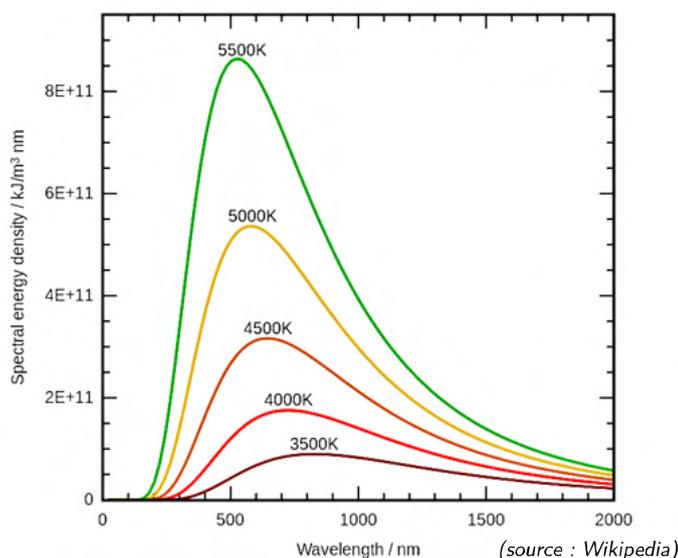


Figure 1 – Evolution de la densité spectrale d'énergie émise par un corps noir en fonction de la longueur d'onde pour plusieurs températures.

❖ Quantification de l'énergie - Effet photoélectrique

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^(a). On parle alors de photons, d'énergie $E=h\nu$ et d'impulsion $p=\frac{h}{\lambda}$. 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 ν et W_0 le travail de sorti.

❖ Quantification du moment cinétique orbital-Modèle de l'atome de Bohr

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 ϵ_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 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 ($n_1 > n_2$) :

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

(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*.



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

❖ Relation de De Broglie

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 λ telle que : $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$ (ou vectoriellement $\vec{p} = h \vec{k}$

avec $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{u}$ et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$). 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 λ appropriée pour ne pas se détruire, soit que le périmètre r de l'orbite doit être égal à un nombre entier n de fois λ : $2\pi r = n\lambda$.

❖ Principe de Heisenberg

En 1927, Werner Heisenberg formule le principe d'incertitude.

💡 Principe d'incertitude

À l'échelle atomique, il est impossible de connaître précisément et simultanément la position x d'une particule quantique et la composante de sa quantité de mouvement selon cette même direction p_x (et donc sa vitesse). Les incertitudes intrinsèques à ces dernières sont telles que :

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad \text{ou encore} \quad \Delta k_x \cdot \Delta x \geq \frac{1}{2}.$$

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.

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

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 ψ_1 , soit dans un état quantique ψ_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 Ψ 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 Ψ^* 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 ϕ_1 et ϕ_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"^a 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).

^a. 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	$\hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{p}$	$-\hbar . r \wedge \nabla$
Moment dipolaire	\hat{D}	$\sum_i q_i r_i \times$

Figure 3 – Opérateurs usuels données en représentation *position*

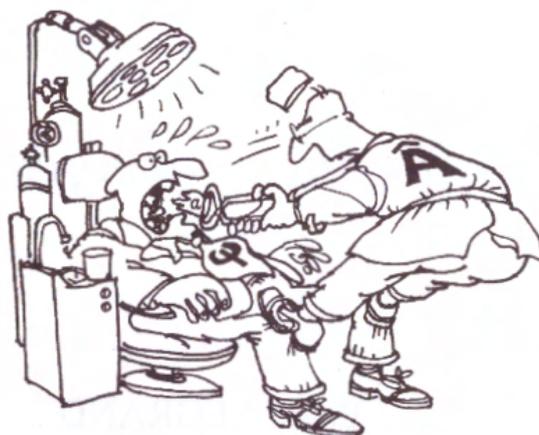
Par exemple, l'énergie mécanique $E_m = \frac{p^2}{2m} + V$ d'un système quantique sera déduite de l'utilisation de l'opérateur "énergie totale du système" sur les fonctions d'onde du système. Cet opérateur est plus connu sous le nom d'**hamiltonien** \hat{H} du système :

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

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 ψ .

Dessin de *PLANTU*

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

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 Ψ 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 α_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** :

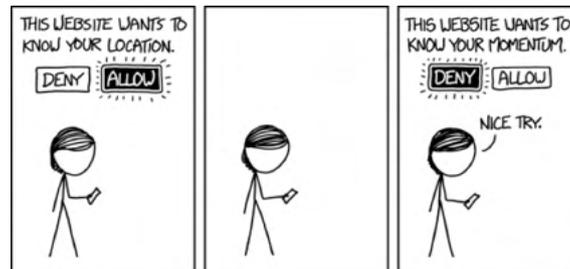
$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}.\hat{B} - \hat{B}.\hat{A}$$

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 :

$$\Delta\hat{r}.\Delta\hat{p} \geq \frac{\hbar}{2}$$



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 :

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

NB : Pour un système unidimensionnel (dépendance uniquement suivant x) et en développant l'expression de l'opérateur hamiltonien, cette équation s'écrit alors :

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

où m est la masse du système étudié, V(x) le potentiel auquel il est soumis.

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.2.4 Particule matérielle libre

On appelle **particule quantique libre** une particule quantique évoluant dans le vide, sans interaction.

Dans le cas d'une évolution unidimensionnelle (suivant x), son évolution est soumise à l'équation de Schrödinger écrite ci-dessus, mais en prenant $V(x)=0$. ^(b)

Dans l'hypothèse d'un état stationnaire, les solutions élémentaires sont de la forme $\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-i\omega t}$ avec $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ où A et B sont deux constantes complexes, k une constante réelle qui satisfait la relation de dispersion $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} > 0$. On reconnaît alors la superposition de deux ondes planes progressives harmoniques progressant en des sens opposés, de vitesse de phase $v_\phi = \frac{\omega}{k}$ (dispersive).

(b). Dans ce cas particulier de la particule quantique libre, l'équation de Schrödinger traduit alors la conservation de l'énergie de la particule.

Paquet d'ondes associé à une particule libre

Tout particule quantique peut donc être décrite par une superposition d'ondes planes progressives harmoniques (soit d'états stationnaires), qui est également solution de l'équation de Schrödinger et qui forme ce qu'on appelle un **paquet d'ondes** quasi-monochromatique de vecteur d'onde moyen $\vec{k} = k\vec{u}_x$ et de pulsation moyenne ω , se déplaçant à la vitesse de groupe \vec{v}_g de norme $v_g = \frac{\hbar k}{m}$. La quantité de mouvement \vec{p} et l'énergie E de la particule quantique sont données par les relations :

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \text{ et } E = \hbar \omega.$$

Si les vecteurs d'onde sont distribués dans un intervalle de largeur Δk d'extension spatiale Δx_0 , le paquet d'onde vérifie l'inégalité de Heisenberg spatiale :

$$\Delta x_0 \cdot \Delta k \geq \frac{1}{2}.$$

Densité de courant de probabilité

On définit le **vecteur densité de courant de probabilité** $\vec{j}(x,t)$ comme un débit de probabilité de présence à l'abscisse x considérée et à travers une surface unité :

$$\vec{j}(x,t) = |\Psi(x,t)|^2 \times \vec{v}_g = |\Psi(x,t)|^2 \times \frac{\hbar \vec{k}}{m}.$$

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	Hydrogénoïde - Décomposition de fonctions sur la base des harmoniques sphériques
L'hydrogénoïde	Spectroscopie atomique	Séparation de variables	Atome polyélectronique - molécules

I.3.1 Particule piégée dans un puits de potentiel

Méthode : Déterminer la fonction d'onde d'une particule

- 1) Établir l'allure du potentiel en fonction de la coordonnée spatiale x , et séparer l'espace entre différentes zones dans lesquelles le potentiel est constant.
- 2) Résoudre l'équation de Schrödinger dans chacune de ces zones.
- 3) Appliquer les conditions aux limites pour déterminer l'expression des fonctions d'onde.
- 4) Interpréter physiquement le résultat obtenu.

❖ Confinement quantique : puits de potentiel 1D de profondeur infinie

On considère une particule piégée dans un puits de potentiel de profondeur infini (Fig.5, cas de l'électron dans une boîte).

- 1) 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 Ψ doit s'annuler pour $x < 0$ et $x > a$.

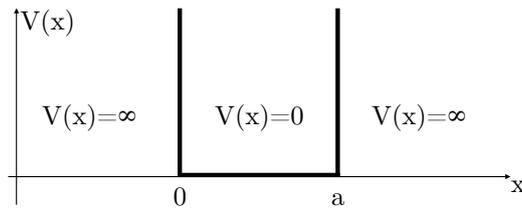


Figure 5 – Puit de potentiel 1D infini

2) Cherchons les solutions stationnaires, c'est-à-dire les solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire $\hat{H}\psi = E\psi$. 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 $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

3) On utilisera les conditions aux limites pour trouver les solutions spécifiques aux données du problème. La fonction ψ étant continue, elle doit s'annuler en $x = 0$ et $x = a$. D'après ces conditions aux limites, on a : $\psi(x = 0) = A = 0$ et $\psi(x = a) = B \sin(ka) = 0$. On en déduit $k = \frac{n\pi}{a}$ avec $n \in \mathbb{N}^{(a)}$. On a immédiatement :

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

4) **Les niveaux d'énergie du puits infini (soit d'une particule quantique confinée) sont donc quantifiés.** L'énergie cinétique minimale d'une particule quantique confinée ($n=1$), c'est-à-dire son **énergie de confinement**, est alors d'autant plus élevée que la particule est piégée dans un domaine d'extension spatiale a réduite^(b).

La fonction d'onde s'écrit $\psi(x) = B \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$. Pour trouver B, on utilisera la condition de normalisation :

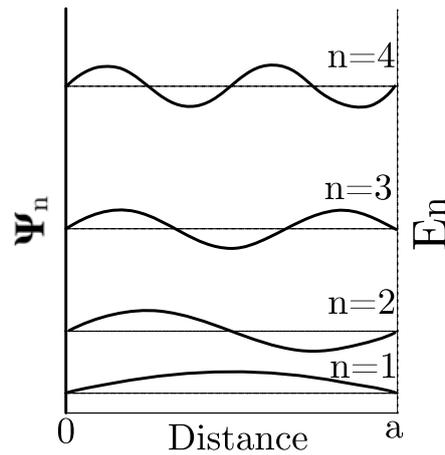
$$\int_0^a \psi^*(x)\psi(x)dx = 1 \Longleftrightarrow |B|^2 \int_0^a \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right)dx = \frac{|B|^2}{2} \int_0^a \left[1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)\right]dx = 1.$$

On en déduit $B = \sqrt{\frac{2}{a}}$ et donc $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$, la fonction d'onde décrite dans notre cas par l'entier naturel n admet ainsi $n-1$ noeuds de vibration^(c).

(a). 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, $n \in \mathbb{N}^*$.

(b). Ce constat pouvait être prédit à l'aide de l'inégalité de Heisenberg spatiale $\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2}$.

(c). L'évolution du système est alors donnée par cette fonction d'onde stationnaire multipliée par le terme d'évolution temporelle $e^{-iE_n t/\hbar}$.



NB : Dans le **cas non stationnaire**, on peut écrire la fonction d'onde d'une particule confinée dans un puits infini comme une **combinaison linéaire de fonctions d'onde stationnaires**. Dans le cas de la combinaison entre deux états stationnaires d'énergie E_1 et E_2 avec $E_2 > E_1$, on peut montrer que **la probabilité de présence dépend bien du temps et oscille périodiquement dans le temps** à la fréquence $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$.

❖ Confinement quantique : puits de potentiel 3D de profondeur infinie

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 :

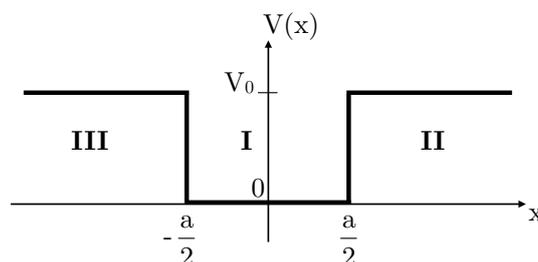
$$\psi_n(x,y,z) = \left(\sqrt{\frac{2}{a}}\right)^3 \cdot \sin\left(\frac{n_x\pi}{a}x\right) \cdot \sin\left(\frac{n_y\pi}{a}y\right) \cdot \sin\left(\frac{n_z\pi}{a}z\right)$$

et

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

❖ Confinement quantique : Puits de potentiel 1D de profondeur finie

1) On considère une particule piégée dans un puits de potentiel tel que ce potentiel est nul pour $0 \leq x \leq a$ (zone I) et vaut $V_0 \neq 0$ pour $x < -\frac{a}{2}$ (zone III) et $x > \frac{a}{2}$ (zone II). La particule a une énergie $E < V_0$.



2) On distingue alors trois zones : la zone I se traite de manière similaire au cas précédent, donc les solutions de l'équation de Schrödinger sont de la forme :

$$\psi(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx} \text{ avec } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}.$$

Dans les régions II et III, il faut repartir de l'équation de Schrödinger en prenant cette fois-ci $V(x)=V_0$. Comme on a $E - V_0 < 0$, les solutions sont de la forme :

$$\psi(x) = A_2 e^{-qx} + B_2 e^{qx} \text{ avec } q = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}.$$

3)4) Dans la zone II, pour que la fonction d'onde ne diverge pas, il faut nécessairement que $B_2 = 0$. Dans la zone III, pour la même raison il faut que $A_2=0$.^(a) On a donc :

$$\psi_{II} = A_2 e^{-qx} \text{ et } \psi_{III} = B_2 e^{qx}.$$

Ondes évanescentes

A l'intérieur du puits, on voit donc que la fonction d'onde décroît exponentiellement et n'est pas nulle (sauf si $V_0 = \infty$).

La densité de probabilité de présence de la particule n'est donc pas nulle et s'étend sur une distance caractéristique $\delta/2$, avec δ la **profondeur de pénétration de la particule quantique** d'énergie $E < V_0$ dans la région interdite par la mécanique classique (*région II par exemple*) :

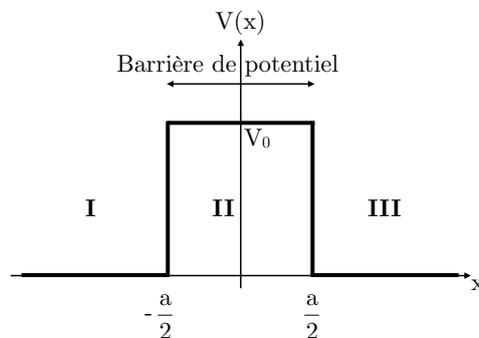
$$\delta = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}.$$

La fonction d'onde dans les régions II et III ne correspond plus à une onde plane progressive mais à une **onde évanescente** élargissant ainsi le puits de profondeur finie V_0 .

I.3.2 Effet tunnel

1) On considère désormais un faisceau de particules quantiques d'énergie E , provenant de $x \rightarrow -\infty$ et se dirigeant vers une **barrière de potentiel** telle que :

$V(x) = V_0 > 0$ pour $-\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}$ (*zone II*) et $V(x)=0$ ailleurs ($x < -\frac{a}{2}$ (*zone I*) ou $x > \frac{a}{2}$ (*zone III*))^(a).



(a). La continuité de $\psi(x)$ et $\frac{d\psi(x)}{dx}$ en $x = -\frac{a}{2}$ et $x = \frac{a}{2}$ permet de retrouver les expressions des coefficients en fonction de k et q .

(a). Ce cas est similaire à celui d'une marche de potentiel d'extension limitée et traité précédemment dans le cadre du puits de potentiel fini.

Si la décroissance de la fonction d'onde dans la barrière de potentiel est suffisamment lente, alors la probabilité de présence peut être non nulle de l'autre côté de la barrière : c'est ce qu'on appelle l'**effet tunnel**.

2)3) En notant à nouveau $q = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$ et $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, les solutions de l'équation de Schrödinger dans les régions I, II et III sont :

- **Région I** : $\psi(x) = A_1 e^{ikx} + B_1 e^{-ikx}$. Cela correspond (à nouveau) à la somme d'une onde plane harmonique progressant dans le sens des x croissants (*onde incidente*) et d'une onde plane harmonique progressant dans le sens inverse (*onde réfléchie*);
- **Région II** : $\psi(x) = A_2 \operatorname{ch}(qx) + B_2 \operatorname{sh}(qx)$. Cela correspond à la superposition de deux *ondes évanescentes*;
- **Région III** : $\psi(x) = A_3 e^{ikx} + B_3 e^{-ikx}$. Cela correspond également à la superposition de deux ondes planes harmoniques progressant en sens opposés, mais avec $B_3 = 0$ car il n'y a aucune source émettrice de particules quantiques en $x \rightarrow +\infty$. Cette onde correspond à l'*onde transmise* à travers la barrière de potentiel.

4) En écrivant les vecteurs densité de courant pour les différentes ondes mises en jeu, nous pouvons définir un **coefficient de transmission** (soit la probabilité de transmission à travers la barrière de potentiel) :

$$T = \frac{\|\vec{j}_{\text{transmis}}\|}{\|\vec{j}_{\text{incident}}\|} = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2} = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)} \operatorname{sh}^2(qa)}$$

Dans le cas où la largeur de la barrière de potentiel est très supérieure à la distance de pénétration δ , ce coefficient peut se réécrire : $T = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp\left(-\frac{2a}{\delta}\right)$.

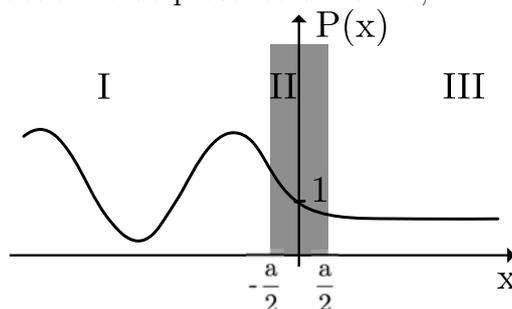
La probabilité de transmission d'une particule quantique à travers une barrière de potentiel de largeur a donnée diminue lorsque sa hauteur V_0 augmente.

Effet tunnel

Une particule quantique a la possibilité de franchir une barrière de potentiel s'opposant à son mouvement par ce qu'on appelle l'**effet tunnel**. Ce phénomène, inexplicable par les lois de la mécanique classique, est lié à l'existence d'**ondes évanescentes** au sein de la barrière de potentiel.

Si l'on trace la densité de probabilité de présence d'une particule quantique $P(x) = |\Psi(x,t)|^2$ suivant x , on observe :

- **Région I** : un phénomène d'interférence entre onde incidente et onde réfléchie;
- **Région II** : une décroissance de la probabilité de présence sur une distance δ ;
- **Région III** : une probabilité de présence uniforme, non nulle et égale à T .



❖ Applications de l'effet tunnel

L'effet tunnel a de nombreuses applications technologiques : diodes à effet tunnel, mémoire flash USB, détecteurs de champ magnétique et **le microscope à effet tunnel**.

💡 A propos - le microscope à effet tunnel

Ce type de microscope permet de sonder un substrat conducteur à l'aide d'une pointe métallique très fine se déplaçant à proximité de la surface. Les électrons de conduction du substrat sont soumis à une marche de potentiel au contact du vide. En appliquant une différence de potentiel entre la pointe et le substrat, il apparaît alors une barrière de potentiel liée au vide entre les deux, que les électrons du substrat peuvent franchir par effet tunnel. Cela génère un flux d'électrons entre le substrat et la pointe, que l'on peut détecter et analyser pour établir une cartographie des propriétés physiques du substrat (topographie, propriétés spectroscopiques, chimiques, etc).

I.3.3 Spectroscopie vibrationnelle

En repartant de l'équation de Schrödinger, 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.3.4 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^(c) 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 $-l \leq m \leq +l$).

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

Il vient alors l'expression de l'énergie du système^(d) :

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

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^e 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_ZX . *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 ${}^{12}_6C$ et de son isotope radioactif ${}^{14}_6C$).

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

(d). 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. Dans ce qui suit, on considèrera des fonctions d'onde stationnaires, càd indépendantes du temps (on notera alors $\Psi(r, \theta, \phi, t) = \psi(r, \theta, \phi) = \psi$).

ψ est alors solution (fonction propre) de l'**équation de Schrödinger** (stationnaire) :

$\widehat{H}\psi = E \psi$, 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).

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. He^+ ($Z=2$), Li^{2+} ($Z=3$), 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 ^(e).

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 (ψ_i, E_i) .

(e). 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.6). La partie angulaire $Y_{l,m_l}(\theta,\phi)$ a la même expression que celle établie dans le cadre du rotateur rigide en page 18 (Fig.6).

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

Premières harmoniques sphériques

Figure 6 – 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 de 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.8).

- 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.7).

- La connaissance des trois nombres n, l, m_l (et donc de ψ) 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 μ . 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 μ_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 :

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

Le tracé de $D(r)$ pour plusieurs valeurs de n (Fig.7) 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).

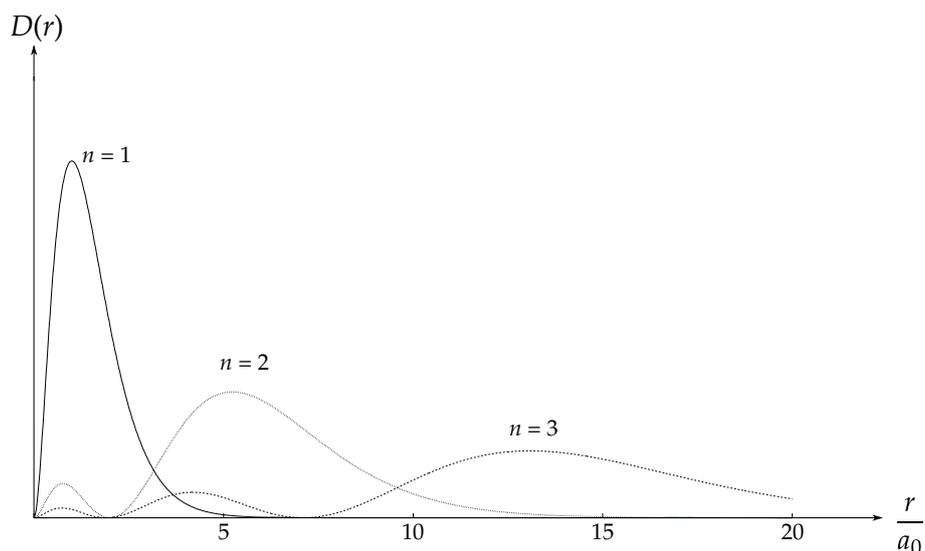


Figure 7 – Distribution radiale pour les orbitales s et différentes valeurs de n . L'abscisse est donnée en fonction de r/a_0 où a_0 est le rayon de Bohr, constante valant 52,9 pm.

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.8) 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.

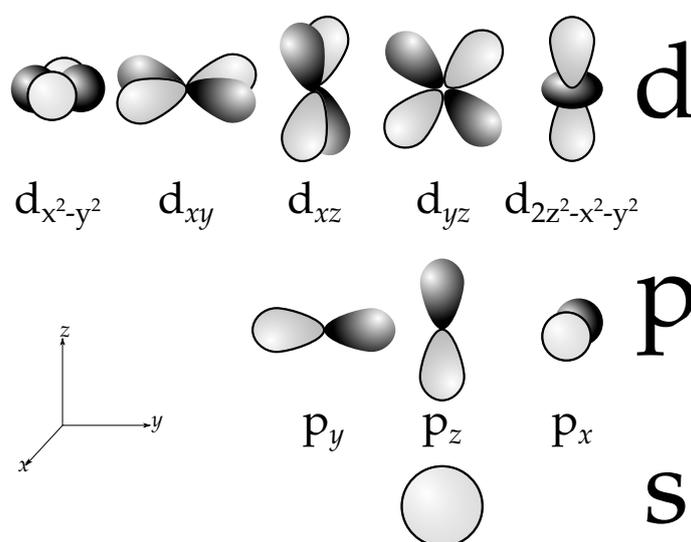


Figure 8 – Représentation schématique des orbitales atomiques s, p et d.

La représentation des orbitales atomiques réelles (càd en tenant compte de n , Fig. 9) montre que l'allure de celles-ci pour des valeurs de n élevées peut différer de la représentation classique donnée Fig.8. Cependant, l'allure globale et surtout la symétrie sont conservées.

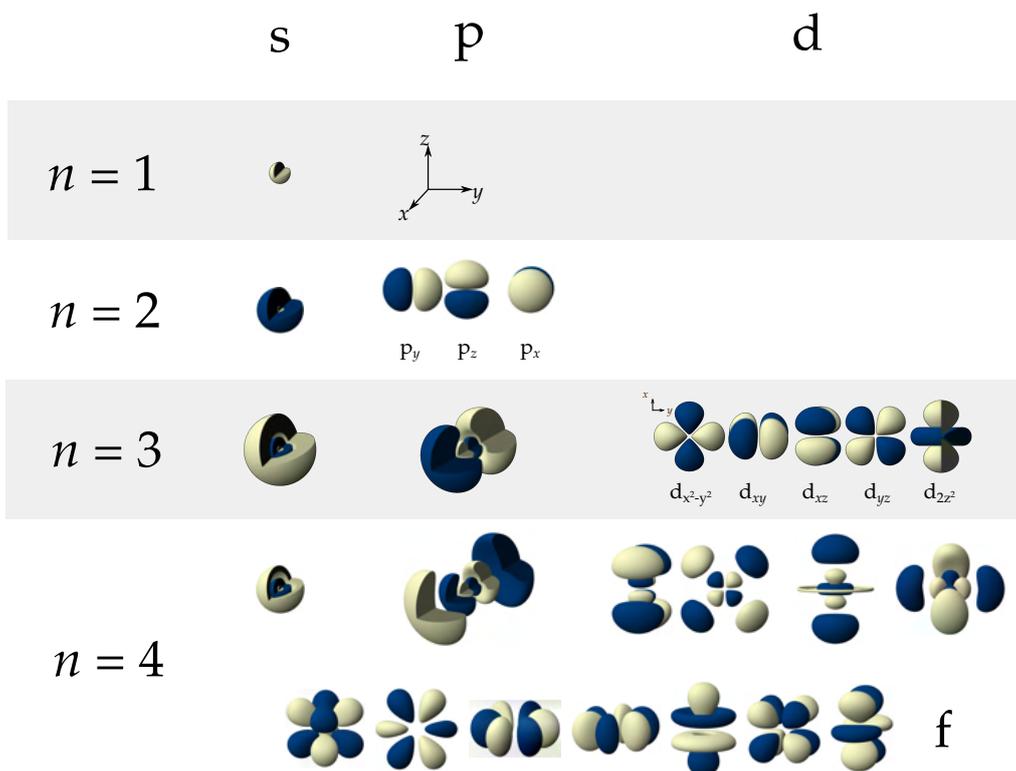


Figure 9 – Représentation de différentes orbitales pour des valeurs de n différentes

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.8)

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^(f) :

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

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

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

(f). 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 χ_i auxquels sont associées les valeurs propres ϵ_i qui sont les énergies des orbitales atomiques χ_i . Par analogie avec les fonctions propres des atomes hydrogénoïdes, chaque orbitale atomique χ_i est écrite comme le produit d'une partie radiale $R_{n,l}(r)$ et d'une partie angulaire $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$.^(g)

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 ϵ_i de chaque orbitale atomique (OA) χ_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

(g). 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. 10).* 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.

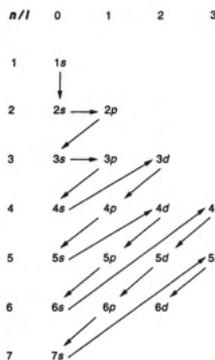


Figure 10 – Illustration de la règle de Klechkowski et de l'ordre de remplissage des orbitales atomiques

- **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.11). 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.

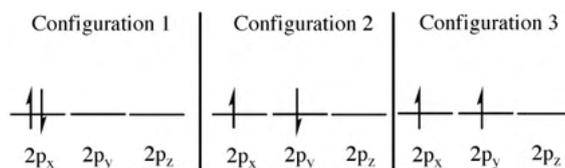


Figure 11 – Illustration de la règle de Hund

• 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

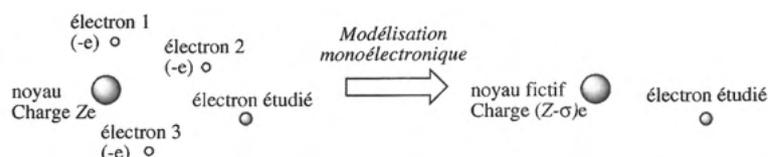


Figure 12 – Principe de l'approximation de Slater.

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.12) :

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 σ_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.13 :

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

		Etat de l'électron j faisant écran								
		σ_{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 13 – Règles de Slater pour le calcul de la constante d'écran σ à partir des différentes contributions σ_{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 δ 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 ρ 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⁺ : $Z^*(2s;2p) = 8 - 4,0,35 - 2,0,85 = 4,9$ 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.14) 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 14 – Découpage du tableau périodique en différents blocs

Figure 14 – 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 ρ 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 ρ 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 χ 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 ϵ_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 ϵ_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. 10).

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 σ_i est la constante d'écran.

Le rayon atomique est assimilé à la valeur du rayon ρ 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.15). 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.15). 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.15).

Dans un second temps, que nous ne décrivons cependant pas ici, nous pouvons aller encore plus loin et intégrer des corrections supplémentaires \widehat{H}_μ 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.15). 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 15 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.16) 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

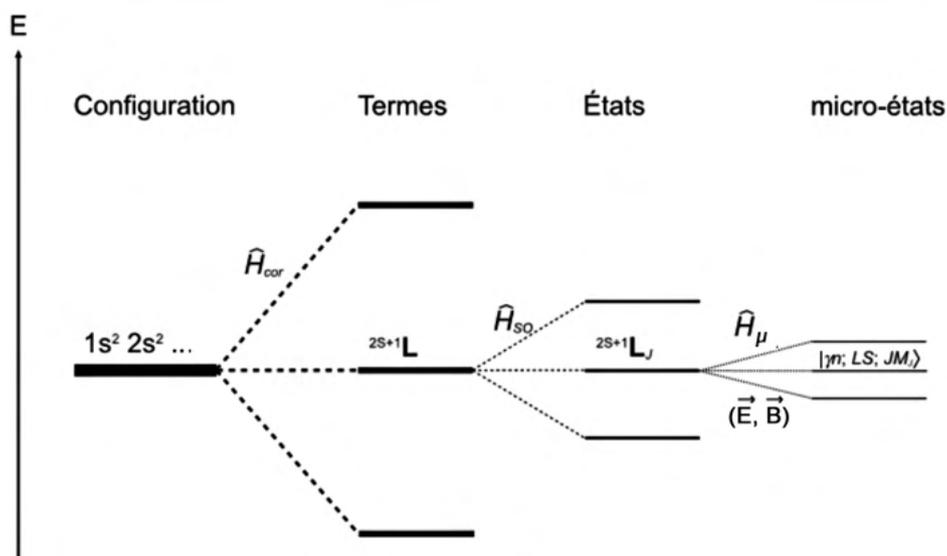


Figure 15 – Levée de dégénérescence des niveaux électroniques à la prise en compte de la corrélation électronique au sein du système, du couplage spin-orbite (termes spectroscopiques), et de l'effet Zeeman (micro-état) par exemple.

supérieure si les électrons occupaient la même orbitale.)

- l'interaction d'échange, qui est une stabilisation énergétique intervenant uniquement entre électrons de même spin ^(h). Cette interaction est présente dans les configurations 1 et 2 de la figure 16 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.16) 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).

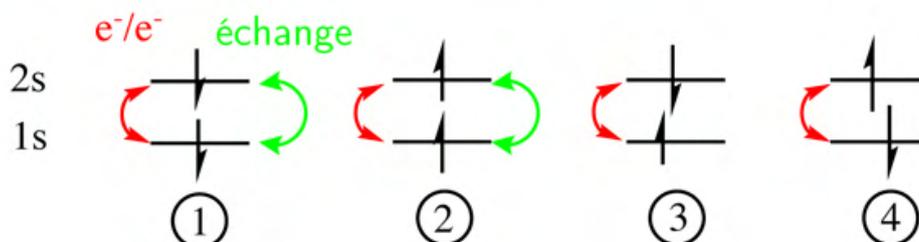


Figure 16 – Vers les termes spectroscopiques de l'atome d'hélium.

(h). 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 ($Z > 40$ ⁽ⁱ⁾). 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.

(i). 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 .

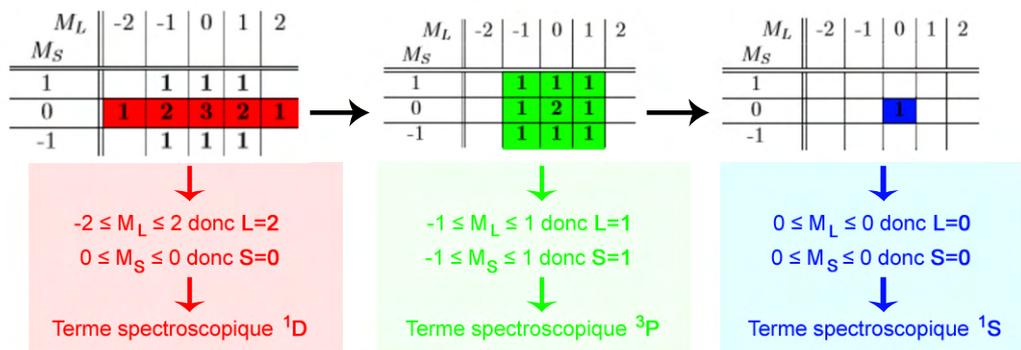
1. On a $C_6^2 = 15$ états possibles.
2. On liste tous les états possibles à l'aide de cases quantiques, et l'on vérifie que l'on n'en a pas oublié :

$m_l = -1$	$m_l = 0$	$m_l = +1$	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

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



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 .

^a. 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 orbitales l_i pour former les moments angulaires totaux $j_i = l_i + s_i$ (sous forme de coefficients de Clebsch-Gordan). 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. 17).

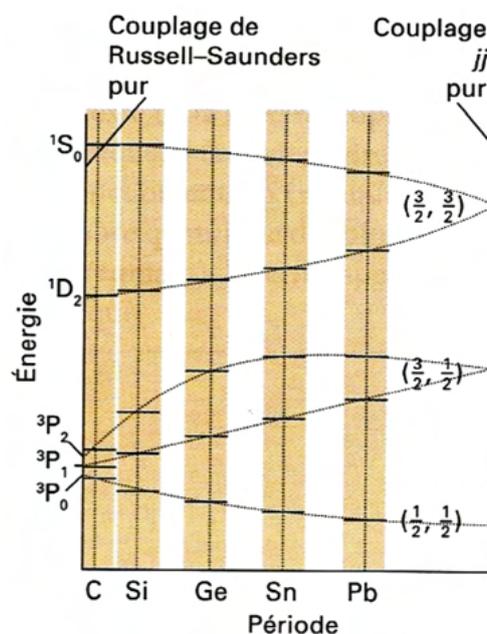


Figure 17 – Diagramme de corrélation pour les états spectroscopiques d'un système à deux électrons (np^2). Plus l'atome est lourd, plus il se rapproche du cas du couplage jj pur.

II.3.5 Termes spectroscopiques moléculaires

À l'instar des atomes, les niveaux d'énergie électroniques des molécules peuvent aussi subir une dégénérescence si on prend en compte la corrélation électronique et le couplage spin-orbite des électrons dans leur description. Il en résulte des **termes spectroscopiques moléculaires** (ou termes électroniques), dont la notation est en fait celle de la représentation irréductible Γ_i du niveau électronique dans le groupe de symétrie de la molécule, avec en exposant en haut à gauche la multiplicité de spin $2S+1$:

$$2S+1\Gamma_i$$

La dégénérescence de ce terme est alors $g=g_i \times (2S+1)$ avec g_i la dégénérescence spatiale (celle de la représentation irréductible Γ_i).

💡 Diagrammes de Tanabé-Sugano

C'est ces notations que l'on retrouve pour désigner les niveaux d'énergie à la droite des diagrammes de Tanabé-Sugano, pour des champs Δ_o forts. Les notations à gauche (Δ_o faible) sont juste les termes spectroscopiques de l'atome métallique, encore non entouré de ses ligands.

Dans le **cas particulier des molécules linéaires polyatomiques** (groupes $C_{\infty h}$ et $D_{\infty h}$), il est bon de noter que la notation des représentations irréductibles diffère de celles classiques de Mulliken. On a alors à la place des notations A, B, E, T les notations Σ , Π , Δ , Φ , qui correspondent aux termes spectroscopiques moléculaires de ce genre de molécules et qui rendent compte de la projection du moment cinétique orbital total de la molécule (noté Λ , valant resp. 0, 1, 2, 3).

On ajoute à ces derniers les indices g/u pour dire si la fonction d'onde moléculaire est respectivement symétrique ou non par rapport au centre d'inversion i de la molécule, et les exposant $+/-$ pour savoir si on l'est par rapport à un plan de réflexion. Les termes spectroscopiques moléculaires de molécules linéaires polyatomiques s'écriront alors sous la forme :

$$2S+1\Lambda_{g/u}^{+/-}$$

III Exercices

Exercice 1 : Couplage de moment cinétique (2008 C)

Correction donnée ultérieurement en annexe à ce cours.

NOTIONS TRAITÉES : MOMENTS CINÉTIQUES ORBITALAIRES, 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 \vec{J}^2 l'opérateur associé au carré du moment cinétique total : $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

2. On admet que \vec{L} et \vec{S} commutent. Exprimer \vec{J}^2 en fonction de \vec{L}^2 et \vec{S}^2 . En déduire l'expression de \widehat{H}' en fonction de A, \vec{J}^2 , \vec{L}^2 et \vec{S}^2 , puis les valeurs propres de l'opérateur \widehat{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 \widehat{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 ψ (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 SPECTROSCOPQUES.

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 SPECTROSCOPQUES SELON LES DIFFÉRENTS SCHÉMAS DE COUPLAGE LS ET JJ - CORRÉLATION ENTRE ÉTATS SPECTROSCOPQUES.

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 μ 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 μ 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 , μ et des angles θ et ϕ des coordonnées sphériques.

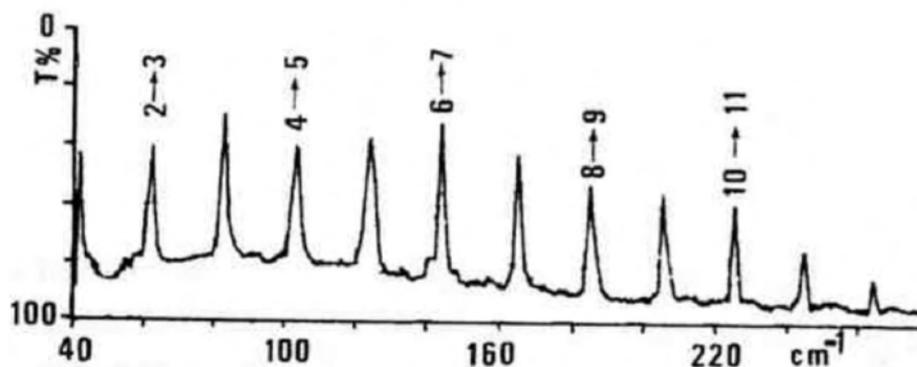
2. Le réexprimer en introduisant le moment d'inertie $I = \mu r_0^2$ et l'opérateur module au carré du moment cinétique \hat{L}^2 .

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
lilian.guillemeney@gmail.com

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