

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Frères Mentouri de Constantine
Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique

Notes de cours de **PHYSIQUE ATOMIQUE**

pour étudiants de
Licence en Physique

Manuscrit préparé par :
Dr. MOHAMED TAHA ROUABAH

rouabah.taha@umc.edu.dz

Préface

Ce manuscrit de cours initialement préparé suivant le certificat de conformité de la Licence de Physique Fondamentale auprès du Département de Physique de l'Université des Frères Mentouri Constantine 1, est établie de manière à le rendre accessible à tous les étudiants ayant passé par un tronc commun en sciences exactes.

L'objectif du cours est de familiariser les étudiants avec la structure interne de l'atome ainsi que l'interaction de l'atome avec un rayonnement électromagnétique.

Le modèle de Bohr est présenté en premier lieu pour l'étude de l'atome d'Hydrogène et des atomes à un seul électron (atomes hydrogénéoïde). Une analyse ondulatoire est aussi présentée pour l'étude de ces atomes afin de mettre en évidence la structure interne atomique et constater les lacunes du modèle de Bohr. Par la suite il sera sujet des propriétés des atomes à plusieurs électrons à travers l'approximation du champ central moyen. Une fois la structure électronique des atomes expliquée, nous nous intéresserons aux règles de transitions atomiques régissant les transitions des électrons entre les différents niveaux d'énergie de l'atome. Des notions fondamentales sur les rayons X sont présentées au dernier chapitre de ce manuscrit.

Ce cours réalisé par Dr. Mohamed Taha Rouabah, Maître de Conférence à l'Université des Frères Mentouri de Constantine, a été enseigné aux étudiants de Licence (3^{ème} année) Physique Fondamentale durant le second semestre des années universitaires 2015/2016, 2016/2017, 2017/2018 et 2018/2019.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Atome	1
1.2	Interaction Atome - Photon	3
2	Atome d'Hydrogène et Atomes hydrogénéoïdes	4
2.1	Modèle de Bohr	4
2.2	Au-delà du modèle de Bohr	10
2.3	Analyse ondulatoire	12
2.4	Solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire	19
2.5	Exercices	28
3	Atomes à Plusieurs Électrons	30
3.1	Approximation champ moyen central	31
3.2	Principe d'exclusion de Pauli	32
3.3	Modèle en couches	32
3.4	Configuration électronique	33
3.5	Tableau périodique	34
3.6	Moments angulaires atomiques	35
4	Transitions Radiatives	36
4.1	Règles de sélection des transitions atomiques	36
4.2	Probabilités de transitions	37
4.3	Forme des raies spectrales	37
5	Rayons X	41
5.1	Le spectre des rayons X	41
5.2	Loi de Moseley	43
5.3	L'effet Auger	43

Chapitre 1

Introduction

Dans ce chapitre nous rappelons quelques notions préliminaires afin d'assurer une meilleure compréhension de la suite du cours.

Dans ce sens, ce chapitre est accompagné de séances de projections vidéo dans lesquelles un magnifique documentaire retraçant l'histoire des premiers pas vers l'exploration du monde subatomique, réalisé par le brillant théoricien anglais Prof. Jim Alkhalili, est visionné et débattu. Ces séances permettent aux étudiants de connaître le contexte historique et scientifique des découvertes et théories qu'ils auront à étudier dans ce cours. Ces séances de cours vidéo sont aussi l'occasion pour les étudiants de mettre les noms sur les visages de plusieurs scientifiques qui ont marqué l'histoire de la physique atomique et de connaître les endroits et les circonstances dans lesquelles ils ont réalisé leurs découvertes. Les reproductions à l'identique de certaines expériences qui ont joué un rôle crucial dans la découverte et l'exploration des propriétés atomiques, tel que l'expérience de Rutherford, sont aussi présentées dans le documentaire. La vidéo est interrompue plusieurs fois pendant la séance pour donner des explications supplémentaires et passer la parole aux étudiants afin de poser leurs questions et de débattre autour des théories et expériences présentées.

Nous avons pu constater pendant les trois années durant lesquelles nous avons assuré ce cours que ces séances vidéo permettent de déstresser les étudiants vis-à-vis du module "Physique Atomique" et leur donne un grand engouement pour suivre le reste du cours.

1.1 Atome

Dès l'antiquité les philosophes grecs émettent l'hypothèse que la matière soit composée de minuscules composants indivisibles appelés atomes. Mais ils étaient bien conscients que les atomes étaient très petits pour être observés même avec le plus puissant des microscopes.

Au milieu du 19^{ème} siècle la vapeur se trouve au cœur de la révolution industrielle. La quête de l'optimisation de son utilisation pour des besoins militaires et industriels soulèvent la question de comprendre et de prédire le comporte-

ment des particules de l'eau et de la vapeur à pression et température élevée.

À la fin du 19^{ème} siècle, Boltzmann et ses collaborateurs ont montré qu'en représentant la vapeur comme composée d'un grand nombre de petites sphères dures et minuscules il était possible de dériver de puissantes équations mathématiques qui permettent de prévoir le comportement de la vapeur avec une incroyable précision. Cependant la théorie de Boltzmann, jugé matérialiste et absurde, trouve du mal à se faire accepter par les physiciens de l'époque et il fini par se pendre an 1906.

En 1905, un an avant le suicide de Boltzmann, Einstein publie un article dans lequel il explique le mouvement d'agitation infini des grains de pollen dans l'eau, dit mouvement Brownien, comme étant dû aux collisions entre ces grains et d'infimes particules constituant l'eau qui s'agitent elles même et qui sont en perpétuelles collisions entre elles et avec les grains de pollen : les atomes. Einstein prouve mathématiquement que la taille de l'atome est autour de 10^{-7} mm. L'article d'Einstein clos définitivement le débat sur l'existence de l'atome qui n'est plus mise en doute.

“All things are made of atoms : little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another. The atoms are 1 or 2 angstroms (Å) in radius. Another way to remember their size is this : if an apple is magnified to the size of the earth, then the atoms in the apple are approximately the size of the original apple” [1].

1.2 Interaction Atome - Photon

1.2.1 Spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique est le terme désignant toutes les fréquences connues du photon (lumière ou radiation électromagnétique) et leurs longueurs d'ondes correspondantes.

D'autre part, le spectre électromagnétique d'un objet désigne l'ensemble des radiations émises ou absorbées par cet objet.

1.2.2 Spectroscopie

La spectroscopie consiste en l'étude de l'interaction entre la matière et la radiation électromagnétique (lumière) en fonction de sa fréquence ou longueur d'onde. Historiquement la spectroscopie a commencé par l'étude de la dispersion de la lumière visible suivant sa longueur d'onde par un prisme.

Plus précisément, la spectroscopie atomique consiste en l'étude du spectre électromagnétique absorbé ou émis par un atome. Cela sont appelées les lignes spectrales atomiques. Elle sont dues aux transitions des électrons de la couche extérieure entre les différents niveaux d'énergie. Les atomes d'éléments chimiques différents donnent des spectres différents. La spectroscopie atomique est ainsi utilisée pour explorer la composante des éléments chimiques.

1.2.3 Effet photo-électrique

Il consiste en la libération d'électrons d'un métal lorsque ce dernier est illuminé par de la lumière. L'expérience montre que les électrons sont émis du métal seulement si la fréquence des photons dépasse un certain seuil. En dessous de ce seuil aucun électron n'est émis quelque soit l'intensité de la lumière ou le temps d'illumination.

1.2.4 Quantification de l'énergie de la radiation électromagnétique

Pour expliquer l'effet photo-électrique, Albert Einstein a proposé l'idée que la radiation électromagnétique (lumière) soit composée de particules élémentaires appelées *photon* ou *quanta*. Le photon se déplace dans le vide à une vitesse $c \simeq 3 \times 10^8$ m/s dite vitesse de la lumière dans le vide et sa masse au repos est nulle. Comme toutes les particules élémentaires, le photon montre une dualité onde-corpuscule. Chaque photon possède une énergie E qui dépend uniquement de sa fréquence ν et qui prend des valeurs quantifiées. Elle est donnée par

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}, \quad (1.1)$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation et $h = 6.623 \times 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck. L'énergie du photon n'est donc pas continue mais quantifiée.

Chapitre 2

Atome d'Hydrogène et Atomes hydrogenoïdes

Dans ce chapitre nous abordons l'étude de l'atome d'Hydrogène à travers le modèle de quantification de Bohr. Ce modèle permet d'expliquer les résultats expérimentaux révélant des spectres atomiques discontinus. Nous verrons par la suite que les relations de Bohr s'appliquent aussi sur les atomes à un seul électron dits atomes Hydrogéoïdes. Il sera sujet aussi des moments cinétique et magnétique de l'électron et du noyau et leurs répercussions sur le diagramme d'énergie atomique.

2.1 Modèle de Bohr

2.1.1 Le spectre de l'atome d'Hydrogène

Le plus léger et le plus simple des atomes est l'atome d'Hydrogène qui se compose d'un noyau et d'un seul électron. Il est alors pas surprenant que les résultats des mesures spectroscopiques montrent que l'Hydrogène possède le spectre le plus simple de tous les éléments. Rappelons que le spectre atomique représente l'ensemble des radiations lumineuses émises par l'électron excité de l'atome lors de son retour vers des niveaux d'énergie moins élevés. Les résultats expérimentaux montrent que *toutes* les longueurs d'ondes des lignes spectrales de l'atome d'Hydrogène peuvent être obtenues par une relation empirique unique dite *la formule de Rydberg* :

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (2.1)$$

où $R = 1.09677 \times 10^{-3} \text{Å}^{-1}$ est la constante de Rydberg et n_1, n_2 sont des entiers représentant respectivement le niveau d'énergie d'arrivée et de départ de la ligne spectrale.

De plus, il a été trouvé expérimentalement que les différentes lignes spectrales dans les régions visibles et non-visibles du spectre de l'atome d'Hydrogène sont systématiquement regroupées dans plusieurs séries suivant les combinaisons suivantes :

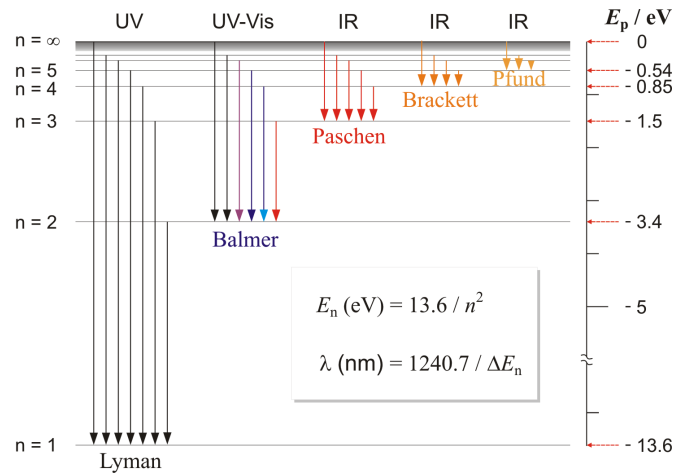


Figure 2.1. Spectre d'émission (diagramme des longueurs d'ondes émises) de l'atome d'Hydrogène incluant les quatre premières séries. Le nombre quantique principal de chaque niveau ainsi que les énergies potentielles correspondantes en eV sont indiqués à gauche et à droite de l'image respectivement [2].

- $n_1 = 1$ et $n_2 = 2, 3, 4, \dots$ donnent la série de Lyman (région de l'ultra-violet),
- $n_1 = 2$ et $n_2 = 3, 4, 5, \dots$ donnent la série de Balmer (région visible),
- $n_1 = 3$ et $n_2 = 4, 5, 6, \dots$ donnent la série de Paschen (région infrarouge),
- $n_1 = 4$ et $n_2 = 5, 6, 7, \dots$ donnent la série de Brakett (région infrarouge lointain),

et ainsi de suite pour d'autres séries dans l'infrarouge plus lointain (voir Fig.2.1).

2.1.2 Modèle de Bohr pour l'atome d'Hydrogène

Rutherford et ses collaborateurs ont conclu, suite à leurs expérience réalisée en 1911, que l'atome est constitué d'un noyau positivement chargé, concentrant l'essentiel de la masse de l'atome dans un rayon environ 100.000 fois plus petit que l'atome lui-même, et d'électrons négativement chargés tournant en orbite autour de ce noyau sous l'action de l'interaction électrostatique. Ainsi, dans le modèle de Rutherford l'électron se déplace dans le champ de Coulomb du noyau en orbite tel un système planétaire.

L'électron étant une particule chargée en mouvement circulaire, il est accéléré sous l'effet de la force de Lorentz :

$$\mathbf{F} = e\mathbf{E} + e\mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad (2.2)$$

avec $e\mathbf{v} \times \mathbf{B} = m_e v^2 / r$ où \mathbf{E} et \mathbf{B} sont les champs électrique et magnétique, e , \mathbf{v} et m_e sont la charge, la vitesse et la masse de l'électron respectivement et r représente la distance entre le noyau et l'électron. D'autre part, il est connu qu'une particule chargée accélérée perd de l'énergie en émettant des ondes électromagnétiques. Si les lois de la physique classique (loi de Newton et les équations de Maxwell) sont appliquées au modèle de Rutherford, elles impliqueront que dans

un temps de l'ordre de 10^{-10} s, l'atome aura émit toute son énergie et l'électron s'écrasera sur le noyau. Cela est clairement contradictoire avec les résultats expérimentaux de Rutherford et constitue une preuve que les lois de la physique classique doivent être modifiées à l'échelle atomique.

Un autre résultat expérimental non explicable par le modèle de Rutherford consiste en les mesures du spectre d'émission discret de l'Hydrogène entre autre (voir Fig.2.1), alors que la théorie classique prévoit naturellement que les spectres doivent être continus et non pas divisés en raies avec les longueurs d'ondes donnée par la formule de Rydberg.

En 1913 Niels Bohr a développé une théorie pour l'atome d'Hydrogène à partir de laquelle la formule de Rydberg peut être dérivée. Le modèle de Bohr se base sur une image planétaire de l'atome d'Hydrogène dans laquelle un léger électron chargé négativement tourne autour d'un noyau lourd chargé positivement **sur des orbites spécifiques autorisées** supposés être circulaires de rayon r . La force attractive de Coulomb

$$F = k \frac{Ze^2}{r^2}, \quad (2.3)$$

avec $k = 1/4\pi\epsilon_0 = 9.0 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$, ϵ_0 la permittivité de l'air et Z le nombre atomique (nombre de protons dans le noyau), maintien l'électron sur son orbite.

Sur les orbites autorisés, la vitesse orbitale de l'électron est donnée en fonction du rayon de son orbite par la relation

$$v^2 = \frac{kZe^2}{m_e r}. \quad (2.4)$$

L'énergie totale de l'électron sur son orbite (énergie potentielle + énergie cinétique) est donnée par

$$E = -\frac{kZe^2}{2r}. \quad (2.5)$$

Quantification : Nous arrivons à présent là où le modèle de Bohr se distingue radicalement de l'image classique que nous avons évoqué précédemment : la quantification. Vu que l'électron se déplace sur son orbite avec une quantité de mouvement $m_e v$, une onde de De Breglie lui sera associée avec une longueur d'onde $\lambda = h/m_e v$. La théorie de Bohr consiste à dire qu'une onde ne peut être associée à une orbite électronique sauf si la circonférence de l'orbite est un multiple entier de la longueur d'onde. Ainsi le rayon des orbites autorisées est quantifié tel que

$$\begin{aligned} 2\pi r &= n\lambda, \\ &= n \frac{h}{m_e v}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

La quantité $L = m_e v r$ représente le moment cinétique de l'électron se déplaçant sur son orbite de rayon r . Elle est alors donnée par :

$$\begin{aligned} L &= m_e v r, \\ &= n \frac{h}{2\pi}, \\ &= n\hbar. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Ainsi, dans la théorie de Bohr le moment cinétique est **quantifié** à travers la relation $L = n\hbar$ où $n = 1, 2, 3, \dots$ est un entier positif.

En résolvant les équations (2.4), (2.5) et (2.7) pour les inconnus r , E et v nous arrivons à :

$$r_n = \frac{r_0}{Z} n^2, \quad r_0 = \frac{\hbar^2}{m_e} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}, \quad (2.8)$$

$$v_n = Z v_0 \frac{1}{n}, \quad v_0 = \frac{1}{\hbar} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}, \quad (2.9)$$

$$E_n = -Z^2 E_0 \frac{1}{n^2}, \quad E_0 = \frac{m_e}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2. \quad (2.10)$$

L'état d'énergie minimale ($n = 1$) est appelé *état fondamental*. Notez que r_0 correspondant au rayon de l'état fondamental de l'atome d'Hydrogène est aussi noté a_0 et appelé rayon de Bohr.

Le modèle de Bohr postule que sur les orbites préférentielles autorisées de l'atome, spécifiées par les équations (2.8), (2.10) et (2.9), l'électron n'émet pas de radiation. L'électron émet une radiation si il se déplace d'une orbite autorisée donnée vers une autre orbite autorisée d'énergie inférieure. Le processus de radiation sera discuté dans la section suivante.

Nous pouvons remarquer que les quantités r_0 , E_0 et v_0 dépendent uniquement des constantes ϵ_0 , e , m_e et \hbar . En utilisant les valeurs numériques de ces constantes nous obtenons

$$r_0 = 0.529 \text{ \AA}, \quad v_0 = \frac{c}{137}, \quad E_0 = 13.58 \text{ eV}. \quad (2.11)$$

Pour l'atome d'Hydrogène ($Z = 1$) à l'état fondamental ($n = 1$) nous obtenons $r_1 = r_0$ (dit rayon de Bohr), $E_1 = -E_0$ et $v_1 = v_0$. Il est à noter que ces valeurs données par la théorie de Bohr sont en accord avec les résultats expérimentaux mesurant le rayon et l'énergie d'ionisation de l'atome d'Hydrogène.

2.1.3 Émission de radiation dans le modèle de Bohr

Bohr postule qu'un atome émet une radiation uniquement quand un électron initialement sur l'une des orbites autorisées d'énergie E_{n_2} passe à une autre orbite autorisée avec une énergie inférieure $E_{n_1} < E_{n_2}$. L'énergie du photon émis lors de cette transition sera égale à la différence d'énergie entre les deux

niveaux d'énergie de l'électron,

$$\begin{aligned} E_\gamma &= E_{n_2} - E_{n_1} \\ &= h\nu \\ &= \frac{hc}{\lambda}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Ainsi la longueur d'onde du photon émis sera déduite comme suit

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc}(E_{n_2} - E_{n_1}). \quad (2.13)$$

En substituant les valeurs des énergies orbitales données par l'eq.(2.10) nous obtenons

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 k^2 e^4 m_e Z^2}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_\infty Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (2.14)$$

avec

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 k^2 e^4 m_e c^2}{(hc)^3} = 1.09737 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}, \quad (2.15)$$

la constante de Rydberg.

Masse réduite : Dans cette analyse pour obtenir R_∞ il est supposé que le noyau chargé positivement est tellement lourd comparé à l'électron qu'il peut être considéré comme infiniment lourd (masse infinie). R_∞ est alors appelée la constante de Rydberg pour les atomes lourds. Si la masse finie du noyau est prise en considération, le mouvement du système composé de l'électron de masse m_e et du noyau de masse M est équivalent au mouvement d'une particule de masse réduite

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{m_e M}{m_e + M}, \\ &= \frac{m_e}{1 + m_e/M}, \\ &= \frac{M}{1 + M/m_e}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

orbitant autour du centre de masse du système noyau-électron. Dans ce cas il est nécessaire de considérer la constante de Rydberg corrigée pour chaque élément de noyau de masse M tel que :

$$R_M = \frac{R_\infty}{1 + m_e/M}, \quad (2.17)$$

Par exemple, $m_e/M_H = 1/1836$ et la constante de Rydberg pour l'atome d'Hydrogène est donnée par

$$\begin{aligned} R_H &= \frac{R_\infty}{1 + m_e/M_H}, \\ &= \frac{1.09737 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}}{1 + 1/1836}, \\ &= 1.0968 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Cette valeur est en accord avec la valeur expérimentale précédemment utilisée dans l'équation (2.1)

$$R_H^{\text{exp}} = 1.0967758 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}. \quad (2.19)$$

2.1.4 Diagramme des niveaux d'énergie dans le modèle de Bohr

L'éq.(2.10) détermine les états d'énergie autorisés pour chaque atome. Ces états d'énergie composent le *diagrammes des niveaux d'énergie* de l'atome. Les niveaux d'énergie autorisés pour l'atome d'Hydrogène ($Z = 1$) sont tracés sur la Fig.2.1.

Les transitions atomiques sont indiquées par des flèches entre le niveau d'énergie de départ (initial) n_2 et le niveau d'énergie d'arrivée (final) n_1 . L'ensemble des radiations émises par ces transitions constituent le spectre de l'atome d'Hydrogène.

NB : Le niveau d'énergie de l'atome correspond aux niveaux d'énergie de ces électrons.

2.1.5 Modèle de Bohr pour les atomes hydrogénéoïdes

Un atome hydrogénéoïde est un atome qui a perdu tous ses électrons sauf un seul. Ainsi les atomes hydrogénéoïdes sont l'Hélium ionisé, (He^+ , $Z=2$), le Lithium doublement ionisé (Li^{2+} , $Z=3$), le Béryllium triplement ionisé (Be^{3+} , $Z=4$) et ainsi de suite. Ces atomes se comportent de la même manière que l'atome d'Hydrogène sur tous les aspects excepté que leurs noyaux ont une charge positive de Ze où Z est le nombre atomique de chaque élément. Le modèle de Bohr pour l'atome d'Hydrogène peut être alors généralisé tel que les équations (2.4) à (2.12) restent valables pour les atomes hydrogénéoïdes en considérant le nombre atomique Z approprié.

La Fig.2.2 montre les niveaux d'énergie pour les atomes H, He^+ et Li^{2+} . Il est possible d'y constater la différence sur les niveaux d'énergie notamment l'énergie d'ionisation de chaque atome. En effet l'énergie d'ionisation des atomes hydrogénéoïdes augmente (en valeur absolue) suivant leur nombre atomique et cela pour cause de l'énergie potentielle exercée par le noyau sur l'électron proportionnelle à Z .

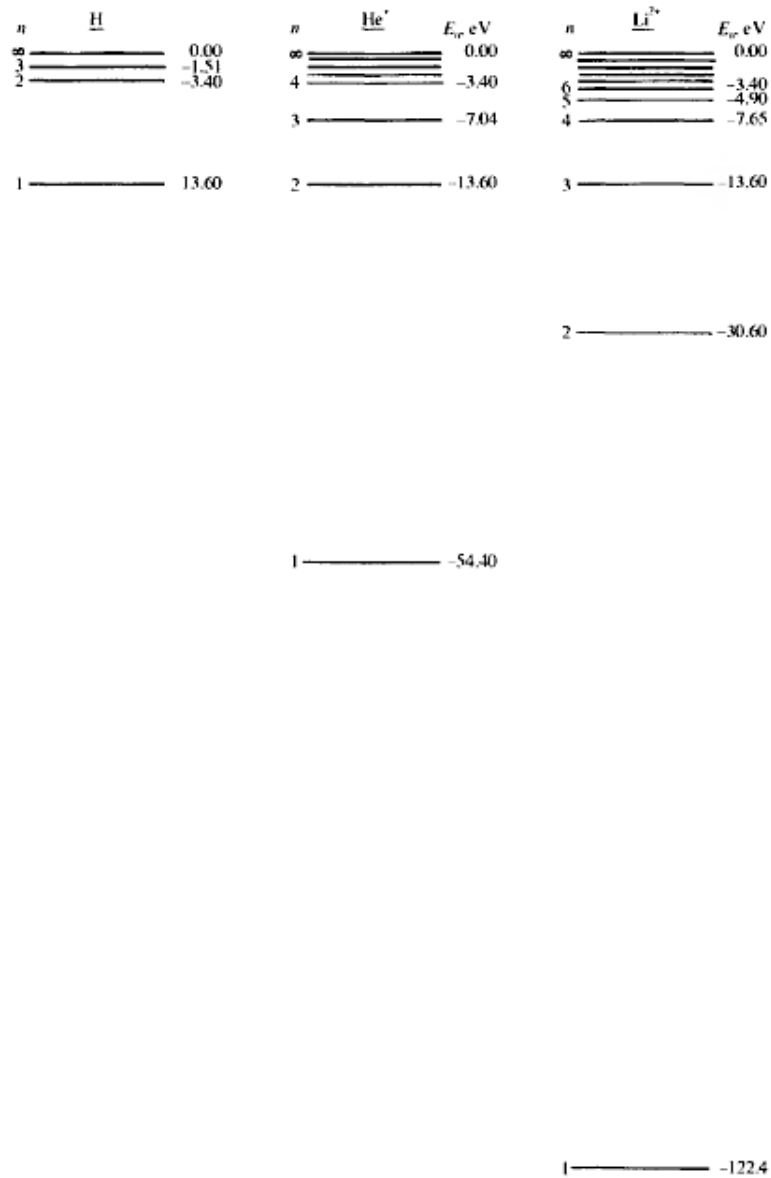


Figure 2.2. Niveaux d'énergie pour l'Hydrogène, l'Hélium ionisé et le Lithium doublement ionisé. À noter la différence sur les énergies de liaison notamment celle de l'état fondamental [3].

2.2 Au-delà du modèle de Bohr

2.2.1 Moment cinétique orbital du point de vue classique

Considérons une particule de masse m se déplaçant sur une orbite elliptique sous l'effet d'une force centrale. Le vecteur moment cinétique ou moment cinétique angulaire ou aussi moment cinétique orbital \mathbf{L} de la particule en question

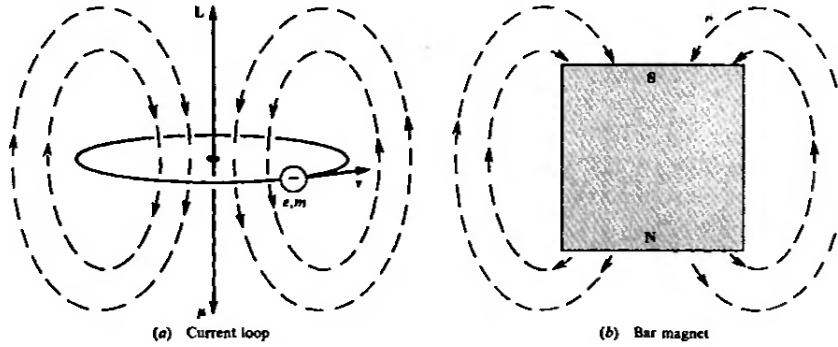


Figure 2.3. L'électron de charge $-e$ en mouvement circulaire (gauche) produit le même champ magnétique qu'une barre d'aimant (droite) [3].

a une amplitude donnée par :

$$L = mvd, \quad (2.20)$$

où d est la distance perpendiculaire entre la direction de mouvement et le centre de la force et v est la vitesse de la particule. La direction du vecteur \mathbf{L} est donnée par la règle de la main droite habituelle.

Le moment de la force (*torque or moment*) exercée sur la particule est donné par la variation de son moment cinétique orbital

$$\tau = \frac{d\mathbf{L}}{dt}. \quad (2.21)$$

Cependant, vu que la force appliquée sur la particule est centrale (force de Coulomb pour un électron orbitant autour d'un noyau), le moment exercé sera nul. Ainsi, le vecteur moment cinétique orbital \mathbf{L} d'une particule en orbite sous l'action d'une force centrale aura une direction et une amplitude constantes à chaque point de la trajectoire elliptique. Nous disons alors que le moment cinétique orbital est conservé. De même, la composante $L_z = L \cos \theta$ suivant l'axe Oz sera constante aussi durant le mouvement elliptique.

NB : Dans l'étude classique il n'y a aucune restriction sur l'angle polaire θ . Elle peut prendre n'importe quelle valeur entre 0° et 180° .

2.2.2 Moment dipolaire magnétique (classique)

Un électron se déplaçant sur une trajectoire circulaire va produire une boucle de courant. La boucle de courant va produire à son tour un champ magnétique similaire à une barrette d'aimant (*a magnet*). De la même manière que pour l'aimant, un moment magnétique dipolaire $\boldsymbol{\mu}_L$ sera associé à l'électron en orbite, autour du noyau. Il est donné par :

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\frac{e}{2m}\mathbf{L}. \quad (2.22)$$

À cause de la charge négative de l'électron, la direction du vecteur moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ sera opposée à celle du vecteur moment orbital \mathbf{L} .

2.2.3 Énergie potentielle magnétique (classique)

Supposons qu'un électron orbitant autour d'un noyau formant une boucle de courant (ou de façon équivalente la barrette d'aimant) soit placée dans un champ magnétique extérieur \mathbf{B} . La boucle va subir une torsion

$$\tau = \boldsymbol{\mu}_L \times \mathbf{B}, \quad (2.23)$$

qui va tenter d'aligner le vecteur moment magnétique $\boldsymbol{\mu}_L$ de l'électron sur la direction du champ magnétique \mathbf{B} . Le système électron + noyau placé dans un champ magnétique possède alors une énergie potentielle magnétique E_B donnée par :

$$E_B = -\boldsymbol{\mu}_L \cdot \mathbf{B}. \quad (2.24)$$

En choisissant la direction du champ magnétique \mathbf{B} comme la direction \mathbf{e}_z et en utilisant l'eq.(2.22) l'énergie potentielle magnétique pour un électron en orbite s'écrit :

$$\begin{aligned} E_B &= \frac{e}{2m_e} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B}, \\ &= \frac{e}{2m_e} L_z B. \end{aligned} \quad (2.25)$$

2.2.4 L'expérience de Zeeman

Une expérience mesurant l'interaction entre le moment magnétique interne d'un atome et un champ magnétique extérieur a été réalisée par le physicien néerlandais Pieter Zeeman en 1896, avant l'émergence de la mécanique quantique. Dans l'expérience de Zeeman un atome est soumis à un champs magnétique extérieur et son spectre d'émission est mesuré (à travers la mesure des longueurs d'ondes de la lumière émise) et comparé au spectre du même atome mesuré en l'absence du champ magnétique.

L'expérience montre que lorsque l'atome est plongé dans un champ magnétique extérieur chaque raie (ligne) spectrale de l'atome est divisée en un ensemble de raies discrètes. De plus, le changement observé sur les fréquences des lignes spectrales est proportionnel à l'amplitude du champ magnétique appliqué. Cela fut appelé l'effet Zeeman. L'observation de ces nouvelles lignes spectrales montre qu'un atome soumis à un champ magnétique extérieur possède des niveaux d'énergie additionnelsⁱ.

Avant l'émergence de la mécanique quantique il était impossible de trouver une explication aux résultats de l'expérience de Zeeman. En effet, l'explication de l'effet Zeeman requière une analyse ondulatoire qui prédit une quantification du moment cinétique orbital.

2.3 Analyse ondulatoire

La théorie de Bohr consiste en un union entre la théorie de quantification de la radiation et des modèles de mécanique classique. Cependant, ce fut un

i. Pieter Zeeman a reçu le prix Nobel de physique de 1902 pour cette découverte.

union arbitraire car nous savons à présent que la représentation stipulant que l'électron tourne autour de l'atome avec une trajectoire circulaire n'est pas tout à fait correcte. N'empêche que le fait que ce modèle puisse quantitativement expliquer le spectre de l'atome d'Hydrogène, constitue un signal fort que la mécanique quantique est indispensable pour la description des phénomènes et propriétés atomiques.

Nous commençons cette section par une très brève présentation de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'Hydrogène et les atomes à un seul électron plus généralement dans le but d'acquérir les outils nécessaires pour l'explication de l'effet Zeeman. Les détails autour des solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire pour l'atome d'Hydrogène seront présentés dans la section 2.4.

2.3.1 Équation de Schrödinger pour les atomes à un seul électron

Considérons un atome hydrogénéoïde composé d'un noyau de charge Ze et d'un électron de charge $-e$ interagissant à travers le potentiel de Coulomb

$$V(r) = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)} \frac{Ze^2}{r}, \quad (2.26)$$

où r est la distance entre les deux particules. À partir de l'éq.(2.26), nous pouvons constater que $V(r)$ dépend uniquement de r . Il est donc considéré comme un potentiel central symétrique. Nous noterons m_e la masse de l'électron et M la masse du noyau. La quantité de mouvement relatif (mouvement relatif électron-noyau) sera désigné par p alors que P désignera la quantité de mouvement totale associée au mouvement du centre de masse de l'atome. L'énergie de l'atome peut être séparée en deux parties : l'énergie cinétique du centre de masse donnée par $P^2/(M + m_e)$ et l'énergie du mouvement relatif (énergie interne) donnée par l'opérateur Hamiltonien

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}, \quad (2.27)$$

avec pour rappel

$$\mu = \frac{m_e M}{m_e + M} \quad (2.28)$$

la masse réduite des deux particules. Dans le référentiel centre de masse (où $P = 0$) et dans la représentation de position, la description physique du système noyau-électron revient à résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire (indépendante du temps)

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.29)$$

qui résulte en l'équation

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.30)$$

où $\hbar = h/2\pi$ avec h la constante de Planck, ∇^2 est le Laplacien et E représente l'ensemble des énergies possibles pour l'atome en question. Mathématiquement

les énergies E correspondes aux valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien \hat{H} .

Le potentiel d'interaction donné par l'éq. (2.26) étant central, il sera convenable d'écrire l'équation d'onde (2.52) en terme de coordonnées sphériques :

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(r, \theta, \phi), \quad (2.31)$$

Dans ce système de coordonnées les variables radiales et angulaires de la fonction d'onde peuvent être séparées et la solution à l'équation (2.52) peut prendre la forme

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \varphi). \quad (2.32)$$

où $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)$ représente l'état quantique spécifié par le nombre quantique principal n , le nombre quantique du moment orbital l et le nombre quantique magnétique m_l . $R_{n,l}(r)$ représente les fonctions d'ondes radiales correspondantes à l'état désigné par le nombre quantique principal n et le nombre quantique du moment orbital l . La partie angulaire s'écrit en fonction des harmoniques sphériques $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ correspondantes au nombre quantiques du moment orbital l et au nombre quantique magnétique m_l .

De telles fonctions d'onde décrivent l'état stationnaire du système spécifié par la combinaison (n, l, m_l) avec une énergie quantifiée E_n donnée par l'éq.(2.52) et un moment angulaire orbitalⁱⁱ \mathbf{L} dont l'amplitude est aussi quantifiée tel que

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar. \quad (2.33)$$

2.3.2 Quantification de l'amplitude du moment cinétique orbital

Rappelons que la théorie de Bohr repose sur la quantification du rayon de l'orbite de l'électron autour du noyau dans l'atome et par conséquent la quantification de l'amplitude de son moment cinétique orbital exprimée par l'éq.(2.7) : $L = n\hbar$.

Une analyse ondulatoire montre que le moment cinétique orbital ne possède pas la seule valeur $n\hbar$ comme le prédit la théorie de Bohr. Il se trouve que pour un nombre quantique principal n donné (définissant un niveau d'énergie E_n) il y a n valeurs possibles pour l'amplitude $L = |\mathbf{L}|$, donnée par

$$L = \sqrt{l(l+1)}\hbar, \quad (2.34)$$

où l est un entier appelé le nombre quantique du moment cinétique orbital (*orbital angular momentum quantum number*) prenant les valeurs $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$. Particulièrement, pour l'état d'énergie minimale correspondant à $n = 1$, la seule valeur possible de l c'est $l = 0$ et le moment cinétique orbital est nul.

2.3.3 Quantification de la direction du moment cinétique orbital

Supposons qu'un atome à électron unique est soumis à un champ magnétique $\mathbf{B} = B \cdot \mathbf{e}_z$. Une analyse ondulatoire montre que la direction du moment cinétique

ii. Pour un potentiel central symétrique le moment cinétique orbital est conservé.

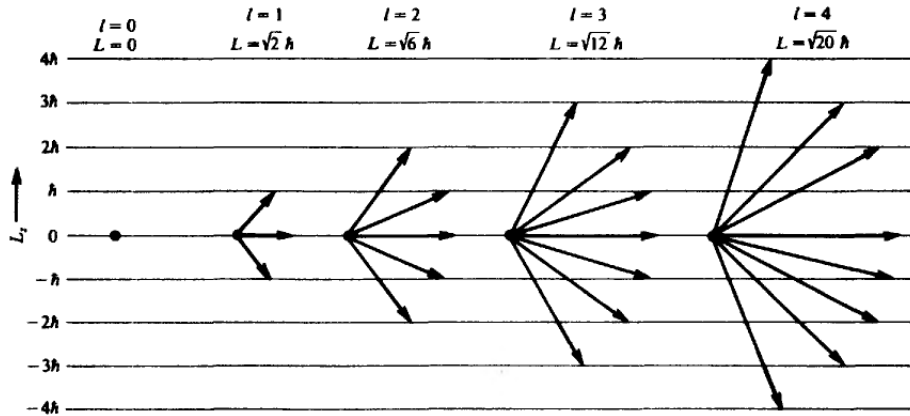


Figure 2.4. Les différentes orientations possibles du moment cinétique orbital \mathbf{L} pour $l = 0, 1, 2, 3$ et 4 [3].

orbital ne peut pas être arbitraire. \mathbf{L} sera orienté tel que la composante L_z suivant la direction \mathbf{e}_z correspondant à la direction du champ magnétique prend des valeurs discrétisées par la relation :

$$L_z = m_l \hbar, \quad (2.35)$$

où m_l est un nombre entier appelé nombre quantique magnétique (*magnetic quantum number*) définie dans l'intervalle

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots, 0, \dots, -(l-1), -l. \quad (2.36)$$

2.3.4 Interaction d'un atome avec un champ magnétique externe : Explication de l'effet Zeeman

L'effet Zeeman peut être décrit à l'aide d'un modèle semi-classique. Cela signifie que l'on considère l'électron comme une particule orbitant de façon classique autour du noyau et le moment angulaire comme étant quantifié suivant les résultats de la mécanique quantique. Nous avons appris dans la section 2.2.3 que lorsque un atome à un seul électron est soumis à un champ magnétique, il acquiert une énergie potentielle magnétique E_B due au champ magnétique donnée par l'éq.(2.25). L'énergie totale d'un atome à un seul électron soumis à un champ magnétique de magnitude $B = B_z$ sera donnée par :

$$\begin{aligned} E_{B \neq 0} &= E_n + E_B \\ &= E_n + \frac{e}{2m_e} L_z B, \end{aligned} \quad (2.37)$$

où E_n est l'énergie quantifiée avant la mise en marche du champ magnétique \mathbf{B} . En prenant en considération la quantification de la composante L_z donnée par l'éq.(2.35), l'équation précédente s'écrit

$$E_{B \neq 0} = E_n + m_l \frac{e\hbar}{2m_e} B. \quad (2.38)$$

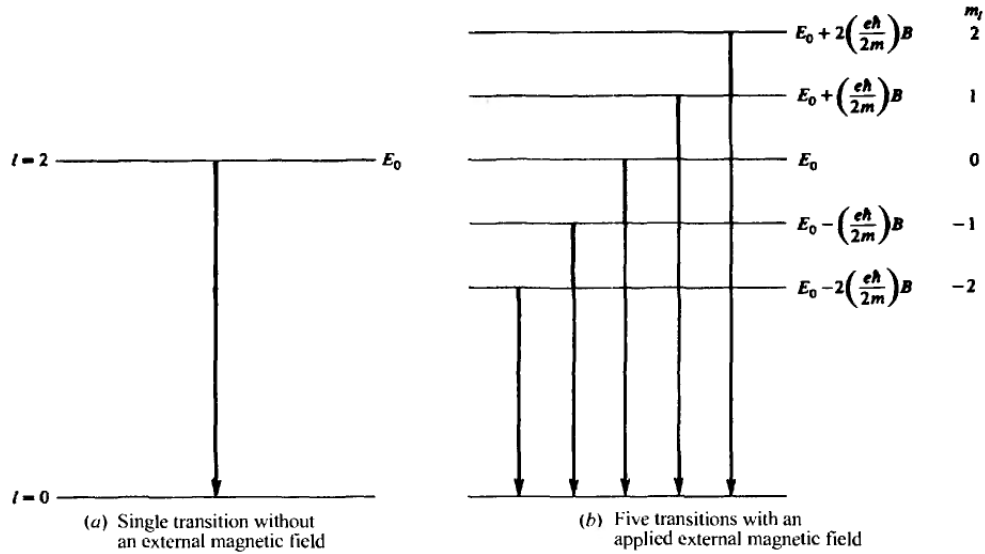


Figure 2.5. Représentation de l'effet Zeeman : subdivision d'un niveau d'énergie E_n pour un état quantique avec $l = 2$ en plusieurs sous-niveaux d'énergie sous l'effet du champ magnétique extérieur [3].

Ainsi, en présence d'un champ magnétique extérieur chaque niveau d'énergie E_n sera divisé en $2l + 1$ sous-niveaux d'énergie suivant les $2l + 1$ valeurs possibles de m_l . La séparation entre les sous-niveaux d'énergie sera proportionnelle à l'intensité B du champ magnétique auquel l'atome est soumis. Le facteur

$$\begin{aligned} \mu_B &= \frac{e\hbar}{2m_e} = 5.79 \times 10^{-5} \text{eV/T} \\ &= 9.27 \times 10^{-24} \text{J/T} \end{aligned} \quad (2.39)$$

est appelé le magnéton de Bohr (*the Bohr magneton*) ou aussi le magnéton de Bohr-Procopiu.

La mécanique quantique prédit alors qu'il existe encore plus de niveaux d'énergie lorsque l'atome est soumis à un champ magnétique. À cet effet, des lignes spectrales additionnelles seront détectées sur le spectre d'émission de l'atome comme l'illustre la Fig. 2.5. Ces prédictions sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux aboutissant à l'effet Zeeman. La subdivision discrète des niveaux d'énergie constitue alors une évidence expérimentale de la quantification du moment cinétique orbital suivant les prédictions de la mécanique quantique. Si l'orientation du moment cinétique orbital n'était pas quantifiée, la composante L_z aurait pu prendre n'importe quelle valeur (comme dans la théorie de Bohr) et le spectre atomique aurait été continu.

Il faut noter que cette analyse explique uniquement l'effet Zeeman *normal* (*normal Zeeman effect*). D'autres transitions ont été observées dans l'expérience de Zeeman et font partie de l'effet Zeeman *anomal* (*anomalous Zeeman effect*). Ce dernier implique l'effet du moment cinétique de spin auquel nous nous intéresserons dans la prochaine section.

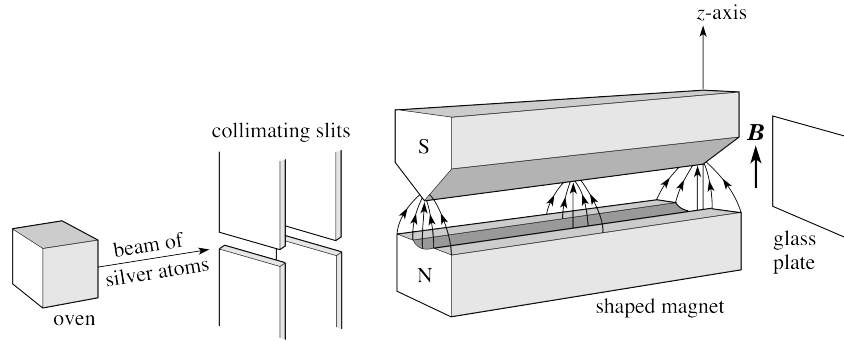


Figure 2.6. Représentation de l'expérience de Stern-Gerlach [4].

2.3.5 L'expérience de Stern-Gerlach

Dans l'expérience de Stern-Gerlach (S-G) réalisée en 1921, un faisceau d'atomes d'argent (^{47}Ag) ayant un moment cinétique orbital total nul, passe à travers un champ magnétique in-homogène. Les atomes sont collectés sur un écran photographique comme le montre la Fig.2.6. Toute déviation du faisceau atomique de sa direction initiale est détecté sur l'écran.

Le rôle du champ magnétique in-homogène est de produire une force de déviation sur n'importe quel moment magnétique existant dans le faisceau. Si le champ magnétique est homogène chaque moment magnétique subira uniquement un moment de force (*a torq*) mais pas de force de déviation. Dans un champ magnétique in-homogène une forte force de déviation donnée par

$$\mathbf{F} = \nabla(\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) \quad (2.40)$$

s'applique sur chaque moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$. Pour la situation de la Fig. 2.6 où \mathbf{e}_z correspond à l'axe vertical nous aurons

$$F_z = \mu \cos \theta \frac{dB}{dz}, \quad (2.41)$$

où θ est l'angle entre le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ et le champ magnétique \mathbf{B} et dB/dz est le gradient du champ magnétique in-homogène.

L'expérience montre que lorsque le faisceau arrive sur l'écran de détection il est séparé en deux parties distinctes avec le même nombre d'atomes en haut et en bas du point où le faisceau est détecté en l'absence d'un champ magnétique. Sachant que les atomes ont un moment orbital total nul et ainsi un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}_L$ résultant du mouvement orbital des électrons nul (voir éq.(2.22)), il est naturel de déduire que la déviation du faisceau atomique observée dans l'expérience est due à un autre type de moment magnétique.

2.3.6 Le spin de l'électron

En 1925, dans le but d'expliquer l'expérience de Stern-Gerlach, les physiciens S.A. Goudsmit et G. E. Uhlenbeck ont suggéré que l'électron possède un moment angulaire intrinsèque appelé le spin de l'électron noté \mathbf{S} . Ce moment angulaire de spin va donner lieu à un moment magnétique de spin $\boldsymbol{\mu}_S$. Ce dernier

serait responsable de la déviation du faisceau observée lors de l'expérience de Stern-Guerlach. De plus, le spin \mathbf{S} est quantifié en amplitude et en direction de façon similaire que le moment angulaire orbital \mathbf{L} . En effet, les deux points séparés observés lors de l'expérience de Stern-Guerlach montrent que le moment angulaire de spin ne peut avoir que deux projections (directions) possibles.

Dans la section précédente nous avons pu montrer que pour le moment cinétique orbital caractérisé par le nombre quantique orbital l , la composante L_z dans la direction du champ magnétique peut avoir $2l + 1$ valeurs discrètes possibles suivant les $2l + 1$ valeurs possibles du nombre quantique magnétique m_l aboutissant à $2l + 1$ directions possibles du vecteur moment cinétique orbital \mathbf{L} . De la même manière, si nous spécifions le moment angulaire de spin \mathbf{S} par un nombre quantique de spin s , sachant qu'il n'existe que deux orientations possibles (suivant les résultats de l'expérience de Stern-Guerlach), nous aurons $2 = 2s + 1$. Ceci donne la valeur unique de $s = 1/2$. L'amplitude du moment angulaire de spin sera donc :

$$S = \sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar, \quad (2.42)$$

La composante S_z du moment angulaire de spin suivant l'axe \mathbf{e}_z (axe vertical dans la Fig. 2.6) sera donnée par

$$S_z = m_s \hbar, \quad \text{avec : } m_s = -s, s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}. \quad (2.43)$$

Les deux orientations du spin sont généralement dites *spin up* pour $m_s = 1/2$ et *spin down* pour $m_s = -1/2$.

Le moment magnétique de spin de l'électron $\boldsymbol{\mu}_S$ est proportionnel à son moment angulaire intrinsèque \mathbf{S} à travers la relation

$$\boldsymbol{\mu}_S = -g_S \frac{e}{2m_e} \mathbf{S}, \quad (2.44)$$

où la constante adimensionnelle $g_S \approx 2$ est appelée le facteur de Landé (*Landé factor or spin g-factor*).

Il est à noter que d'autres particules que l'électron, tel que le proton et le neutron, possèdent aussi un moment angulaire de spin.

2.3.7 Interaction spin-orbit

Nous avons expliqué dans la section 2.2.3 qu'un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$ placé dans un champ magnétique \mathbf{B} possède une énergie potentielle magnétique $E_B = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$. Nous avons aussi vu que dans un modèle semi-classique et dans le référentiel inertiel du noyau, l'électron tourne autour du noyau avec un moment orbital angulaire \mathbf{L} et produit alors un champ magnétique \mathbf{B}_e semblable à celui d'un aimant avec un moment magnétique $\boldsymbol{\mu}_L$. D'autre part, dans le référentiel inertiel de l'électron, le noyau tourne autour de l'électron avec la même vitesse et produit à son tour un champ magnétique \mathbf{B}_N proportionnel à \mathbf{L} . Ce champ magnétique interne produit par la charge positive du noyau va agir sur le moment magnétique de spin de l'électron $\boldsymbol{\mu}_S$ pour produire une énergie potentielle

magnétique de spin E_S tel que :

$$E_S \propto \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.45)$$

Ainsi, la correction de l'énergie atomique par cette énergie potentielle due à l'interaction spin-orbit va séparer chaque niveau d'énergie E_n de l'électron (de l'atome) avec $\mathbf{L} \neq 0$ en deux niveaux d'énergies

$$E = E_n + E_S. \quad (2.46)$$

correspondants aux deux valeurs de S_z possibles $\pm 1/2\hbar$.

2.3.8 Structure fine

Les nouveaux niveaux d'énergie obtenus après la prise en considération de l'interaction spin-orbit constituent la structure fine atomique. Les niveaux d'énergie additionnels donnent lieu à des lignes spectrales additionnelles qui peuvent être observées avec des spectroscopes à haute résolution.

2.3.9 Moment angulaire total

Un électron dans un atome possède deux moments angulaires : le moment angulaire orbital de part son mouvement autour du noyau et le moment angulaire de spin (intrinsèque, généralement considéré comme étant de part son mouvement autour de lui même). Le moment angulaire total est obtenu à partir de l'addition vectorielles des deux moment angulaires de l'électron

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}. \quad (2.47)$$

Le moment angulaire total représente le changement de la torsion totale appliquée au système atomique. Son amplitude est quantifiée :

$$J = \sqrt{j(j+1)}\hbar, \quad (2.48)$$

où le nombre quantique j prend les valeurs $l+s, l+s-1, \dots, l-s$. La composante du moment angulaire total suivant l'axe \mathbf{e}_z est elle aussi quantifiée comme suit :

$$J_z = m_j \hbar, \quad m_j = j, j-1, \dots, -j. \quad (2.49)$$

2.4 Solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire

Dans un atome à un seul électron l'électron de charge $-e$ est soumis au potentiel central de Coulomb du noyau de charge Ze de la forme

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r}, \quad (2.50)$$

et l'Hamiltonien du système sera donné par

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r). \quad (2.51)$$

L'équation de Schrödinger stationnaire pour un atome hydrogénéoïde s'écrit alors sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - V(r) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (2.52)$$

Nous allons présenter dans cette section les solutions de l'équation de Schrödinger stationnaire dans les coordonnées sphériques. Cela revient à déterminer les fonctions propres $\psi(\mathbf{r})$ et les valeurs propres E de l'Hamiltonien.

2.4.1 Fonctions d'ondes stationnaires

Puisque le potentiel d'interaction (2.50) est central, la fonction d'onde $\psi(\mathbf{r})$ peut être écrite en terme de coordonnées sphériques :

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(r, \theta, \phi). \quad (2.53)$$

Dans ce type de coordonnées le Laplacien s'écrit :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (2.54)$$

Notons que la partie angulaire du Laplacien ci-dessous rappelle la forme de l'opérateur $\hat{\mathbf{L}}^2$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]. \quad (2.55)$$

Nous pouvons ainsi écrire

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2\mu r^2} + V(r). \quad (2.56)$$

Nous avons expliqué auparavant que les variables radiales et angulaires peuvent être séparées et la fonction d'onde solution à l'équation (2.52) peut prendre la forme

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \varphi), \quad (2.57)$$

où $\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)$ représente l'état quantique spécifié par le nombre quantique principal n , le nombre quantique du moment orbital l et le nombre quantique magnétique m_l . $R_{n,l}(r)$ représente les fonctions d'ondes radiales correspondantes à l'état désigné par n et l normalisée par la relation

$$\int R_{n,l}(r) r^2 dr = 1. \quad (2.58)$$

La partie angulaire s'écrit quand à elle en fonction des harmoniques sphériques $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ qui correspondent à l'état spécifié par l et m_l normalisée par la relation

$$\int \int |Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2 \sin \theta d\theta d\varphi = 1. \quad (2.59)$$

La combinaison de ces fonctions permet d'obtenir la fonction d'onde décrivant l'état stationnaire du système spécifié par la combinaison (n, l, m_l) avec une énergie E donnée par l'équation de Schrödinger stationnaire (2.52).

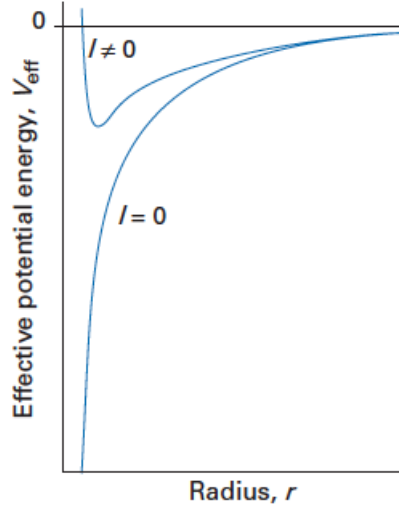


Figure 2.7. Potentiel effectif V_{eff} ressenti par l'électron dans un atome à un seul électron pour $l = 0, 1, 2, 3$ en fonction de son rayon [5].

Fonctions d'onde radiales

Les fonctions d'onde radiales $R_{n,l}(r)$ vérifient l'équation d'onde radiale

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] + V(r) \right\} R_{n,l}(r) = ER_{n,l}(r), \quad (2.60)$$

que nous pouvons écrire sous la forme

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + V_{\text{eff}}(r, l) \right\} R_{n,l}(r) = ER_{n,l}(r), \quad (2.61)$$

où

$$V_{\text{eff}}(r, l) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}, \quad (2.62)$$

représente le potentiel effectif incluant le terme répulsive centrifuge en plus du potentiel de Coulomb. Comme le montre la Fig.2.7, pour $l \neq 0$ le potentiel effectif devient répulsif à l'origine et cela induit que mis à part pour $l = 0$, la fonction d'onde du système sera nulle à l'origine (pour toutes les valeurs $l \neq 0$).

Considérons à présent le comportement asymptotique de l'eq.(2.61). Quand $r \rightarrow \infty$ nous aurons $V_{\text{eff}} \rightarrow 0$ et l'eq.(2.61) devient

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} E_n \right] R_{n,l}(r) = 0, \quad (2.63)$$

dont la solution a la forme

$$R_{n,l}(r) = e^{\pm ir\sqrt{2\mu E/\hbar^2}} \quad (2.64)$$

Pour une énergie $E > 0$ l'exposant est imaginaire et l'électron est décrit par une onde plane non liée.

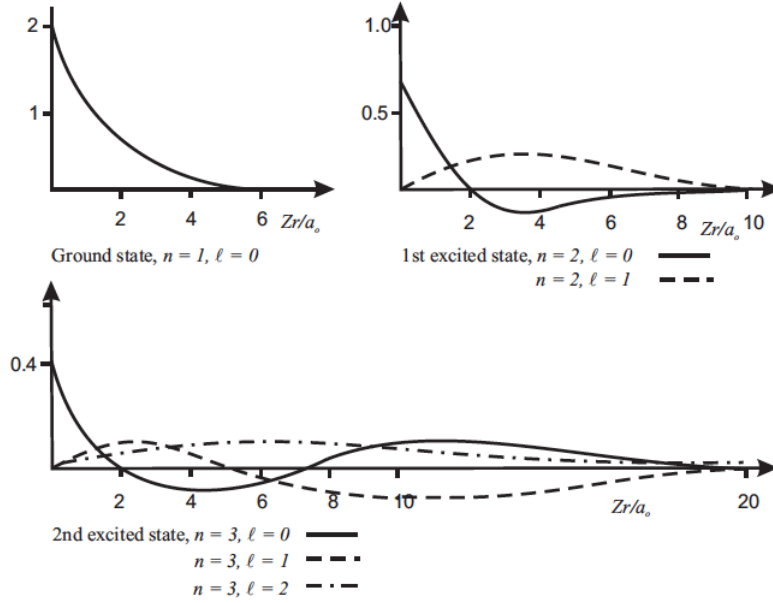


Figure 2.8. Fonctions d'onde radiales $R_{n,l}(r)$ de l'état fondamental et des deux premiers état excités [6].

Pour les états liés nous souhaiterons que $R_{n,l}(r) \rightarrow 0$ pour $r \rightarrow \infty$. Cela requiert une énergie $E < 0$ et le signe moins dans l'exposant. Dans ce cas, la solution à l'éq. (2.61) doit prendre la forme

$$R_{n,l}(r) = f(r)e^{-r\sqrt{-2\mu E/\hbar^2}}, \quad (2.65)$$

où $f(r)$ est une fonction qui doit être fini à l'origine. En effet, les fonctions d'ondes radiales peuvent être écrites en terme des fonctions hypergéométriques sous la forme :

$$R_{n,l}(r) = \frac{1}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{2n(n-l-1)}} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} e^{-\left(\frac{Zr}{na_0}\right)} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l \times F\left(l+1-n, 2l+2, \frac{2Zr}{na_0}\right), \quad (2.66)$$

ou encore en fonction des polynômes de Legendre

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \frac{2Z}{na_0}^{3/2} e^{-\left(\frac{Zr}{na_0}\right)} \left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l \times L_{n+1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right), \quad (2.67)$$

où a_0 est le rayon de Bohr $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e} \left(\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}\right)$. Les expressions explicites des

quatre premières fonctions d'ondes radiales sont données par :

$$R_{10} = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}, \quad (2.68)$$

$$R_{20} = 2 \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}, \quad (2.69)$$

$$R_{21} = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{2a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}, \quad (2.70)$$

$$R_{30} = 2 \left(\frac{Z}{3a_0} \right)^{3/2} \left[1 - 2 \left(\frac{Zr}{3a_0} \right) + \frac{2}{3} \left(\frac{Zr}{3a_0} \right)^2 \right] e^{-Zr/3a_0}. \quad (2.71)$$

Fonctions d'onde angulaires

La partie angulaire de la fonction d'onde correspond aux harmoniques sphériques $Y_{l,m_l}(\theta, \phi)$. Ces dernières sont les fonctions propres simultanées de $\hat{\mathbf{L}}^2$ et \hat{L}_z . Elles satisfont les équations

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m_l}(\theta, \phi), \quad (2.72)$$

et

$$\hat{L}_z Y_{l,m_l}(\theta, \phi) = m_l \hbar Y_{l,m_l}(\theta, \phi). \quad (2.73)$$

Les $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ décrivant la partie angulaire de la fonction d'onde sont données par :

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad (2.74)$$

avec $P_l^m(\cos\theta)$ les polynômes de Legendre associés

$$P_l^m(x) = \frac{1}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l. \quad (2.75)$$

Les harmoniques sphériques sont orthogonales et normalisées. Les trois premières (suivant les valeurs de l et m_l) prennent les valeurs suivantes :

$$Y_{00}(\theta, \varphi) = \sqrt{1/4\pi}, \quad (2.76)$$

$$Y_{10}(\theta, \varphi) = \sqrt{3/4\pi} \cos\theta, \quad (2.77)$$

$$Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp \sqrt{3/8\pi} \sin\theta e^{\pm i\varphi}. \quad (2.78)$$

Les formes géométriques des harmoniques sphériques présentées dans la Fig.2.9 correspondent à la partie angulaire de la distribution spatiale de la densité électronique dans l'atome. En effet, la partie angulaire des fonction d'ondes spécifie la forme de la distribution électronique alors que la partie radiale spécifie la taille de l'orbitale atomique.

En conclusion de cette section, la combinaison de nos solutions radiales et angulaires donne la fonction d'onde non relativiste tri-dimensionnelle d'un atome à électron unique

$$\psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \varphi), \quad (2.79)$$

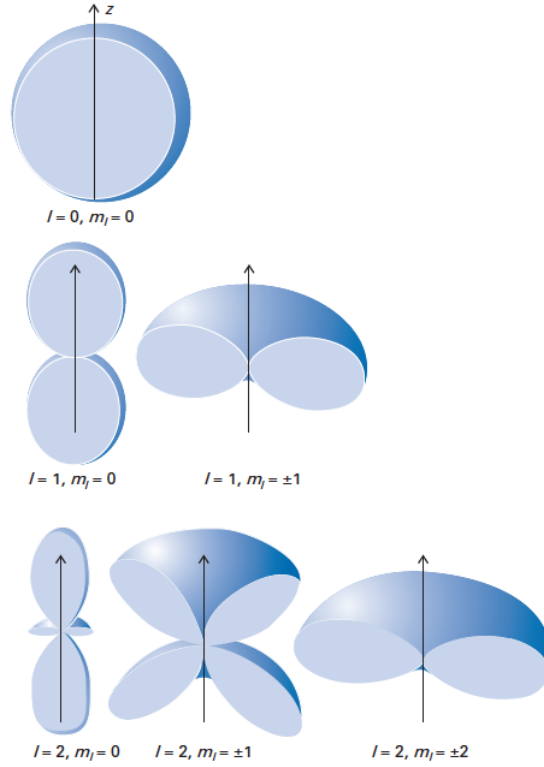


Figure 2.9. Représentation en coordonnées sphériques des harmoniques sphériques $|Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)|^2$ pour $l = 0, 1, 2$ et $m_l = -l, \dots, l$. Les fonctions d'onde correspondantes $|\psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \varphi)|^2$ prennent les mêmes formes géométriques [5].

appelée *orbitale atomique* d'énergie

$$E_n = \langle \psi_{n,l,m_l} | \hat{H} | \psi_{n,l,m_l} \rangle, \quad (2.80)$$

$$= -\frac{1}{n^2} \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu}{2\hbar^2}. \quad (2.81)$$

NB : Une description plus rigoureuse de la notion d'orbitale atomique implique la prise en considération de la partie spin à travers l'introduction de la fonction χ_s , fonction propres des opérateurs S et S_z avec les valeurs propres $s(s+1)$ et m_s respectivement. La fonction d'onde s'écrira alors sous la forme

$$\psi_{n,l,m_l,m_s}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \chi_s(m_s) \quad (2.82)$$

Une orbitale atomique est ainsi la fonction d'onde d'un électron unique à l'état quantique (n, l, m_l, m_s) .

Une nomination est attribuée aux états atomiques suivant leurs nombres quantique orbital l :

l	0	1	2	3	4	5
nomination	s	p	d	f	g	h

Par exemple, l'état avec $n = 3$ et $l = 2$ est appelé l'état $3d$.

2.4.2 Distribution spatiale de la densité électronique

Nous avons à présent les outils nécessaires pour parler du comportement de l'électron dans un atome. Pour cela nous rappelons qu'en mécanique quantique la quantité

$$|\psi(\mathbf{r})|^2 = \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \quad (2.83)$$

vérifiant la condition

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1, \quad (2.84)$$

représente (suivant Max Born) la probabilité par unité de volume ou la densité de probabilité de trouver l'électron à la position \mathbf{r} dans un ensemble spécifique de coordonnées (par exemple $\mathbf{r}(r, \theta, \varphi)$ dans le cas des coordonnées sphériques). Il est possible de modéliser cette densité de probabilité comme un nuage dans lequel l'électron se trouve partout simultanément (au même instant). Ainsi, alors que $\psi(\mathbf{r})$ regroupe -mathématiquement parlant- toute les informations sur l'électron, la grandeur mesurable est $|\psi(\mathbf{r})|^2$. Il y a une grande probabilité de trouver l'électron à la position \mathbf{r} où $|\psi(\mathbf{r})|^2$ est grandes. Cependant, il ne faut pas imaginer -suivant l'image classique- l'électron comme une corpuscule dans la position \mathbf{r}_1 au moment t_1 et à \mathbf{r}_2 au moment t_2 . La fonction d'onde de l'électron $\psi(\mathbf{r})$ décrit plutôt l'électron comme une onde qui existe dans un espace abstrait. Quand nous faisons une mesure, nous projetons l'électron dans un espace physique avec des paramètres classiques (position et quantité de mouvement).

Les courbes des fonctions radiales montrée sur la Fig. 2.8 ainsi que les formes géométriques des harmoniques sphériques présentées sur la Fig. 2.9, constituent une représentation des orbitales atomiques exprimant les endroits les plus probables de trouver l'électron orbitant autour du noyau suivant l'état quantique de ce dernier exprimé par la combinaison de ses nombres quantiques (n, l, m_l) .

2.4.3 Classification des états non-relativistes

Rappelons que la fonction d'onde non-relativiste de l'atome d'Hydrogène (ou autre atome à un seul électron) $\psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r})$ est caractérisée par les trois nombres quantiques : $n = 1, \dots, \infty$, $l = 0, \dots, n - 1$ et $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$. Nous discutons dans cette section la classification des fonctions d'ondes atomiques suivant leurs parité et leurs dégénérescenceⁱⁱⁱ.

Parité

La fonction d'onde est dite de parité positive (ou paire) si $\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$ et elle est dite de parité négative (ou impaire) si $\psi(-\mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r})$. L'inversion $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$ qui consiste en l'inversion

$$x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z, \quad (2.85)$$

se traduit en coordonnées sphériques par

$$r \rightarrow -r, \theta \rightarrow \pi - \theta, \varphi \rightarrow \varphi + \pi. \quad (2.86)$$

iii. Pour la classification des états relativistes de l'atome d'Hydrogène consultez la référence [7] p. 25.

La parité est ainsi déterminée uniquement par la partie angulaire de la fonction d'onde $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi) \propto P_l^{m_l}(\cos \theta)e^{im_l\varphi}$. Il est possible de montrer que :

$$Y_{l,m_l}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{l,m_l}(\theta, \varphi), \quad (2.87)$$

et par conséquent

$$\psi(-\mathbf{r}) = (-1)^l \psi(\mathbf{r}). \quad (2.88)$$

Il est intéressant de remarquer que les nombres quantiques n et m_l ne participent pas à la parité.

Dégénérescence

Chaque état d'énergie E_n (déterminé par une valeur de n) est dégénéré n^2 fois, avec n^2 combinaisons uniques de valeurs pour l et m_l . Par exemple, l'état $1s$ correspondant à $n = 1, l = 0$, n'est pas dégénéré, alors que pour $n = 2$ nous distinguons 4 états dégénérés : un état $2s$ ($n = 2, l = 0, m_l = 0$) et trois états $2p$ ($n = 2, l = 1, m_l = 0, \pm 1$).

2.4.4 Valeurs moyennes

En utilisant les fonctions d'ondes normalisées de l'atome d'Hydrogène, nous pouvons calculer les valeurs moyenne de différents opérateurs. Comme simple exemple, la valeur moyenne de la distance r entre le noyau et l'électron quand l'atome d'Hydrogène est à l'état fondamental est donnée par

$$\langle r \rangle_{100} = \langle \psi_{100} | r | \psi_{100} \rangle, \quad (2.89)$$

$$= \int \psi_{100}^*(\mathbf{r}) r \psi_{100}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (2.90)$$

$$= \frac{3a_\mu}{2Z}, \quad (2.91)$$

où $a_\mu = a_0(m_e/\mu)$. Plus généralement, pour un état $\psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r})$ nous aurons

$$\langle r \rangle_{nlm_l} = \int \psi_{n,l,m_l}^*(\mathbf{r}) r \psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r}) dr, \quad (2.92)$$

$$= a_\mu \frac{n^2}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right] \right\}. \quad (2.93)$$

que nous pouvons interpréter comme la taille de l'atome d'Hydrogène à l'état $\psi_{n,l,m_l}(\mathbf{r})$. Il est possible de montrer que

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm_l} = \frac{Z}{a_\mu n^2}, \quad (2.94)$$

et déduire la valeur moyenne de l'énergie potentielle de l'électron dans l'atome d'Hydrogène $V(r) = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0)r$ comme suit :

$$\langle V \rangle_{nlm_l} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm_l} \quad (2.95)$$

$$= -\frac{Z^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0) a_\mu} \frac{1}{n^2} \quad (2.96)$$

$$= 2E_n. \quad (2.97)$$

Nous pouvons ainsi déduire la valeur moyenne de l'opérateur énergie cinétique $T = p^2/2\mu$ qui sera donnée par :

$$\langle T \rangle_{nlm_l} = E_n - \langle V \rangle_{nlm_l}, \quad (2.98)$$

$$= -E_n. \quad (2.99)$$

Les détails de calcul pour obtenir les valeurs moyennes présentées ci-dessus peuvent être consultées sur la référence [9] (p. 145).

2.5 Exercices

Exercice 1

1. Déterminez la plus courte et la plus longue longueur d'onde de la série de Lyman du spectre de l'atome d'Hydrogène.
2. Déterminez les longueurs d'onde de l'atome d'Hydrogène appartenant à la série de Lyman et faisant partie du spectre optique visible ($\lambda = 380 \text{ nm} - 770 \text{ nm}$).
3. Déterminez les longueurs d'onde de l'atome d'Hydrogène appartenant à la série de Balmer et faisant partie du spectre optique visible ($\lambda = 380 \text{ nm} - 770 \text{ nm}$).

Exercice 2

1. Suivant la théorie de Bohr, calculez :
 - a. L'énergie d'ionisation de l'atome d'Hydrogène ^1H à l'état fondamental.
 - b. L'énergie de la seconde ionisation de l'ion d'hélium $^2\text{He}^{+1}$ à l'état fondamental.
2. Expliquez qualitativement la différence entre les deux valeurs.

Exercice 3

Des électrons d'énergie 12.8 eV sont tirés sur des atomes d'Hydrogène dans un tube à gaz. En supposant que les atomes sont à l'état fondamental, déterminez (dans le cadre de la théorie de Bohr) les longueurs d'ondes possibles, appartenant à la série de Balmer, de la lumière émise par les atomes.

Exercice 4

L'énergie d'ionisation de l'atome de Lithium ^3Li obtenue expérimentalement est de 5.39 eV.

1. Donnez la configuration électronique de cet élément.
2. Calculez l'énergie d'ionisation de l'hydroginoïde $^3\text{Li}^{2+}$ suivant la théorie de Bohr dans le cas où l'électron est sur la couche $2s$.
3. Comparez le résultat de la théorie de Bohr au résultat expérimental et expliquez la différence.
4. Calculez l'énergie d'ionisation de l'hydroginoïde $^3\text{Li}^{2+}$ suivant la théorie de Bohr dans le cas où l'électron est sur la couche $1s$.
5. Calculez l'énergie d'ionisation de l'atome d'Hydrogène à l'état fondamental et comparez le résultat au résultat de la question précédente. Expliquez la différence.

Exercice 5

Dans la théorie de Bohr, combien de tour fera un électron dans le premier état excité autour de l'atome, sachant que le temps de vie de cet état excité est de 10^{-8}s ?

Exercice 6

En utilisant les résultats de la mécanique quantique, calculez les moments magnétiques possibles pour le niveau $n=3$.

Exercice 7

En quoi consiste l'effet Zeeman et comment la mécanique quantique peut-elle

l'expliquer ?

Exercice 8

Déterminez la séparation Zeeman normale de la ligne verte de l'Hydrogène (4861 Å) quand les atomes d'Hydrogène sont placés dans un champ magnétique d'amplitude 0.009 T.

Exercice 9

La longueur d'onde d'une transition atomique entre les états $l = 2$ et $l = 1$ est de 1000 Å.

a) Déterminez les longueurs d'ondes observées pour la même transition lorsque l'atome est soumis à un champ magnétique de 1 T.

b) En utilisant la convention $\Delta m = m_{arrivee} - m_{depart}$, représentez schématiquement les transitions autorisées et les longueurs d'ondes qui leurs correspondent.

($e\hbar/2m_e = 0.927 \times 10^{-23}$ J/T = 5.79×10^{-5} eV/T, $hc = 12.4 \times 10^3$ eV·Å)

Exercice 10

a) En quoi consiste l'interaction spin-orbite dans un atome d'Hydrogène ?

b) Quelles sont les conséquences de cette interaction sur le diagramme d'énergie de l'atome ?

Exercice 11

Soit un atome hydroginoïde ayant un nombre de mass $A=173$ et un nombre atomique $Z=70$. La fonction d'onde de l'électron dans cet atome est donnée par

$$\psi(r) = Ce^{-ra_0/Z},$$

avec $C = 1/\sqrt{\pi a_0^3}$.

1. Quelle est la signification physique de $\psi(r)$?
2. Quel est l'intérêt de la constante de normalisation C ?
3. Calculez la probabilité pour que l'électron soit à l'intérieur du noyau de rayon $R = 1.2 \times A^{1/3}$ fm.

Chapitre 3

Atomes à Plusieurs Électrons

Contrairement à l'atome d'Hydrogène et les atomes hydrogénoïdes composés d'un noyau et d'un seul électron, il n'est pas possible d'obtenir une solution analytique exacte à l'équation de Schrödinger pour les atomes composés d'un noyau et de deux électrons ou plus (système à plus de deux particules). Des méthodes perturbatives peuvent être utilisées dans le cas des atomes légers à deux électrons (Hélium) ou trois électrons (Lithium). Cependant, ces méthodes deviennent insuffisantes pour un nombre d'électrons plus important. En effet, un traitement détaillé d'un atome à plusieurs électrons nécessite de prendre en considération :

- i. L'énergie cinétique des électrons ainsi que leurs énergies potentielles dans le champ électrostatique attractive de Coulomb du noyau.
- ii. La répulsion électrostatique Coulombienne entre les électrons.
- iii. L'interaction magnétique des spins des électrons avec leurs moments orbitaux (interaction spin-orbit).
- iv. D'autres effets tel que l'interaction spin-spin entre électrons, différentes corrections attractives, corrections radiatives et nucléaires dues à la masse finie du noyau, à sa taille finie, au moment dipolaire magnétique ... etc.

Dans l'étude qui suit, nous allons négliger dans un premier temps l'interaction spin-orbite (iii) ainsi que tous les "petits" effets mentionnés dans (iv). Ainsi, nous prendrons en considération uniquement l'interaction Coulombienne attractive entre chaque électron et le noyau (que nous supposons de masse infinie) en plus de la force de répulsion mutuelle entre les électrons. L'Hamiltonien de l'atome à N électrons en l'absence d'un champ extérieur s'écrit alors sous la forme

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (3.1)$$

où r_i représente la coordonnée relative de l'électron i par rapport au noyau et $r_{ij} = |r_i - r_j|$ est la distance entre les électrons i et j . Chaque terme de la première somme représente l'Hamiltonien d'un électron unique. C'est la seconde

somme, terme d'interaction mutuelle entre les électrons aussi connu comme l'interaction électrostatique, qui différencie l'Hamiltonien des atomes à plusieurs électrons de celui des atomes hydrogénoïdes que nous avons étudié dans le chapitre précédent.

L'étude des états liés du système consiste à trouver les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger (pour la fonction d'onde purement spatiale sans la composante spin) :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (3.2)$$

où

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (3.3)$$

est la fonction d'onde du système à plusieurs particules et E l'énergie totale du système.

Comme nous en avons déjà fait allusion, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger à N corps est très difficile et des approximations doivent être utilisées pour l'étude des atomes à plusieurs électrons. La plus simple des approximations est l'approximation du champ moyen central (*mean central field approximation*).

3.1 Approximation champ moyen central

L'approximation du champ moyen central repose sur le modèle des électrons indépendants. Elle consiste à supposer que dans un atome à N électrons, chaque électron se déplace indépendamment des autres ($N - 1$) électrons de l'atome et que le champ électrique agissant sur n'importe quel électron, composé du champ électrique du noyau ainsi que celui de tous les autres électrons de l'atome, est de symétrie sphérique (champ central) et identique pour tous les électrons (champ moyen). Cette approximation stipule alors que l'interaction entre les électrons peut être représentée par un potentiel central moyen qui peut être ajouté au potentiel de Coulomb du noyau pour donner un potentiel effectif $U(r)$ agissant sur chaque électron. Ainsi, l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde mono-électronique $\psi(\mathbf{r}_i)$ donnée par

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U(r_i) \right] \psi(\mathbf{r}_i) = E_i \psi(\mathbf{r}_i), \quad (3.4)$$

possède la même forme que l'eq.(2.29) avec $V(r) = -Ze^2/4\pi\epsilon_0 r$ remplacé par $U(r)$. Un produit de N orbitales atomiques mono-électroniques de la forme

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2) \cdots \psi(\mathbf{r}_N) \quad (3.5)$$

est ainsi fonction propre de l'Hamiltonien (3.1) et solution du modèle à électrons indépendants pour un atome comprenant N électrons.

Rappelons qu'en plus de l'approximation champ moyen central, nous avons négligé l'interaction spin-orbite ainsi que d'autres effets mentionnés dans (iv). Ainsi, les résultats obtenus à travers cette approximation formeront une solution d'ordre zéro à laquelle des corrections perturbatives, incluant l'interaction

spin-orbit par exemple, peuvent être apportées pour obtenir des solutions plus exactes.

Dans l'approximation du champ central moyen, puisque le potentiel agissant sur chaque électron est central, la partie spatiale des orbitales atomiques mono-électroniques $\psi(\mathbf{r})$ peut être décomposée

$$\psi(\mathbf{r}) = R'_{nl}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \varphi), \quad (3.6)$$

où la composante angulaire $Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$ reste identique à la partie angulaire des orbitales atomiques de l'atome d'Hydrogène. La partie radiale $R'_{nl}(r)$ quand à elle sera solution de l'équation

$$-\left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2}\right) R'_{nl}(r) + U(r)R'_{nl}(r) = E_n R'_{nl}(r). \quad (3.7)$$

Par conséquent, les solutions radiales $R'_{nl}(r)$ à partir des quelles nous pouvons aboutir aux orbitales atomiques $\psi(\mathbf{r})$ afin de décrire la structure et la dynamique des atomes à plusieurs électrons dépend de l'expression exacte de $U(r)$. Plus de détails à ce sujet sont disponibles sur la p. 290 de [9].

3.2 Principe d'exclusion de Pauli

Nous avons jusque là étudié des systèmes quantiques à plusieurs niveaux d'énergie mais ne possédant qu'un seul électron (hydrogénoïdes). Nous avons trouvé que le comportement de l'électron est décrit à travers les valeurs des ses quatre nombres quantiques n, l, m_l, m_s . Lorsque ces quatre nombres quantiques sont connus nous disons que l'état du système à électron unique est spécifié.

En analysant les données spectroscopiques des atomes à plusieurs électrons, Wolfgang Pauli est arrivé à conclure en 1924 que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique. Autrement dit, deux électrons ne peuvent pas posséder la même combinaison de nombres quantiques (n, l, m_l, m_s) . Ceci est appelé le principe d'exclusion de Pauli. Ce principe permet l'explication de la configuration électronique des atomes et ainsi du tableau périodique des éléments.

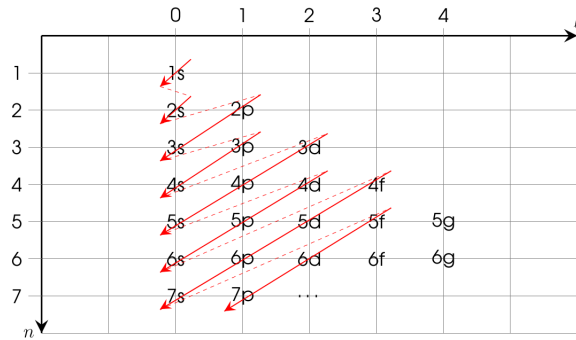
3.3 Modèle en couches

Dans le modèle d'électrons indépendants, l'état de chaque électron est spécifié par une combinaison n, l, m_l, m_s .

Les électrons ayant la même valeur de n occupent la même couche électronique. Les différentes couches électroniques sont désignées par des lettres majuscules suivant la valeur de n

Valeurs de n :	1	2	3	4
Lettre de la couche :	K	L	M	N

Dans une même couche spécifiée par une valeur de n les valeurs possibles de l sont $0, 1, \dots, n-1$. Chaque valeur de l définit une sous-couche électronique (orbitale atomique) et est désignée par une lettre minuscule comme suit



nombre maximal d'électrons $2n^2$, par ex. $2s^2 2p^6$ pour la couche $n = 2$.

L'ordre de distribution des électrons sur les sous-couches des atomes électriquement neutres à l'état fondamental, répondant aux principes discutés dans cette section, est donné par une méthode empirique dite la règle de Klechkowski illustrée sur la Fig.3.1. Une configuration électronique d'un atome dans son état fondamental décrit la distribution de ses électrons sur les états quantiques de plus basses énergies. Par ex. la configuration électronique de l'état fondamental de l'atome de Carbone ($Z = 6$), est $1s^2 2s^2 2p^2$. La configuration électronique définit l'énergie de l'atome à N électrons (dans l'approximation champ moyen central) qui est obtenu à partir de la somme des énergies E_{nl} de chaque électron sur son orbitale atomique.

3.5 Tableau périodique

Les électrons de valence sont les électrons de l'orbitale atomique extérieur ayant la combinaison nl la plus élevée dans la configuration électronique.

Les propriétés physiques et chimiques des éléments résultent de leurs structures atomiques. Ces propriétés dépendent plus particulièrement des électrons de valence (les électrons de l'orbitale atomique extérieur de l'atome et donc les moins liés au noyau). La classification des éléments suivant le tableau périodique connu repose sur cette structure atomique. En effet, le tableau périodique des éléments est constitué de manière à ce que chaque ligne corresponde à une couche électronique (valeur donnée de n).

Gazes rares

Les sauts (de lignes) observés pour $Z = 2, 10, 18, 36, 54$ et 86 correspondent aux gazes rares qui sont chimiquement inactifs et très difficile à ioniser car ayant des sous-couches s et p remplies. À l'exception de l'Hélium ($Z = 2$), les gazes rares correspondent à un remplissage d'une sous-couche p . Cela leur donne une symétrie de charge sphérique impliquant des potentiels d'ionisation extrêmement élevés. En conséquence, dans des conditions normales, les gaz rares ne gagnent ni perdent d'électrons et ne forment pas de liaisons.

Éléments alcalins

Ce sont des éléments qui suivent les gazes rares sur le tableau périodique avec un seul électron en dehors des sous-couche pleines s et p . Ainsi cet électron de valence se déplace dans un potentiel central tel un électron d'un atome hydrogénoïde. L'électron extérieur est bien masqué du noyau par le autre ($Z - 1$) électrons de l'atome. Il est ainsi facilement perdu par l'atome pour former une liaison chimique. Les alcalins sont alors chimiquement réactifs et ont une faible énergie d'ionisation.

3.6 Moments angulaires atomiques

Le moment angulaire orbital d'un atome est obtenu à travers la somme vectorielle des moments angulaires orbitaux des électrons

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{L}_i. \quad (3.8)$$

De même, le moment angulaire de spin de l'atome est le vecteur donné par la somme des moments angulaires de spin individuels des électrons

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i. \quad (3.9)$$

Le moment angulaire total de l'atome est donné par

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{J}_i. \quad (3.10)$$

De la même manière que pour les atomes à un seul électron, les amplitudes des moments angulaires sont quantifiées en amplitude et en direction par :

$$|\mathbf{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar, \quad |\mathbf{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar, \quad |\mathbf{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar, \quad (3.11)$$

$$L_z = M_L\hbar, \quad S_z = M_S\hbar, \quad J_z = M_J\hbar. \quad (3.12)$$

Les nombres quantiques magnétiques de l'atome sont reliés à ceux des électrons par les relations d'additions suivantes

$$M_L = \sum_i (m_l)_i, \quad M_S = \sum_i (m_s)_i, \quad M_J = M_L + M_S. \quad (3.13)$$

En connaissant les valeurs de M_L , M_S et M_J , il est possible de déduire les valeurs de L , S et J à partir des conditions

$$\begin{aligned} M_L &= L, L-1, L-2 \dots, -L, \\ M_S &= S, S-1, S-2 \dots, -S, \\ M_J &= J, J-1, J-2 \dots, -J. \end{aligned}$$

En spectroscopie, la valeur de L correspondant à l'état atomique est désignée par une lettre majuscule selon le tableau suivant :

Valeurs de L :	0	1	2	3
Symbole :	S	P	D	F

Chapitre 4

Transitions Radiatives

Après s'être intéresser à la configuration électronique des atomes à un seul électron ainsi que les atomes à plusieurs électrons et la distribution de leurs électrons sur les niveaux d'énergie (orbitales) atomiques nous allons nous intéresser aux transitions électroniques entre ces niveaux.

4.1 Règles de sélection des transitions atomiques

Les règles de sélection nous permettent de savoir si un atome peut passer ou non d'un état d'énergie donné à un autre état donné à travers les transitions de ses électrons entre les niveaux d'énergie autorisés.

L'approche utilisée pour l'étude des transitions radiatives consiste en l'utilisation de la théorie de perturbation temporelle dans le cadre de l'approximation dipolaire pour arriver à la règle d'or de Fermi. Cette dernière est une formule décrivant le taux de transition (transition par unité de temps) entre un niveaux d'énergie atomique et d'autres niveaux dans un continuum. Cette approche, qui dépasse le contexte de ce cours, est expliquée en détails dans le Chapitre 2 de la référence [9].

4.1.1 Atomes à un seul électron

À travers la mécanique quantique il est possible de montrer que dans un atome à un seul électron les transitions atomiques autorisées entre les niveaux d'énergie de l'atome sont celles qui satisfont les règles suivantes :

- différence sur le nombre quantique magnétique : $\Delta m_l = 0, \pm 1$.
- différence sur le nombre quantique orbital : $\Delta l = \pm 1$.

L'opérateur dipôle électrique générant les transitions atomiques ne dépend pas du spin de l'électron. Ainsi la composante du spin de l'électron dans la direction de quantification n'a aucune influence sur les transitions électronique.

Il est à noter que les règles évoquées ci-dessus sont relatives aux transitions dipôle électrique. Les règles de transitions dipôle magnétique ou encore quadri-

pôle électrique sont différentes et ne font pas l'objet de cette section. Ces deux cas de figure sont traités dans le Chapitre 4 (p. 178-179) de la référence [9].

4.1.2 Atomes à plusieurs électrons

Il est possible que l'atome soit excité à un niveau d'énergie plus élevé que le niveau fondamental en absorbant de l'énergie (chaleur, vibration, collision ...). Pour que l'atome puisse revenir à son état fondamental, les transitions atomiques (dipôle électrique) autorisées sont :

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad (4.1)$$

$$\Delta L = 0, \pm 1, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta M_J = 0, \pm 1. \quad (4.2)$$

Comme exception, si $\Delta J = 0$, la transition $J = 0 \rightarrow J' = 0$ et la transition $M_J = 0 \rightarrow M_{J'} = 0$ ne sont pas autorisées. De plus, si $\Delta L = 0$ la transition $L = 0 \rightarrow L' = 0$ n'est pas autorisée.

4.2 Probabilités de transitions

Comme nous l'avons évoqué auparavant, les probabilités de transition entre les différents niveaux d'énergie sont calculées à travers la théorie de perturbation temporelle et permettent d'arriver aux règles de sélection discutées dans la section précédente. Les détails de calcul de ces probabilités étant d'une complexité qui à notre avis dépasse le contexte de ce manuscrit ainsi que le niveau des étudiants auquel le cours est présenté, nous invitons le lecteur à consulter le Chapitre 4 (p. 162-164) de [9] traitant les probabilités et taux de transitions pour l'absorption, l'émission spontanée et stimulée des atomes à un électron et le Chapitre 8 (p. 355 - 358) de la même référence pour les probabilités et taux de transition atomiques dans les atomes à plusieurs électrons.

4.3 Forme des raies spectrales

Les radiations émises ou absorbées par les dipôles atomiques ne sont pas monochromatiques. Il y a une intervalle de fréquence $\Delta\nu$ pour chaque fréquence de transition ν . La ligne spectrale de la transition est élargie par un ou plusieurs processus. Les processus de l'élargissement homogènes affectent tous les atomes de la même façon comme l'élargissement de durée de vie ou l'élargissement de collision (ou de pression). D'autre part, les processus qui affectent des atomes différents dans le système de façon différentes sont des élargissements inhomogènes tel que l'élargissement Doppler.

4.3.1 Élargissement durée de vie

Cet effet peut être considéré comme la conséquence du principe d'incertitude

$$\Delta E \Delta t \sim \hbar. \quad (4.3)$$

Sachant que $E = \hbar\omega$ (avec $\omega = 2\pi\nu$ où ν est la fréquence de la transition atomique), alors $\Delta E = \hbar\Delta\omega$. Si nous considérons Δt comme le temps de relaxation

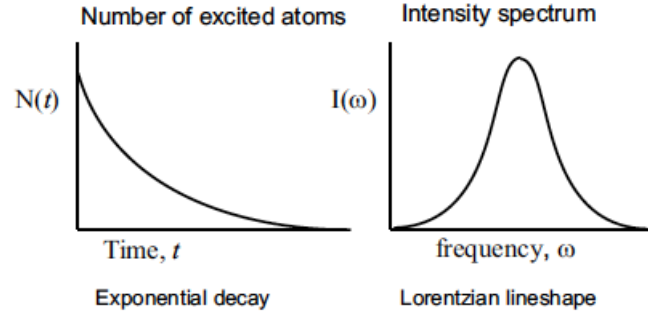


Figure 4.1. Relaxation exponentielle du nombre des états excités (à gauche) et forme Lorentzienne du spectre de l'intensité émise (à droite) [6].

ou la durée de vie naturel de l'état excité τ , nous aurons

$$\Delta\omega\tau \sim 1, \quad (4.4)$$

qui donne un élargissement des fréquences

$$\Delta\omega \sim \frac{1}{\tau}. \quad (4.5)$$

La durée de vie de l'état excité τ est un paramètre statistique relié au temps requis par une population d'états excités à se relaxer à $1/e$ (e étant ici la constante exponentielle) de son nombre initialⁱ [6]. Le spectre de l'intensité émise lors de cette relaxation exponentielle aura une forme Lorentzienne obéissant à la formule

$$I(\omega) \sim \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/\tau)^2}, \quad (4.6)$$

où ω_0 est dite fréquence de résonanceⁱⁱ.

4.3.2 Élargissement Doppler

Les vitesses des atomes dans un gaz sont distribuées suivant la distribution de Maxwell-Boltzmann. Ainsi, le décalage sur la fréquence de la lumière émise du à l'effet Doppler sera différent d'un atome à un autre suivant la vitesse de chaque atome. Cela induit ainsi un élargissement Doppler in-homogène sur la fréquence de la ligne spectrale.

L'effet Doppler consiste en un décalage de la fréquence de transition d'un atome se déplaçant à une vitesse v donnée par :

$$\omega = \omega_0 \left(1 \pm \frac{v}{c}\right), \quad (4.7)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide. L'élargissement de ligne spectrale sera donc de

$$\Delta\omega = \omega_0 \frac{v}{c}. \quad (4.8)$$

i. L'ordre de grandeur du temps de relaxation τ est de 10^{-8} s.

ii. ω_0 représente la fréquence de la transition atomique sans élargissement.

Dans ce cas aussi le spectre de l'intensité de la lumière émise aura une forme Lorentzienne comme le montre la Fig.4.2.

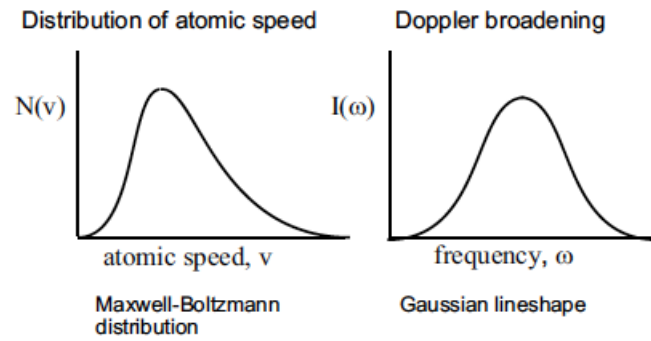


Figure 4.2. Distribution des vitesses des atomes (à gauche) et spectre de l'intensité émise (à droite) [6].

Plus de détails sur les calculs requis pour la détermination des formes des raies spectrales peuvent être consultés sur le Chapitre 4 (p. 180 - 187) de la référence [9].

Exercices

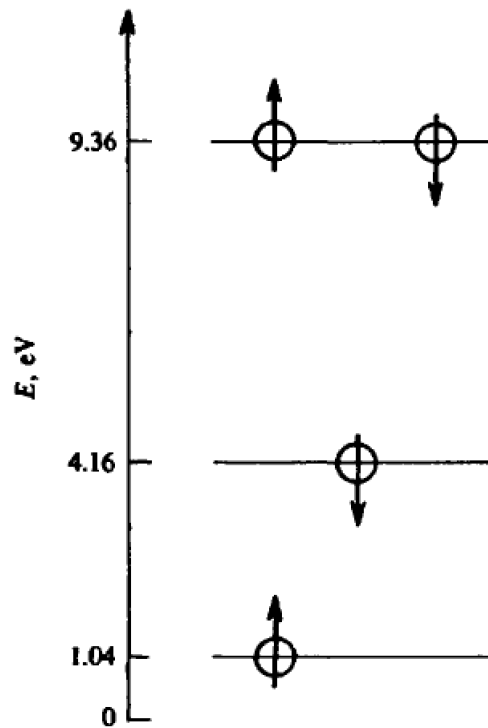
Exercice 12

Soit les éléments alcalins ${}^3\text{Li}$, ${}^{11}\text{Na}$, ${}^{19}\text{K}$ et ${}^{37}\text{Rb}$.

1. Donnez la configuration électronique de ces éléments.
2. Spécifiez l'état quantique des électrons de valence pour chacun de ces éléments.
3. Quelle est la spécificité commune de ces éléments et en quoi est elle importante?

Exercice 13

Quelles seront les énergies des photons émis lors du retour de l'atome à quatre électrons montré dans la figure ci-dessous à son état fondamental?



Chapitre 5

Rayons X

Dans le chapitre précédent nous nous sommes intéressés aux niveaux d'énergie des électrons de valence (électrons en dehors des couches et sous-couches pleines). Les transitions entre ces niveaux impliquent des photons ayant des énergies qui varient entre $\sim 10\text{eV}$ jusqu'à 10^{-6}eV . Ces énergies correspondent à des longueurs d'ondes de l'ordre de 10^{-7}m à 1m (ondes ultra-violettes, visibles, infra-rouge, micro-onde et radio). Quand l'énergie du photon est beaucoup plus grande que 10eV ($\sim\text{keV}$) alors l'interaction peut perturber les électrons (fortement liés) des couches intérieures (électrons de cœur). Inversement, la transition d'un électron de cœur d'une couche à une autre va impliquer l'émission ou l'absorption d'un photon de haute énergie et de courte longueur d'onde ; les rayons X. Sauf que généralement tous les niveaux d'énergies des couches internes sont occupés, ainsi, afin de permettre à la transition d'avoir lieu il faudra d'abord créer une vacance dans une des couches internes. L'énergie requise pour cela pourra venir soit d'un photon d'énergie suffisamment élevée soit d'une énergie cinétique due à un impact avec un électron de haute énergie.

5.1 Le spectre des rayons X

Les rayons-X sont générés lorsque un électron de haute énergie est projeté sur une surface solide à l'exemple d'une anode métallique dans un "Tube à Cathode (Cathode-Tube Ray)". L'électron incident peut interagir avec la cible de plusieurs façons différentes.

Le premier type d'interaction consiste en la décélération de l'électron par les noyaux chargés positivement des atomes cibles. Lorsque une particule est décélérée elle émet des radiations dont l'énergie est égale à la perte en énergie cinétique de la particule $h\nu = E_c^{(i)} - E_c^{(f)}$. Les radiations produites par ce mécanisme sont appelées "breemstrahlung", terme allemand désignant la "décélération" de la radiation. Un électron faisant partie du flux d'électrons incidents peut produire plusieurs photons de type breemstrahlung avant de perdre toute son énergie cinétique. Lorsque l'électron perd toute son énergie en une seule interaction alors il produira un photon d'énergie maximale ou de longueur d'onde minimale

$$h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}} = eV. \quad (5.1)$$

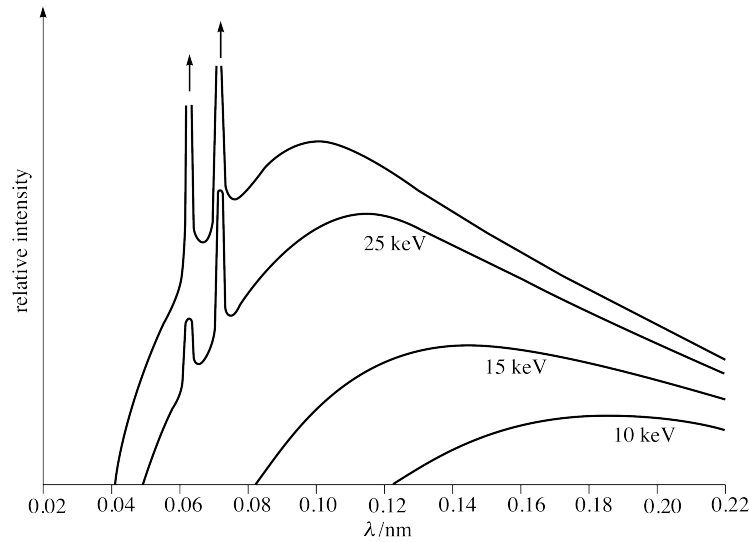


Figure 5.1. Spectre rayons-X du Molybdène : radiation breemstrahlung continue pour des énergies d'accélération faibles et apparition des raies discontinues pour les potentiels d'accélération plus élevés [8].

Ainsi, ce processus de breemstrahlung va produire une radiation continue avec une fréquence (longueur d'onde) de seuil qui dépend du voltage d'accélération comme prévu par l'éq. (5.1) et comme le montre la Fig.5.1.

Il est aussi possible que l'électron incident puisse avoir une grande énergie en utilisant un voltage d'accélération plus important. Un électron ayant une énergie suffisamment haute peut alors éjecter un électron de cœur (fortement lié) des atomes cibles. Si l'un des électrons d'une couche intérieure de l'atome est éjecté, un électron d'une couche d'énergie plus élevée va "tomber" vers ce niveau d'énergie vacant plus bas en émettant une radiation. Vu la grande différence d'énergie entre les niveaux d'énergie des couches intérieures des atomes, le photon émit sera d'une fréquence élevée correspondant à la région rayons-X du spectre de fréquences électromagnétiques.

La spectroscopie rayons-X a développé sa propre nomenclature. Si un électron de la couche $K(n = 1)$ est déplacé, les électrons provenant des états d'énergie plus élevés et qui tombent dans la couche K produisent la série de lignes spectrales rayons-X noté $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma, \dots$. Si un électron de la couche $L(n = 2)$ est déplacé, une autre série spectrale dite la série L est produite. De même les transitions vers la couche $M(n = 3)$ produisent la série spectrale M et ainsi de suite.

Lorsque le spectre d'un atome à plusieurs électrons soumis à un bombardement par électrons est observé, il est possible de distinguer un piédestal breemstrahlung (smooth breemstrahlung background) ayant une longueur d'onde minimale qui correspond au voltage d'accélération en plus de lignes aigus intenses produites par les transitions K_α, K_β, \dots , comme le montre la Fig.5.1.

5.2 Loi de Moseley

Les électrons de valence dans les atomes lourds (atomes à plusieurs électrons) neutres sont soumis à un potentiel effectif qui, à une distance suffisamment grande, est similaire à un potentiel de Coulomb dû à une charge e . Cela revient au fait que la charge positive du noyau Ze est masquée par les électrons de cœur formant un nuage de charge négative. L'énergie d'ionisation de ces atomes est ainsi du même ordre de grandeur que l'énergie d'ionisation de l'atome d'Hydrogène (quelques eV). D'autre part, les électrons des couches intérieures ($n = 1, 2, 3, \dots$) sont soumis à un champ de potentiel dominé par la charge du noyau. Cette dernière est partiellement masquée par les autres électrons (effet écran). En considérant que les électrons de cœur bougent dans un potentiel effectif dû à une charge $(Z - \sigma_n)e$, où $\sigma_n \ll Z$, les niveaux d'énergie auront la forme de ceux d'un atome à un seul électron :

$$E_n = R \frac{(Z - \sigma_n)^2}{n^2}, \quad (5.2)$$

où R est la constante de Rydberg et σ_n est dit facteur écran.

Lorsque un des deux électrons de la couche K ($n = 1$) est éjecté, l'électron restant réduit la charge effective du noyau à $(Z - 1)$. Les autres électrons dans les niveaux plus élevés contribuent aussi à l'effet écran. Le facteur écran total de la couche K est estimé à $\sigma_K \simeq 2$. Les valeurs des facteurs écran sont souvent obtenues à travers l'expérience car difficile à calculer. De façon générale, les longueurs d'onde des transitions d'une couche n_j vers une couche inférieure n_i est donnée par la formule

$$\frac{1}{\lambda} = R \left\{ \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n_i^2} - \frac{(Z - \sigma_j)^2}{n_j^2} \right\}, \quad (5.3)$$

avec $n_i < n_j$. Ainsi, les longueurs d'onde de la série K sont données par

$$\frac{1}{\lambda_K} = R \left\{ \frac{(Z - \sigma_K)^2}{1^2} - \frac{(Z - \sigma_j)^2}{n_j^2} \right\}, \quad (5.4)$$

donnant la ligne rayon-X K_α pour $j = 2$, K_β pour $j = 3$ et ainsi de suite. Cette loi dite loi de Moseley a été découverte en premier lieu en 1913 de façon empirique par le physicien anglais Henry Moseley.

5.3 L'effet Auger

Dans un atome à plusieurs électrons, la création d'une vacance dans la couche K par exemple sera suivie par l'un des deux processus suivants :

- L'émission de rayons-X correspondants.
- L'éjection d'un autre électron de l'atome et l'émission de rayons-X de plus longue longueur d'onde (plus faible énergie). Ce processus est connu comme l'effet Auger.

L'effet Auger se produit lorsque la vacance dans la couche atomique K dans ce cas crée une énergie potentielle qui sera répartie sur tous les électrons de la

couche L et des couches plus élevées. Lorsque un électron de la couche L tombe dans la vacance de la couche K son énergie peut être émise soit sous forme de rayon-X (ligne K_α) ou sous forme d'énergie cinétique pour un autre électron de la couche L . L'énergie transférée est de $E_K - E_L$ et peut dépasser l'énergie de liaison de la couche L . Si $(E_K - E_L) > E_L$ alors l'électron de la couche L aura suffisamment d'énergie pour s'éjecter de sa couche électronique. L'électron éjecté aura une énergie cinétique $(E_K - E_L) - E_L = E_K - 2E_L$. Cela est équivalent à l'effet de l'auto-ionisation dans les atomes à deux électrons doublement excités. Il y a à présent des vacances dans la couche L qui peuvent être occupées par des électrons tombant des couches plus élevées. Cela donne lieu à l'émission de rayons-X de plus longue longueur d'onde que ceux de la série K ou à d'autres processus du type effet Auger.

Bibliographie

- [1] R. Feynman, M. Sands & R. B. Leighton. *Feynman Lectures on Physics, Volume 1*. Addison–Wesley. 1964.
- [2] E. Generalic. *Paschen series*. Croatian-English Chemistry Dictionary & Glossary. 2018.
- [3] R. Gautreau & W. Savin. *Theory & Problems of Modern Physics*. McGraw Hill. 1999.
- [4] Open University. *Multi-Electrons Atoms*. University of Reading. 1996.
- [5] P. Atkins & R. Friedman. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press. 2005.
- [6] P. Ewart. *Atomic Physics*. Oxford Physics. 2005.
- [7] W. T. Hill & C. H. Lee. *Light-Matter Interaction : Atoms & Molecules in External Fields & Nonlinear Optics*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2007.
- [8] G. Salvato-Vallverdu. *Règle de Klechkowski*. Université de Pau. 2012.
- [9] B. H. Bransden & C. J. Joachain. *Physics of Atoms & Molecules*. Longman Scientific & Technical. 1983.
- [10] H. E. White. *Introduction to Atomic Spectra*. McGraw Hill. 1934.