

CHAPITRE II

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE

Une bonne partie de nos connaissances actuelles sur la constitution des atomes et des molécules provient d'expériences dans lesquelles la lumière et la matière s'influencent mutuellement. La spectroscopie atomique fut la première de ces méthodes expérimentales à fournir des données nécessaires pour faire avancer la théorie de l'atome.

I – SPECTRES ATOMIQUES

Quand le rayonnement émis par les atomes excités d'un tube à décharge ou d'un arc électrique est dispersé à l'aide d'un prisme ou d'un réseau, le rayonnement peut être examiné en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou de l'énergie d'un quantum.

Tous les spectres obtenus de cette façon montrent que le rayonnement est formé de plusieurs raies spectrales étroites qui apparaissent sur des diagrammes complexes. Elles sont caractéristiques de l'élément et les atomes sont responsables de l'émission. Pour émettre le spectre atomique, une substance doit contenir des atomes libres. Le spectre de l'atome d'hydrogène est relativement simple et a été à la base des premières interprétations théoriques.

II.1 - Spectre de l'atome d'hydrogène

Expérimentalement, le spectre de l'atome d'hydrogène est obtenu en excitant les atomes d'hydrogène par une décharge électrique. Lors du retour des atomes excités vers des états d'énergie inférieure, il y a émission de rayonnement électromagnétique conduisant à un spectre de raies classées en séries.

La première série, découverte par Balmer (visible), comprend quatre raies d'émission :

H α rouge ($\lambda = 656,3 \text{ nm}$), H β bleue ($\lambda = 486,1 \text{ nm}$) H γ indigo ($\lambda = 434,0 \text{ nm}$) et H δ violette ($\lambda = 410,2 \text{ nm}$)

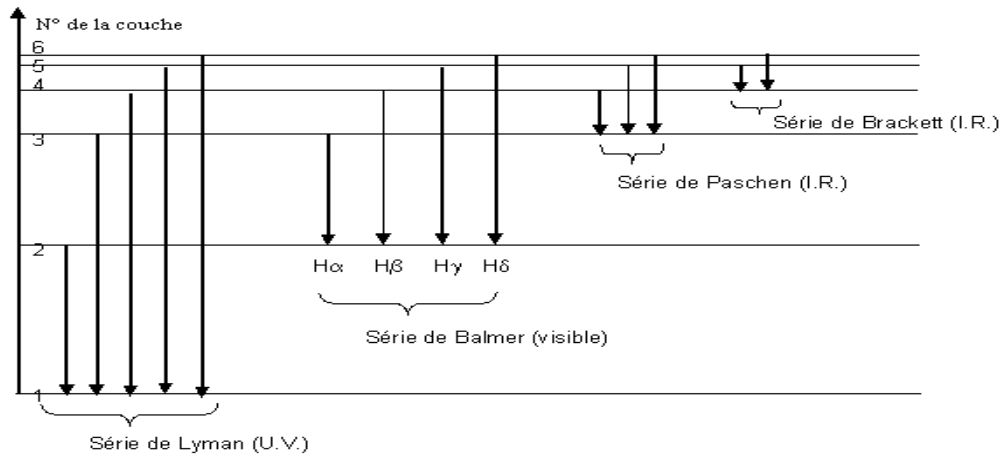
A la fin du XIX^e siècle, Balmer parvint à établir une formule empirique donnant la longueur d'onde λ_n des raies du spectre de l'atome d'hydrogène connues à l'époque :

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

où R_H est une constante nommée *constante de Rydberg* ; $R_H = 109700 \text{ cm}^{-1}$; n entier > 2 .

La formule empirique précédente a été généralisée pour les autres séries et a été appelée relation de Ritz :

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_H \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) ; m \text{ et } n : \text{ nombres entiers } (m < n).$$



Niveaux d'énergie et transitions pour l'atome d'hydrogène

II.2 - Interprétation théorique du spectre de l'atome d'hydrogène - Modèle de Bohr

Les valeurs des longueurs d'onde mesurées pour les raies spectrales de l'hydrogène ont permis à Niels Bohr, dès 1913, une première interprétation théorique de la structure interne de cet atome particulièrement simple (deux particules : un électron et un proton).

La loi de Bohr est la conséquence de la relation $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$. Elle relie la suite discrète des valeurs de longueur d'onde λ d'un spectre de raies d'un atome avec la suite discrète de ses niveaux d'énergie.

Le modèle théorique de Bohr a permis d'établir que l'énergie de l'électron sur une orbite de rang n ne dépend que de ce numéro appelé alors nombre quantique et de retrouver par un calcul théorique la constante R de Rydberg, en très bon accord avec la valeur expérimentale.

Remarque :

La théorie de Bohr s'est avérée insuffisante pour décrire des systèmes plus complexes que l'hydrogène. Elle ne peut pas expliquer, par exemple, pourquoi le spectre d'un atome hydrogénoïde (ion atomique possédant, comme H , un seul électron) montre des dédoublements de raies.

C'est la mécanique quantique qui offre un cadre mieux adapté à l'interprétation de l'ensemble des phénomènes de la physique atomique.

III - INTERVENTION DE LA MECANIQUE QUANTIQUE

L'équation de propagation des ondes dans un milieu isotrope peut admettre une solution particulière de la forme : $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, t) = \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) e^{-2\pi i \nu t}$ où ν est la fréquence de l'onde et x, y, z

sont les coordonnées d'un point de l'espace à un instant t . Pour des états stationnaires, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}\psi = E.\psi \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V$$

H : opérateur Hamiltonien ; m : masse de la particule ; V : énergie potentielle.

E et ψ , solutions de l'équation, sont respectivement les valeurs propres et les fonctions propres de l'opérateur Hamiltonien H .

Généralement, la résolution de l'équation de Schrödinger conduit à des valeurs discrètes de E . A chaque valeur E_i de E peut correspondre une ou plusieurs fonctions propres.

Dans le cas où à une valeur de $E=E_i$ correspond une seule fonction propre i , on dit que le système est non dégénéré. Si, à une valeur $E=E_i$ correspondent des fonctions propres $\psi_{i1}, \psi_{i2}, \dots, \psi_{id}$, le système est dit posséder un degré de dégénérescence égal à d .

Les équations différentielles des fonctions ψ n'ont de solutions physiques acceptables que si on impose des **conditions de quantification aux opérateurs associés au moment cinétique ou angulaire noté L** (paramètre caractérisant le comportement d'une particule en rotation) :

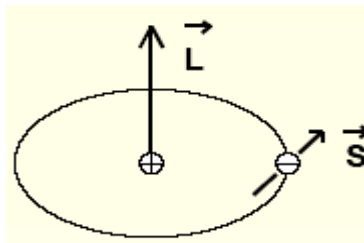
① L'opérateur associé au carré du module du moment cinétique $|L|^2$ conduit aux valeurs propres: $|L| = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}$ avec ℓ entier : $0 \leq \ell \leq n-1$; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

ℓ est le nombre quantique secondaire caractérisant le moment cinétique orbital de l'électron.

② La composante du moment cinétique de l'électron sur l'axe Oz (axe de quantification privilégiée) a pour valeurs propres :

$L_z = m \hbar$ avec m nombre quantique magnétique entier positif, négatif ou nul : $|m| \leq \ell$.

De plus, trois coordonnées d'espace ne suffisent pas à décrire le mouvement de l'électron. Il faut associer à l'électron une variable vectorielle $\vec{S}$ qui caractérise le mouvement de rotation de l'électron sur lui-même appelé moment de spin.



L'opérateur associé au carré du module du moment de spin a pour valeurs propres :

$$|S| = \hbar \sqrt{s(s+1)}$$

A la projection S_z sur l'axe Oz correspond la valeur propre $\hbar m_s$, m_s : nombre quantique pouvant prendre toutes les valeurs entre $-s$ et $+s$. Les résultats expérimentaux ont montré que $s = 1/2$, donc, $m_s = \pm 1/2$. L'électron pourra exister uniquement dans deux états de spin définis respectivement par les deux valeurs $\pm \hbar/2$.

Le mouvement global de l'électron est décrit par un **moment cinétique total $\vec{J}$** , défini par la somme de $\vec{L}$ et $\vec{S}$. Comme pour $\vec{L}$ et $\vec{S}$, on associe à ce moment cinétique total les

opérateurs J^2 et J_z dont les valeurs propres associées sont respectivement : $\hbar^2 j(j+1)$ et $\hbar m_j$ avec j et m_j : nombres quantiques attachés à $\vec{J}$.

IV - COUPLAGE SPIN-ORBITE

Le mouvement orbital de l'électron donne naissance à un champ magnétique interne proportionnel à $\vec{L}$. Ce champ peut interagir avec le moment magnétique intrinsèque $\vec{S}$ associé au spin du même électron. On appelle cette interaction (faible) : **couplage spin-orbite**.

Pour tenir compte du couplage spin-orbite, il faut prendre en considération le nombre quantique j (noté encore J) du moment angulaire total.

La recherche des énergies atomiques peut être effectuée suivant un schéma de couplage appelé **couplage de Russell-Saunders** ou **couplage LS**.

Dans ce qui suit, nous étudierons d'abord le cas de l'atome à un seul électron puis celui d'atomes à deux électrons.

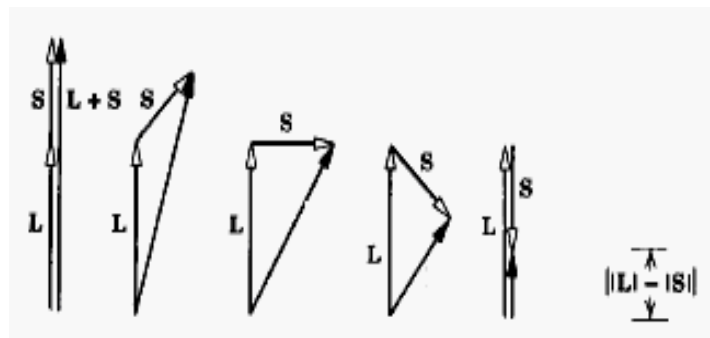
IV.1 - Cas de l'atome à un seul électron

Couplage de Russell-Saunders ou LS

Le moment angulaire total représenté par un vecteur $\vec{J}$ est la résultante du moment angulaire orbital $\vec{L}$ et du moment de spin $\vec{S}$. Il a une valeur maximale si $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont parallèles, une valeur minimale si $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont antiparallèles et un ensemble discret de valeurs intermédiaires si S est plus grand que $\frac{1}{2}$.

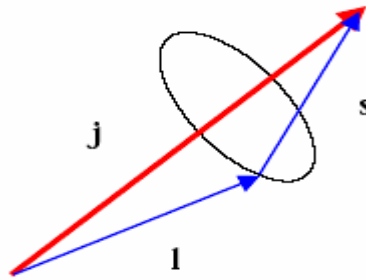
Pour connaître cette série de valeurs discrètes, la série de Clebsch-Gordan, issue d'une analyse sur la façon dont les moments angulaires quantifiés peuvent se combiner pour donner un moment angulaire total également quantifié, nous permet de connaître les différentes valeurs du nombre quantique J :

$$J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots, |L-S|$$



Dans le cas des atomes à un seul électron (hydrogène et tous les atomes dont la couche extérieure ne possède qu'un seul électron), on a la notation s, ℓ, j (lettres minuscules).

Le moment cinétique total de l'électron est : $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$. La représentation vectorielle de cet opérateur est illustrée sur la figure suivante :



IV.2 - Cas de l'atome à deux électrons

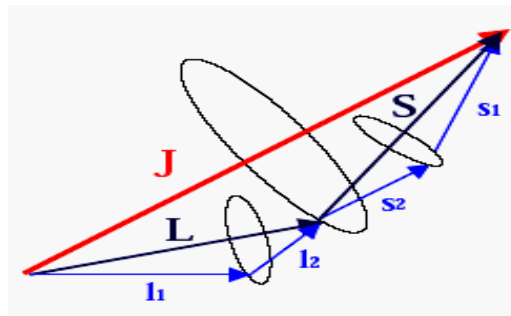
Nous considérons ici le cas d'un atome à deux électrons sur la couche extérieure.

Le moment angulaire L et le moment de spin S sont une combinaison des moments de chaque électron selon la série de Clebsch-Gordan.

$$L = \ell_1 + \ell_2, \ell_1 + \ell_2 - 1, \ell_1 + \ell_2 - 2, \dots, |\ell_1 - \ell_2|$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, s_1 + s_2 - 2, \dots, |s_1 - s_2|$$

La résultante des moments cinétiques orbitaux se couple avec la résultante des moments cinétiques de spin selon la série de Clebsch-Gordan : $J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$.



Modèle vectoriel du couplage L-S (deux électrons)

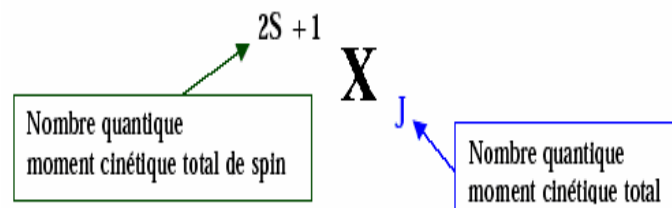
Ces couplages servent à définir des nomenclatures des différents niveaux d'énergie que nous présentons dans le paragraphe suivant.

V - TERMES SPECTRAUX

Une configuration électronique correspond à un état énergétique de l'atome. Chaque état d'énergie atomique peut être représenté symboliquement par un terme spectral.

V.1 - Notation

Les niveaux d'énergie sont désignés symboliquement de la façon suivante :



où X indique la valeur de L avec la correspondance suivante :

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

On peut ajouter, devant le symbole principal, le nombre quantique n de l'électron considéré (numéro de la couche).

V.2 - Dégénérescence du terme - Structure fine

Si on ne tient pas compte du couplage spin-orbite, un état énergétique est symbolisé par : ^{2S+1}X . Par effet de l'interaction spin-orbite, ce terme se sépare en autant de niveaux qu'il y a de valeurs de J ; chacun caractérisés par une valeur bien définie de J, comprise entre (L+S) et |L - S|. Cette séparation est appelée **structure fine**.

Le couplage spin-orbite lève donc la dégénérescence du terme ^{2S+1}X .

Exemple : Cas de l'ion Ti^{3+}

Déterminer les termes spectraux de l'ion à l'état fondamental.

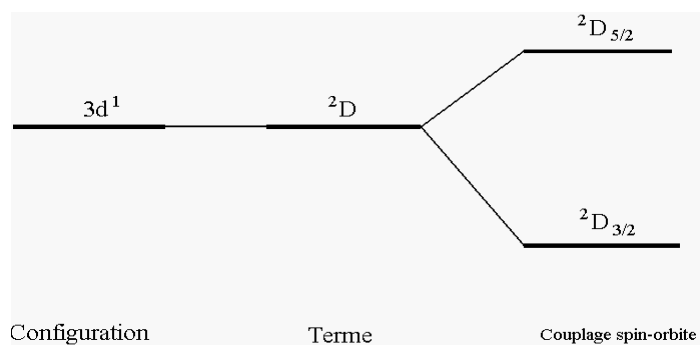
Configuration : (sous-couches pleines) $3d^1$; cas d'un électron actif.

$$\ell = 2 \rightarrow X=D$$

$$s = \frac{1}{2} \rightarrow 2s+1 = 2$$

$$j = 2 + \frac{1}{2}, \dots, |2 - \frac{1}{2}| = 5/2, 3/2$$

Termes spectraux correspondant à $3d^1$: $^2D_{5/2}$ et $^2D_{3/2}$. Sans effet de couplage LS, le terme est 2D . Par effet de couplage LS, on a une structure fine mise en évidence sur le diagramme des niveaux d'énergie suivant :



VI - SPECTRES OPTIQUES

VI.1 - Règles de sélection

Les transitions entre niveaux fins obéissent aux règles de sélection suivantes :

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1 (\Delta L = \pm 1 \text{ pour un atome à un électron})$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ sauf } J = 0 \rightarrow J = 0$$

VI.2 - Spectres optiques des alcalins

Dans le cas des métaux alcalins, des séries analogues à celles observées dans le cas de l'hydrogène ont été mises en évidence. On classe les raies spectrales en séries spectrales, en fonction du niveau d'accueil (pour l'émission) ou de départ (pour l'absorption).

Soit n_0 le numéro de la couche de valence et soit $n \geq n_0$.

Série principale :

$$n_0 \ ^2S_{1/2} \leftrightarrow n \ ^2P_{1/2}$$

$$n_0 \ ^2S_{1/2} \leftrightarrow n \ ^2P_{3/2}$$

1^{ère} série secondaire, série nette ou étroite : $n_0 \ ^2P_{1/2} \leftrightarrow n \ ^2S_{1/2}$

$$n_0 \ ^2P_{3/2} \leftrightarrow n \ ^2S_{1/2}$$

2^{ème} série secondaire ou série diffuse : $n_0 \ ^2P_{1/2} \leftrightarrow n \ ^2D_{5/2}$ interdite car $\Delta j = 2$

$$n_0 \ ^2P_{1/2} \leftrightarrow n \ ^2D_{3/2}$$

$$n_0 \ ^2P_{3/2} \leftrightarrow n \ ^2D_{5/2}$$

$$n_0 \ ^2P_{3/2} \leftrightarrow n \ ^2D_{3/2}$$

Remarque : Les raies de la série principale, faisant intervenir le niveau fondamental, sont les plus intenses.

Exemple : Cas de la série principale du sodium

Le sodium Na présente sur son spectre d'émission une raie jaune dédoublée vers 590 nm.

Na : $Z = 11$

* Etat fondamental : $(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^1$; cas d'un électron actif

$$\ell = 0 \rightarrow X=S$$

$$s = \frac{1}{2} \rightarrow 2s+1 = 2$$

$$j = |0 - \frac{1}{2}| = \frac{1}{2}$$

Il existe un seul terme spectroscopique pour l'état fondamental : $^2S_{1/2}$.

* Etat excité : $(1s^2 2s^2 2p^6) 3p^1$

$$\ell = 1 \rightarrow X=P$$

$$s = \frac{1}{2} \rightarrow 2s+1 = 2$$

$$j = \ell + s, \dots, |\ell - s| = 3/2, 1/2$$

Termes spectraux de la configuration de l'état excité correspondant à $3p^1$: $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$.

On représente ce résultat sur un diagramme et on constate qu'il y a deux transitions possibles obéissant aux règles de sélection :

$$* \Delta S = 0 \quad \Delta L = -1 \quad (P \rightarrow S) \quad \Delta J = 0 \quad (^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2})$$

$$* \Delta S = 0 \quad \Delta L = -1 \quad (P \rightarrow S) \quad \Delta J = -1 \quad (^2P_{3/2} \rightarrow ^2S_{1/2})$$

L'écart énergétique entre les niveaux fins est faible ; les raies observées sur le spectre optique correspondant au doublet jaune sont donc très rapprochées.

