

## SPECTROSCOPIE

### Bibliographie :

Modern spectroscopy, Hollas J. M., Wiley, 2004  
Chimie physique, Atkins, P. W., DeBoeck Université, 2000  
Molecular spectroscopy, Brown, J. M. OCP 1998  
Liaison chimique et spectroscopie, Chabanel M., Gressier, P., Ellipses, 1991  
Analyse chimique, Rouessac F., Rouessac, A., Dunod, 2004  
Elements de chimie quantique, Rivail, J.-L., Interéditions/CNRS Editions, 1994  
Identification spectrométrique de composés organiques, Silverstein, R. M., Basler, G. C., Morill, T. C., DeBoeck Université, 2007  
La RPE, Blondin, J., Frapart, Y.-M., Actualité Chimique, Décembre 1996, 7, 112-124  
Physical methods for chemists, R. S. Drago, 2<sup>nd</sup> édition, 1992  
Inorganic electronic spectroscopy, A. B. P. Lever, Elsevier, 1968  
Introduction to ligand fields, B. N. Figgis, Interscience, 1966

### Savoir-faire à acquérir :

Pour chaque type de spectroscopie, vous devez :

- En connaître les principes physiques et chimiques sous-jacents
- Savoir interpréter les spectres (positions, forme et intensité des raies)
- Tirer des spectres haute résolution des informations structurales chiffrées (longueur de liaison, énergie de dissociation, ...)
- Connaître les caractéristiques générales de l'appareillage utilisé.

### La spectroscopie à l'agrégation de chimie :

#### A l'écrit

1996 A : spectroscopie IR et photoélectronique de CO  
1996 C : caractérisation complète d'une molécule organique par spectroscopie  
1998 A : spectroscopie moléculaire d'absorption et RMN  
1999 C : spectroscopie atomique des lanthanides  
2001 C : spectroscopie atomique et moléculaire de l'hydrogène  
2005 A : spectroscopie moléculaire de rotation-vibration  
2008 A : Spectroscopie atomique  
2009 A : généralités et spectroscopie de molécules diatomiques (rotation et rotation-vibration)  
2011 A : approche quantique de la RMN  
2014 A : spectroscopie photoélectronique et infra-rouge de CO  
2015 A : spectroscopie UV-visible des complexes, luminescence.  
2015 C : interprétation des données RMN, IR pour identifier les produits d'une synthèse

#### A l'oral

LO 29 : Spectroscopie IR : principe et application à la détermination des structures (PC2)  
LO30 : Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H : principe et application à la détermination des structures (1<sup>er</sup> CU)  
MG 24 : Spectrophotométrie IR, UV et visible : principes, applications  
Tanabé-Sugano sur les spectres de complexes de toutes les monographies ou presque  
LP diverses sur les spectres atomiques, le spectroscope à réseau, la RMN, l'IR...

Plan du cours :

**I. Généralités sur la spectroscopie**

- I.1. Quelques définitions
- I.2. Populations et intensité
- I.3. Règles de sélection
- I.4. Profils et largeur de raie
- I.5. Domaines du spectre électromagnétique

**II. Spectroscopie atomique**

- II.1. Atome d'hydrogène et ions hydrogénoïdes
  - II.1.a. Résolution de l'équation de Schrödinger
  - II.1.b. Fonctions propres de  $\{\hat{H}, \vec{L}^2, L_z\}$
  - II.1.c. Valeurs propres et nombres quantiques associés
  - II.1.d. spectre d'émission de l'atome d'hydrogène
  - II.1.e. Couplage spin-orbite
    - II.1.b.i. Structure fine et couplage spin-orbite
    - II.1.b.ii. Nature du couplage spin-orbite
    - II.1.b.iii. Aspect énergétique du couplage spin-orbite
    - II.1.b.iv. Règles de sélection
- II.2. Extension aux atomes polyélectroniques
  - II.2.a. Hamiltonien total
  - II.2.b. Niveaux d'énergie
  - II.2.c. Règles de sélection
- II.3. Spectroscopie en présence d'un champ extérieur
  - II.3.a. En présence d'un champ magnétique
    - II.3.a.i. Hamiltonien d'interaction
    - II.3.a.ii. Effet Zeeman
  - II.3.b. En présence d'un champ électrique

**III. Spectroscopie électronique des complexes**

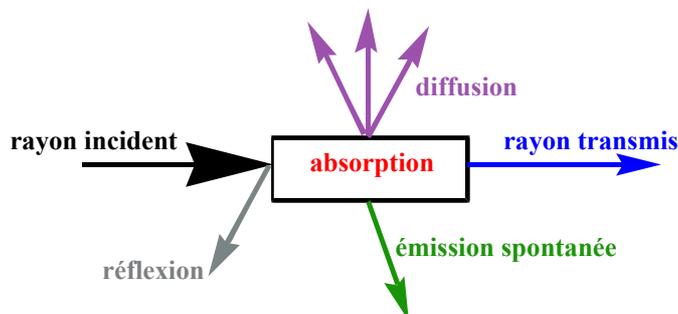
**IV. Spectroscopie moléculaire**

- III.1. Introduction
  - Hamiltonien moléculaire et niveaux d'énergie
  - Les différentes spectroscopies
- Spectroscopie rotationnelle
- Spectroscopie rovibrationnelle
- Spectroscopie électronique
- Spectroscopie photoélectronique
- RMN
- RPE

## I. Généralités sur la spectroscopie :

### 1. Quelques définitions :

*Spectroscopie* : étude des propriétés électroniques de la matière grâce à l'utilisation d'un rayonnement électromagnétique. Cette étude repose sur l'interaction entre matière et rayonnement magnétique. La spectroscopie consiste à détecter et à analyser le rayonnement électromagnétique émis ou absorbé, voire diffusé (Raman), par un atome ou une molécule. Les spectroscopies d'absorption comprennent l'UV-visible, l'IR, la RMN et la RPE.

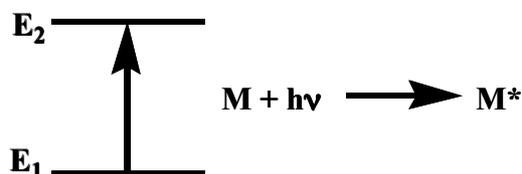


En émission, il s'agit de spectroscopie de fluorescence et phosphorescence, en diffusion de Raman. Les spectroscopies d'ionisation sont celles où le rayonnement incident provoque l'ionisation de la matière, et les ions ou particules émises (électrons, ...) sont ensuite analysées (spectroscopie de photoélectrons, spectrométrie de masse).

*Phénomènes observés* : Il existe trois contributions entre états identifiés par Einstein : absorption induite (ou stimulée), émission spontanée et émission induite. (Atkins p 459, Hollas p 28)

### Absorption induite :

Une molécule ou un atome absorbe un quantum d'énergie et passe de l'état  $E_1$  à l'état excité



$E_2$ . Il y a **absorption** si l'énergie incidente  $h\nu$  vérifie :  $h\nu = E_2 - E_1$ .

Soient  $N_1$  et  $N_2$ . les populations respectives des états  $E_1$  et  $E_2$ . La vitesse de transition lors d'une absorption induite est donnée par :

$$-\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt} = N_1 B_{12} \rho(\nu)$$

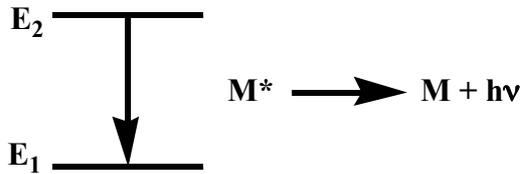
$B_{12}$  est le coefficient d'Einstein pour l'absorption induite. Plus il est grand, plus l'échantillon absorbe.  $\rho(\nu)$  est la densité spectrale d'énergie du rayonnement de fréquence  $\nu$  et son expression dans le cadre du corps noir (gaz n'échangeant aucune énergie avec le milieu extérieur, dont les atomes ne possèdent que deux niveaux d'énergie, et dont les populations sont en équilibre thermique et stationnaire) est :

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Emission spontanée :

Une molécule à l'état excité  $E_2$  peut spontanément émettre un quantum d'énergie et revenir à l'état inférieur  $E_1$ . La radiation émise est alors isotrope et non polarisée.

C'est l'émission rencontrée dans la majorité des cas, pour des lampes à faible densité



d'énergie comme les lampes à filament de tungsten ou les lampes à vapeur de sodium.

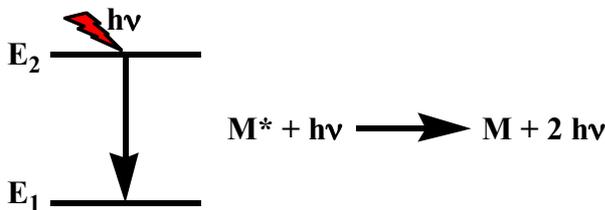
On a alors  $\frac{dN_2}{dt} = -N_2 A_{21}$ , où  $A_{21}$  est le coefficient d'émission spontanée d'Einstein.

Après intégration, on a  $N_2(t) = N_2(t=0) \cdot e^{-A_{21}t}$

et par conséquent  $A_{21} = 1/\tau$  où  $\tau$  est la durée de vie de l'état excité.

Emission induite :

Il existe un autre type d'émission pour laquelle le passage de l'état excité  $E_2$  à l'état inférieur



$E_1$  est provoqué (induit, ou encore stimulé) par un quantum d'énergie  $h\nu$ .

Notez que seule une radiation  $h\nu$  telle que  $h\nu = E_2 - E_1$  (de même énergie que la transition) est capable de faire passer la molécule  $M^*$  de l'état excité  $E_2$  à l'état inférieur  $E_1$ . L'émission induite a lieu dans la même direction que le rayonnement incident, avec la même polarisation.

$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 B_{21} \rho(\nu)$ , où  $B_{21}$  est le coefficient d'Einstein d'émission induite.

2. Populations et intensité :

A l'équilibre thermique, la loi de distribution de Boltzmann est vérifiée :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{\frac{-(E_2 - E_1)}{kT}}$$

Relation entre les coefficients d'Einstein :

Soient  $g_1$  et  $g_2$  les dégénérescences respectives des états  $E_1$  et  $E_2$ . Avec les hypothèses :

- Modèle du corps noir
- Système à deux niveaux d'énergie seulement
- Etat stationnaire
- Equilibre thermique

On peut démontrer les relations suivantes :

$$g_1 \cdot B_{12} = g_2 \cdot B_{21} \text{ et } A_{21} = B_{21} \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

La transmittance  $\mathcal{T}$  est le rapport entre l'intensité transmise  $I$  et l'intensité incidente  $I_0$ .

$$\mathcal{T} = I/I_0$$

L'absorbance est définie par  $A = -\log(\mathcal{T}) = \log(I_0/I)$ .

La loi de Beer-Lambert est une loi empirique valable uniquement pour des solutions diluées (pour lesquelles un choc entre photon et une molécule produit une absorption ; de plus, lorsque les molécules sont trop proches, il y a interaction entre leurs moments dipolaires, ce qui modifie leurs propriétés d'absorption). Elle relie l'absorbance à la longueur  $l$  de la cuve traversée par le faisceau (ou chemin optique, en cm) et à la concentration  $c$  de l'espèce absorbante :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

$\epsilon$  est le coefficient d'absorption molaire ou absorptivité molaire (anciennement désigné par coefficient d'extinction molaire). Il dépend de différents facteurs, comme la longueur d'onde, la température, le solvant, le pH, la force ionique...

### 3. Règles de sélection :

Toutes les transitions ne sont pas permises en spectroscopie. Les règles de sélection permettent de prédire si une transition est permise ou interdite. Pour cela, il faut examiner le moment de transition  $\bar{\mu}_{if}$  entre les états initial  $i$  et final  $f$  et la probabilité de transition associée  $|\bar{\mu}_{if}|^2$ . Le moment de transition pour une transition dipolaire électrique est :  $\bar{\mu}_{if} = \langle \Psi_f | \bar{\mu} | \Psi_i \rangle$ , où  $\bar{\mu} = -e \cdot \vec{r}$  est l'opérateur moment dipolaire électrique. Si le moment de transition est nul, la transition est interdite. S'il est non nul, la transition est permise et son intensité est proportionnelle au carré du module du moment de transition, c'est-à-dire proportionnelle à la probabilité de transition. Les règles de sélection donnent les conditions générales pour lesquelles la probabilité de transition est non nulle.

Il existe une relation entre le coefficient d'Einstein d'absorption  $B_{12}$  et la probabilité de transition :

$$B_{12} = \frac{|\bar{\mu}_{12}|^2}{6\epsilon_0\hbar^2}$$

D'autre part, en RMN et RPE, il faut considérer le moment dipolaire magnétique à la place du moment dipolaire électrique.

### 4. Profils et largeur de raie :

Pour un système évoluant dans le temps, il est impossible de préciser exactement les niveaux d'énergies. La **largeur de raie naturelle** est donc due au principe d'incertitude d'Heisenberg :  $\tau \cdot \delta E \geq \hbar$ .  $\tau$  est la durée de vie de l'état d'énergie  $E$ .

$$A_{21} = \frac{1}{\tau} = B_{21} \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} = \frac{|\bar{\mu}_{12}|^2}{6\epsilon_0\hbar^2} \cdot \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \text{ implique } \delta E \geq \frac{8\pi^2 \nu^3 |\bar{\mu}_{12}|^2}{3\epsilon_0 c^3}, \text{ soit } \delta \nu \geq \frac{8\pi^2 \nu^3 |\bar{\mu}_{12}|^2}{3h\epsilon_0 c^3}.$$

Par conséquent, la largeur de raie naturelle, proportionnelle à  $\nu^3$ , est supérieure pour une transition électronique que pour une transition rotationnelle. Le profil de raie observé est celui

d'une lorentzienne ( $L(\nu) = \frac{a^2}{a^2 + (\nu - \nu_0)^2}$ ), et l'élargissement observé est homogène (tous les

atomes ou molécules se comportent de la même façon) et très faible. On définit la largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu$ , comme la différence entre les fréquences telles que l'intensité maximale est divisée par 2 (cf figure). Cependant, il existe d'autres sources d'élargissement des raies qui modifient le profil de raie.

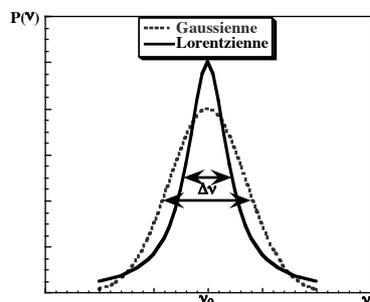
**L'élargissement Doppler** est responsable d'un profil de type gaussien des raies ( $G(\nu) = \alpha \cdot e^{-\beta(\nu - \nu_0)^2}$ ). L'effet Doppler a lieu lorsque la source de rayonnement électromagnétique se déplace par rapport au détecteur. Si un atome ou une molécule se rapproche du détecteur à la vitesse  $v_a$ , la transition est observée à la fréquence  $\nu_a$ , différente de la fréquence réelle  $\nu$  qui serait mesurée si l'élément était immobile :

$$\nu_a \approx \frac{\nu}{1 - v_a/c}$$

Chaque atome ayant sa propre vitesse, l'élargissement Doppler est inhomogène.

La largeur de raie dépend de la température selon :  $\delta\nu = \frac{2\nu}{c} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{m}}$

L'élargissement Doppler augmente avec la température car la gamme de vitesse atteinte par les atomes est plus grande.



L'augmentation de la **pression** augmente les collisions entre atomes ou molécules en phase gazeuse, et provoque un élargissement homogène.

Enfin, les raies peuvent être élargies, voire déformées, lorsque la puissance du rayonnement incident est trop importante par rapport à la différence d'énergie entre les deux niveaux concernés. Le rapport des populations à l'équilibre est proche de 1 et le niveau supérieur est saturé si l'intensité incidente est grande. Ce phénomène de **saturation** est à éviter, particulièrement en RPE où les niveaux d'énergie sont proches.

### 5. Domaines du spectre électromagnétique :

Type de radiation	Fréquence (Ghz)	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Longueur d'onde	Type de transition	Type de spectroscopie
Radioréquences	< 1	< 0,033	> 300 mm	Spin nucléaire	RMN
Micro-ondes	1-100	0,033-3,3	3-300 mm	Spin électronique Rotation	RPE IR, Raman
IR lointain	300-120000	10-4000	25 μm-1 mm	Rotation Vibration	IR, Raman
Proche IR	1,2-4.10 <sup>3</sup>	4000-13000	0,77-25 μm	Electronique (valence) Vibration	IR, Raman
Visible	4-7,8.10 <sup>3</sup>	13000-26000	390-770 nm	Electronique (valence)	Electronique
Proche UV	1-1,5.10 <sup>6</sup>	26000-50000	200-390 nm	Electronique (valence)	Electronique
UV lointain	1,5.10 <sup>6</sup> -3.10 <sup>7</sup>		10-200 nm	Electronique (valence)	Photoélectron
Rayons X	3.10 <sup>7</sup> -6.10 <sup>9</sup>		0,05-10 nm	Electronique (coeur)	Photoélectron
Rayons γ	6.10 <sup>9</sup> -10 <sup>15</sup>		< 0,05 nm	nucléaire	

**II. Spectroscopie atomique :** Atkins p 344, Hollas p10, Chabanel p66, Rivail p 26**II.1. Atome d'hydrogène et ions hydrogénoïdes :****II.1.a. Résolution de l'équation de Schrödinger :**

La spectroscopie a permis de déterminer expérimentalement la structure des ions hydrogénoïdes. L'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes de numéro atomique Z sont les éléments les plus simples, car un seul électron est impliqué. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$H\Psi = E\Psi, \text{ où } H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \text{ avec}$$

$$\mu \text{ masse réduite } \mu = \frac{m_e \cdot m_N}{m_e + m_N} \approx m_e$$

$$\text{laplacien } \nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda^2$$

$$\Lambda^2 = -\frac{\vec{L}^2}{\hbar^2} = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

$\vec{L}$  opérateur moment cinétique angulaire

Il y a séparation des variables r et ( $\theta, \phi$ ) (coordonnées sphériques de l'électron) et l'équation de Schrödinger peut être résolue de manière exacte.

**II.1.b. Fonctions propres de  $\{\hat{H}, \vec{L}^2, L_z\}$  :**

$\Psi_{n,\ell,m_\ell} = R_{n,\ell}(r) \cdot Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \Phi)$  ce sont les orbitales atomiques des ions hydrogénoïdes.

**II.1.c. Valeurs propres et nombres quantiques associés :** Chabanel p79

Opérateur	Valeur propre	Nombre quantique
$\hat{H}$	$-\frac{Z^2 R_H}{n^2}$	Principal (n entier >0)
$\vec{L}^2$	$\ell(\ell+1) \cdot \hbar^2$	Azimutal ( $\ell$ entier, $0 \leq \ell \leq n-1$ )
$L_z$	$m_\ell \cdot \hbar$	Magnétique ( $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$ )
$\vec{S}^2$	$s(s+1) \cdot \hbar^2$	spin électronique (s = 1/2)
$S_z$	$m_s \cdot \hbar$	Magnétique de spin ( $m_s = \pm 1/2$ )

Cette constante  $R_H = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon_0)^2}$  est appelée constante de Rydberg pour l'hydrogène

( $\mu = \frac{m_e \cdot m_H}{m_e + m_H}$  et  $hcR_H = 13,6 \text{ eV}$ ).

La dégénérescence du niveau d'énergie  $E_n$  est  $g_n = 2 \sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell+1) = 2n^2$

L'énergie d'ionisation d'un élément est l'énergie minimale nécessaire pour extraire un électron de l'atome dans son état fondamental.

Nomenclature :

$\ell$	0	1		2		
$m_\ell$	0	$\pm 1$	0	$\pm 2$	$\pm 1$	0
OA	s	$p_x, p_y$	$p_z$	$d_{x^2-y^2}; d_{xy}$	$d_{xz}, d_{yz}$	$d_{z^2}$

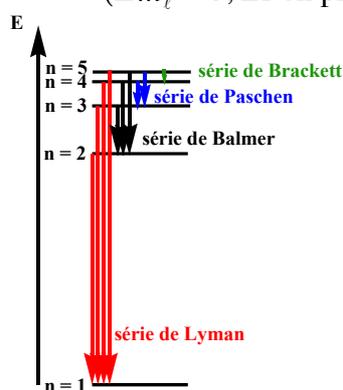
II.1.d. spectre d'émission de l'atome d'hydrogène :

Une transition en émission est observée entre l'état  $n_2$  et l'état  $n_1$  ( $n_1 < n_2$ ) si :

$$h\nu = E(n_2) - E(n_1), \text{ soit } h\nu = Z^2 R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right).$$

Elle doit de plus vérifier les règles de sélection suivantes :

- $\Delta n$  quelconque
- La parité des OA concernées (en  $(-1)^\ell$ ) change (règle de Laporte)
- $\Delta \ell = \pm 1$
- ( $\Delta m_\ell = 0, \pm 1$  en présence d'un champ magnétique)

II.1.e. Couplage spin-orbite : Rivail p39, Atkins p 372, Chabanel p153II.1.e.i. Structure fine et couplage spin-orbite :

Le spectre de l'hydrogène à haute résolution montre une structure fine, c'est-à-dire un ensemble de deux (doublet) ou plusieurs raies très rapprochées. L'existence de plusieurs raies voisines provient de la levée de dégénérescence au moins partielle des termes spectroscopiques (cf.  $E_{SO}$ ). Pour expliquer la présence de ces raies supplémentaires, il faut faire intervenir le couplage spin-orbite.

II.1.e.ii. Nature du couplage spin-orbite :

Toute charge en mouvement induit un champ magnétique. Le moment cinétique orbital de l'électron situé dans une orbitale  $\ell > 0$  confère à l'atome un moment magnétique orbital :

$$\vec{\mu}_\ell = -\frac{e}{2m_e} \vec{l} = \gamma \cdot \vec{l}, \text{ avec } \gamma = -\frac{e}{2m_e} \text{ rapport gyromagnétique et } \mu_B = -\gamma \hbar \text{ magnéton de Bohr}$$

L'électron tournant sur lui-même possède un moment cinétique intrinsèque, ou moment de spin électronique qui engendre un moment magnétique de spin :

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{s} = g_e \gamma \cdot \vec{s}, \text{ avec } g_e = 2,0023193134 \text{ facteur de Landé de l'électron.}$$

L'interaction entre moment magnétique orbital et moment magnétique de spin s'appelle couplage spin-orbite. Le mouvement de l'électron situé dans une orbitale  $\ell > 0$  crée un champ magnétique interne qui interagit avec le moment magnétique de spin de l'électron, qui peut prendre deux orientations possibles dans ce champ (parallèle ou antiparallèle).

*II.1.e.iii. Aspect énergétique du couplage spin-orbite :*

Le couplage spin-orbite est un terme qui s'ajoute à l'hamiltonien du système :

$$\hat{H}_{so} = \xi(r) \cdot \vec{l} \cdot \vec{s}, \text{ avec } \xi(r) = \frac{Ze^2}{2m_e^2 c^2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \text{ constante de couplage spin-orbite.}$$

L'équation de Schrödinger ne peut plus être résolue exactement. La levée de dégénérescence due au couplage spin-orbite est obtenue par la méthode des perturbations au premier ordre.

Le moment cinétique total est la somme des moments cinétiques orbital et de spin :

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}, \text{ avec } |\ell - s| \leq j \leq \ell + s$$

L'énergie associée au couplage spin-orbite s'écrit :

$$E_{so} = \frac{e^2 Z^4}{8\pi\epsilon_0 m_e^2 c^2 a_0^3} \left( \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{2n^3 \ell(\ell+1/2)(\ell+1)} \right)$$

L'énergie de couplage spin-orbite étant proportionnelle à  $Z^4$ , elle augmente très vite avec le numéro atomique  $Z$ . Cet effet d'atome lourd est valable également pour les atomes polyélectroniques.

D'autre part, le couplage spin-orbite diminue quand  $n$  ou  $\ell$  augmente.

*II.1.e.iv. Règles de sélection :*

Les règles de sélection sont modifiées et portent également sur  $j$ .

- $\Delta n$  quelconque
- La parité change (règle de Laporte)
- $\Delta \ell = \pm 1$
- $\Delta j = 0, \pm 1$  mais  $\Delta j = 0$  interdit si  $j = 0$
- ( $\Delta m_j = 0, \pm 1$  en présence d'un champ magnétique)

*II.2. Extension aux atomes polyélectroniques :**II.2.a. Hamiltonien total :* Rivail p75, Chabanel p148, Hollas p 199

L'équation de Schrödinger pour un atome polyélectronique est assez complexe car tous les électrons interagissent entre eux et avec le noyau. Il s'écrit :

$$H_{el} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\text{énergie cinétique des électrons}} - \underbrace{\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{1}{r_i}}_{\text{attraction électrons-noyaux}} + \underbrace{\sum_i \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\text{répulsion entre électrons}} + \underbrace{\sum_i \xi_i(\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)}_{\text{couplage spin-orbite}}$$

En raison du terme biélectronique de répulsion interélectronique, il n'existe pas de solution analytique exacte. Il faut appliquer la méthode des perturbations et deux cas limites peuvent être envisagés :

- Le couplage jj :  $\sum_i \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \ll \sum_i \xi_i(\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i)$  Chabanel p162, Atkins p 379

Le couplage spin-orbite l'emporte sur la répulsion interélectronique. Cela a lieu essentiellement pour les atomes lourds, ou lorsque l'atome est dans une configuration faisant intervenir deux couches  $n$  différentes (ex : configuration 3p6s du silicium).

Pour chaque électron, le moment cinétique  $\vec{j}_i$  résultant du couplage spin-orbite est :

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \text{ avec } |\ell_i - s_i| \leq j_i \leq \ell_i + s_i$$

Les moments cinétiques  $\vec{j}_i$  obtenus sont alors couplés entre eux selon  $\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$

Le couplage Russell-Saunders :  $\sum_i \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \gg \sum_i \xi_i(\vec{\ell}_i, \vec{s}_i)$  Chabanel p145 Hollas p206, Atkins p375

D'une part, les moments cinétiques orbitaux interagissent fortement entre eux :  $\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i$ . La valeur de L (moment angulaire orbital) est désignée par une lettre majuscule S, P, D, F, ... correspondant à  $L = 0, 1, 2, 3, \dots$

D'autre part, les moments cinétiques de spin interagissent fortement entre eux (corrélation de spin) :  $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$  (les configurations où les spins électroniques s'alignent de façon parallèle sont les plus stables).

On a ensuite interaction des moments cinétiques résultants :  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Ce couplage est très facile à mettre en œuvre avec des électrons indépendants (sous-couches  $(n, \ell)$  différentes). Pour des électrons non indépendants (provenant de sous-couches  $(n, \ell)$  identiques), le principe d'exclusion de Pauli interdit que les deux électrons aient tous leurs nombres quantiques  $n, \ell, m_\ell, m_s$  identiques. Il faut alors dénombrer les microétats pour déterminer les termes électroniques. Ex tdl

### II.2.b. Niveaux d'énergie : Chabanel p148, Hollas p 209, Atkins p 375

En appliquant les différents termes de l'hamiltonien successivement selon leur importance, on obtient les niveaux d'énergies (dans le cadre du couplage Russel-Saunders

$$\sum_i \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \gg \sum_i \xi_i(\vec{\ell}_i, \vec{s}_i) :$$

Hamiltonien	$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{1}{r_i}$	$\sum_i \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$	$\sum_i \xi_i(\vec{\ell}_i, \vec{s}_i)$
dénomination	configuration	terme électronique	niveau
notation	nsnp (par exemple)	$^{2S+1}L$	$^{2S+1}L_J$
dégénérescence	$\prod_i (2\ell_i + 1)(2s_i + 1)$ (e <sup>-</sup> non équivalents)	$(2S+1)(2L+1)$	$2J+1$

On appelle alors **terme spectroscopique** l'écriture :  $^{2S+1}L_J^x$

$2S+1$  désigne la multiplicité de spin ( $S = 0$  : singulet,  $S = 1/2$  : doublet,  $S = 1$  : triplet, ...).

La lettre (S, P, D, F, ...) indique la valeur du nombre quantique de moment angulaire orbital L.

J est la valeur du moment angulaire total  $\vec{J}$ .

$x = \circ$  si  $\sum_i \ell_i (\neq L)$  est un nombre impair, sinon, rien n'est indiqué.

L'intérêt des termes spectroscopiques est d'appliquer rapidement les règles de sélection.

Deux considérations permettent de déterminer plus rapidement le terme spectroscopique correspondant à une configuration :

- Les sous-couches pleines n'interviennent pas puisque pour ces électrons  $L = 0$  et  $S = 0$ .
- Le formalisme d'équivalence trou-électron peut être appliqué dans le cas de sous-couches plus qu'à demi-remplies : un trou dans une sous-couche se comporte comme un électron. Par exemple, les configurations du C  $1s^2 2s^2 2p^2$  et de O  $1s^2 2s^2 2p^4$  produisent les mêmes termes spectroscopiques.

*Niveau fondamental* : Hollas p212, Chabanel p152

Le niveau fondamental est déterminé en appliquant les **règles empiriques de Hund** :

- Le terme fondamental fait partie de ceux de plus haute multiplicité de spin ( $2S+1$  max.)
- Parmi eux, le terme fondamental est celui qui a la plus grande valeur du moment angulaire orbital  $L$  ( $L$  max.)
- Si la sous-couche est moins qu'à demi-remplie ( $A_{LS} > 0$ ), le niveau fondamental est celui qui présente la plus petite valeur du moment angulaire total  $J$  ( $J$  min.) Sinon ( $A_{LS} < 0$ ), c'est celui de plus grand  $J$ .

*Règle des intervalles de Landé* : Chabanel p156, Hollas p212

L'énergie due au couplage spin-orbite pour un niveau  $^{2S+1}L_J$  est :

$$E_{SO}(J) = A_{LS}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]/2$$

L'énergie entre deux niveaux successifs  $^{2S+1}L_J$  et  $^{2S+1}L_{J-1}$  est :  $E_{SO}(J) - E_{SO}(J-1) = A_{LS}J$

Les intervalles entre niveaux consécutifs d'un terme  $^{2S+1}L$  croissent en progression arithmétique.

II.2.c. Règles de sélection : Chabanel p 158, Hollas p 223, Atkins p 379

- $\Delta n$  quelconque
- La parité de la somme arithmétique  $\sum_i \ell_i$  change (règle de Laporte). En conséquence, des transitions entre niveaux issus d'une même configuration sont interdites.
- $\Delta L = 0, \pm 1$  mais  $\Delta L = 0$  interdit si  $L = 0$  (si  $Z$  élevé, le couplage spin-orbite rend inadaptée cette règle au système décrit)
- $\Delta S = 0$  (sauf si  $Z$  élevé, où le couplage spin-orbite lève cette interdiction)
- $\Delta J = 0, \pm 1$  mais  $\Delta J = 0$  interdit si  $J = 0$
- ( $\Delta m_j = 0, \pm 1$  en présence d'un champ magnétique)

II.3. Spectroscopie en présence d'un champ extérieur :

II.3.a. En présence d'un champ magnétique :

II.3.a.i. Hamiltonien d'interaction : Chabanel p159, Atkins p 380

$$H_Z = \frac{\mu_B}{\hbar} \sum_i (\vec{\ell}_i + g_e \vec{s}_i) \cdot \vec{B}$$

On peut alors distinguer deux cas suivant l'amplitude de l'hamiltonien d'interaction par rapport au couplage spin-orbite (suivant l'intensité du champ magnétique  $\vec{B}$ ) :

Si  $H_Z \ll H_{SO}$  (champ faible), effet Zeeman, le moment cinétique total  $\vec{J}$  précesse autour de  $\vec{B}$ .

Si  $H_Z \gg H_{SO}$  (champ fort), effet Paschen-Back, les moments cinétiques orbital  $\vec{L}$  et de spin  $\vec{S}$  précessent autour de  $\vec{B}$ .

Dans les deux situations, l'application d'un champ magnétique lève complètement la dégénérescence des niveaux.

II.3.a.ii. Effet Zeeman :

$$E_{SO} = A_{LS} \cdot \frac{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)}{2}$$

On suppose le champ magnétique dirigé selon l'axe  $z$ .

$$E_z = \mu_B B (J_z + S_z) = \mu_B B g m_j \text{ avec } g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}, \text{ facteur de Landé}$$

Si  $S = 0$ , l'effet Zeeman est dit « normal »

$L = J$ ,  $E_{SO} = 0$ ,  $E_Z = \mu_B \cdot B g m_L$ , on obtient  $2L+1$  états énergétiques.

Si  $S \neq 0$ , l'effet Zeeman est dit « anormal » (cas général)

$E_Z = \mu_B \cdot B g m_J$ , on a  $2J+1$  états énergétiques

*Règles de sélection dipolaires électriques ( $\neq$  RPE) :*

En plus des autres règles de sélections qui restent valables :

- $\Delta J = 0, \pm 1$  mais  $\Delta J = 0$  interdit si  $J = 0$
- $\Delta m_J = 0, \pm 1$  avec  $\Delta m_J = 0$  interdit si  $\Delta J = 0$

La transition  $\Delta m_J = 0$  (transition  $\pi$ ) est polarisée plane, dans le plan Oxy. Elle n'est observée que dans ce plan.

Les transitions  $\Delta m_J = \pm 1$  (transition  $\sigma$ ) sont polarisées circulairement, dans le plan Oxy. Elles sont toujours observées.

*II.3.b. En présence d'un champ électrique :*

La présence d'un champ électrique extérieur (effet Stark) provoque une levée de dégénérescence partielle des niveaux J, l'énergie de perturbation étant proportionnelle à  $m_J^2$ , il reste des états doublement dégénérés appelés doublets de Kramers.

