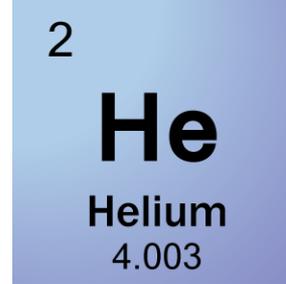


L3 CHIMIE : Atomistique et physico-chimie quantique (APCQ).

- 12h de COURS (8 séances)
- 12 h de TD (8 séances)
- 6 h de TP (2 séances)

- I. **Les propriétés de l'atome d'hydrogène** – Equation de Schrödinger – Fonctions d'onde – Notions d'orbitales atomiques.
- II. **Les atomes à plusieurs électrons** – configuration électronique – termes spectraux - moment cinétique – spin – niveau d'énergie électronique – spectroscopie atomique – interaction spin-orbite
- III. **Chimie quantique: Liaisons moléculaires** – fonction d'onde et orbitale moléculaire – LCAO – molécule H₂
- IV. **Méthode de Hückel** – liaisons σ et π - Hétéroatomes - Aromaticité

II. Les atomes à plusieurs électrons:



A. Configuration électronique

A partir de 2 électrons (Hélium), un terme d'interaction électrostatique entre les électrons s'ajoute. L'équation de Schrödinger devient difficile à résoudre. Heureusement, les solutions de l'équation de Schrödinger pour l'Hydrogène reste une bonne approximation pour les études de propriétés des autres atomes.

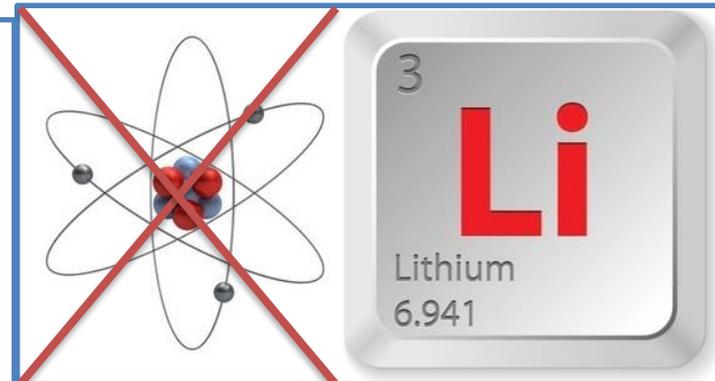
Pour étudier les atomes à plusieurs électrons, on ajoute des électrons (ainsi que des protons et des neutrons pour conserver la neutralité de l'atome et la stabilité du noyau).

On sait que l'électron de l'hydrogène se retrouve dans le niveau $n=1$ avec une énergie $E_1 = -13.6$ eV.

Que se passe-t-il avec un deuxième puis un troisième électron ?

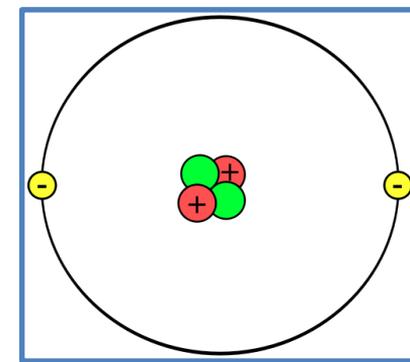
Expérimentalement, on a constaté que l'énergie d'ionisation d'un électron d'Hélium est 24.6 eV alors qu'elle ne vaut que 5.39 eV pour un électron de Lithium.

Comment interpréter ces résultats ?



Réponse:

- Le principe d'exclusion de Pauli empêche deux électrons d'un même système d'être dans le même état quantique (même nombres quantiques).
- Le nombre quantique de spin s'ajoute à n , ℓ et m



- Les deux électrons de l'He sont dans un état $n=1$, $\ell=0$, $m=0$: $1s^2$

L'attraction de deux électrons et deux protons est plus forte que pour l'H et donc l'énergie d'ionisation plus grande (24.6 eV).

Etant donné que la charge de l'helium est +2, on aurait pu s'attendre à :

$$E = -13.6 Z^2/n^2 = 4 \times (-13.6 \text{ eV}) = -54.4 \text{ eV}.$$

Ceci correspond en fait à l'énergie d'ionisation de He⁺ (Helium avec un seul électron).

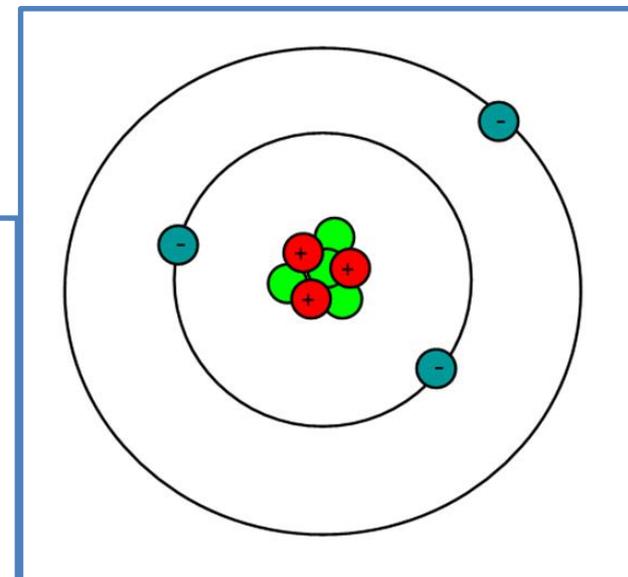
Avec 2 électrons, la charge effective vu par l'électron est abaissé par la présence (répulsion) de l'autre électron.

$$Z_{\text{eff}} = 1.36. E_{\text{eff}} = -13.6 (1.36)^2 = -24.6 \text{ eV}$$

- Pour le Lithium: $1s^2 2s$

L'électron 2s est plus éloigné du noyau, l'attraction électrostatique est plus faible et donc l'énergie d'ionisation plus petite (5.39 eV).

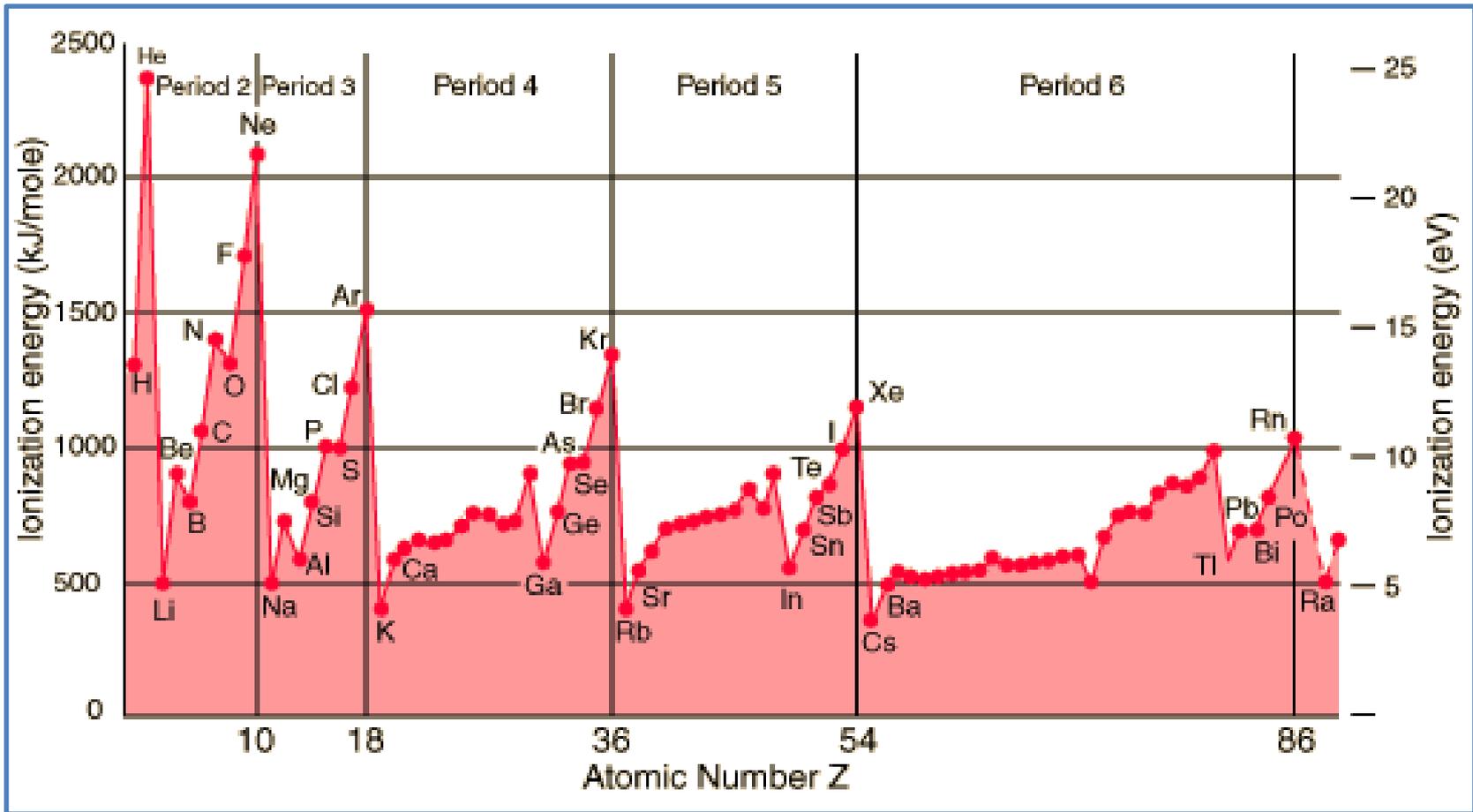
Par contre pour le Li²⁺ (un seul électron on trouve bien $9 \times (-13.6) = -122.4 \text{ eV}$!!!!)



Si on ajoute encore plus d'électrons:

Z	Element	Binding energy of last electron in eV	Energy level E_n								Angular momentum quantum number ℓ	
			E_1	E_2		E_3			E_4			
			0	0	1	0	1	2	0	1		
1	H	Hydrogen	13.60									
2	He	Helium	24.58	2								
3	Li	Lithium	5.39	Helium core	1							
4	Be	Beryllium	9.32		2							
5	B	Boron	8.30		2	1						
6	C	Carbon	11.26		2	2						
7	N	Nitrogen	14.54		2	3						
8	O	Oxygen	13.61		2	4						
9	F	Fluorine	17.42		2	5						
10	Ne	Neon	21.56		2	6						
11	Na	Sodium	5.14	Neon core			1					
12	Mg	Magnesium	7.64				2					
13	Al	Aluminum	5.98				2	1				
14	Si	Silicon	8.15				2	2				
15	P	Phosphorus	10.55				2	3				
16	S	Sulfur	10.36				2	4				
17	Cl	Chlorine	13.01				2	5				
18	A	Argon	15.76				2	6				
19	K	Potassium	4.34							1		
20	Ca	Calcium	6.11							2		
21	Sc	Scandium	6.56						1	2		
22	Ti	Titanium	6.83						2	2		
23	V	Vanadium	6.74						3	2		
24	Cr	Chromium	6.76						5	1		
25	Mn	Manganese	7.43						5	2		
26	Fe	Iron	7.90						6	2		
27	Co	Cobalt	7.86						7	2		
28	Ni	Nickel	7.63	Argon core				8	2			
29	Cu	Copper	7.72						10	1		
30	Zn	Zinc	9.39						10	2		
31	Ga	Gallium	6.00						10	2	1	
32	Ge	Germanium	7.88						10	2	2	
33	As	Arsenic	9.81						10	2	3	
34	Se	Selenium	9.75						10	2	4	
35	Br	Bromide	11.84						10	2	5	
36	Kr	Krypton	14.00						10	2	6	

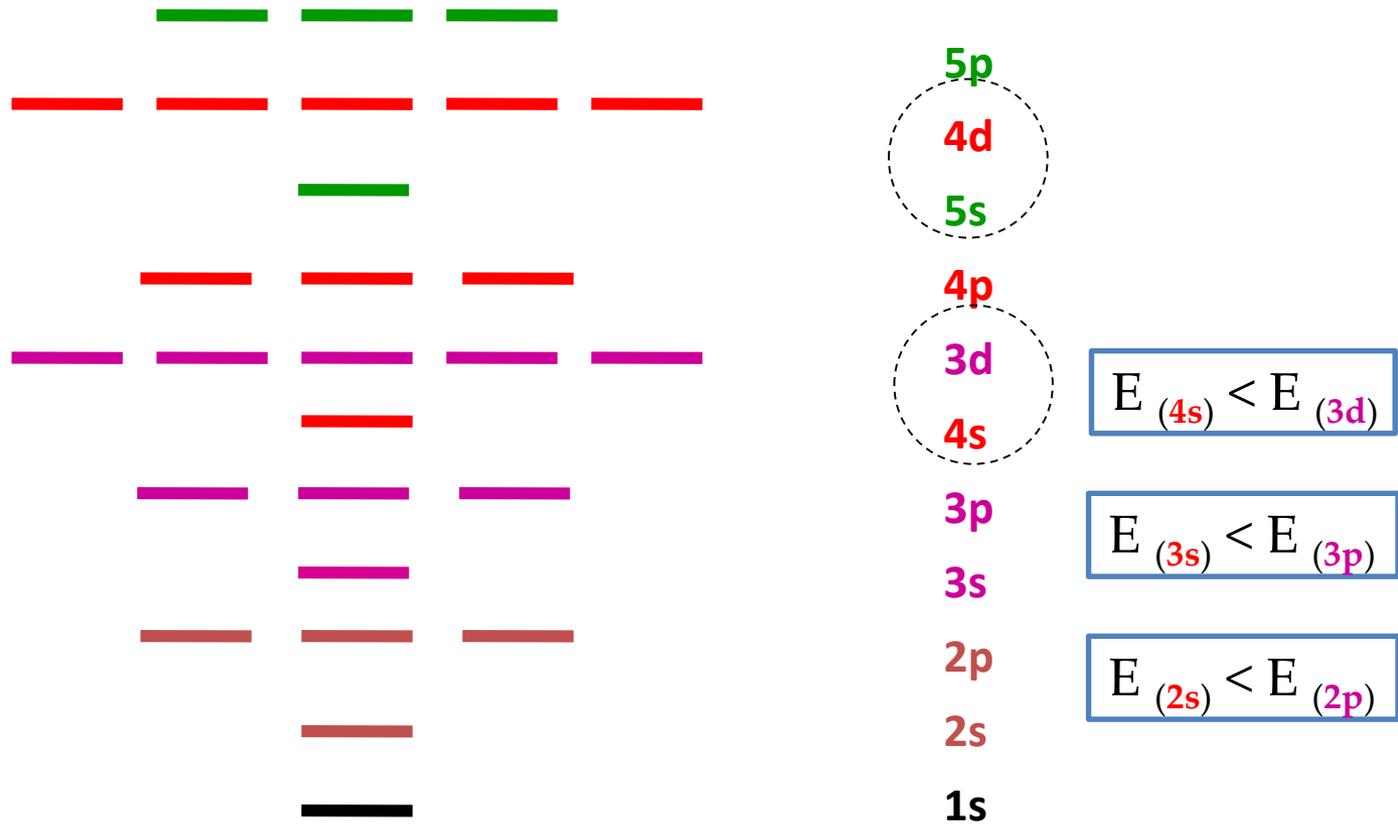
Energie d'ionisation:



Règle de remplissage:

- Contrairement au cas de l'Hydrogène la valeur de ℓ influence l'énergie des électrons: $E(2s) \neq E(2p)$ $E(3s) \neq E(3p)$ etc....
- On observe même $E(4s) < E(3d)$

Energie



Modèle de Bohr appliqué aux atomes à plusieurs électrons:

- Exemple du Sodium et du Lithium

$E_n \stackrel{?}{=} \frac{-13.6 \text{ eV}}{n^2}$

for $n=2$ and above?

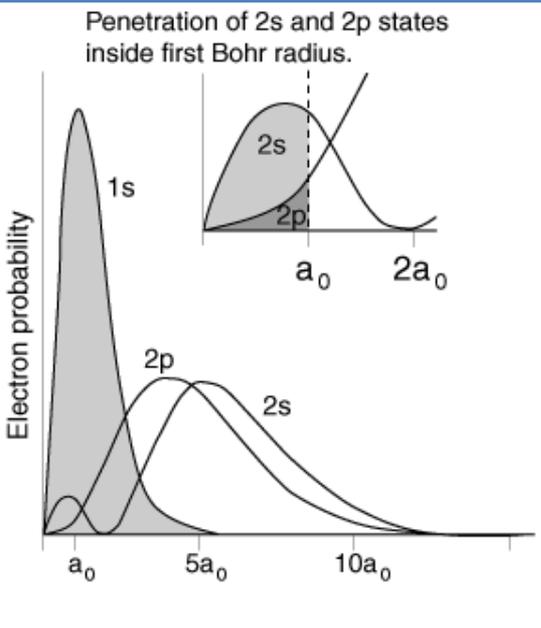
Lithium

$E_n \stackrel{?}{=} \frac{-13.6 \text{ eV}}{n^2}$

for $n=3$ and above?

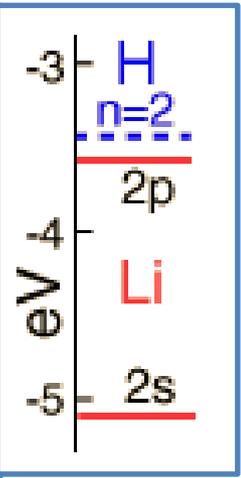
Sodium

L'électron **2s** du Lithium et **3s** du Sodium sont tout seuls sur une couche extérieur autour d'une ou deux couches remplies formant avec le noyau un ensemble avec une **charge +1**. La situation est donc très similaire à l'**Hydrogène**. Mais pas identique



Le fonction d'onde pour 2s indique la probabilité que l'électron 2s vienne proche du noyau (en dessous de l'orbite de Bohr). Ceci renforce la cohésion (interaction avec une charge 3+) et donc baisse l'énergie du niveau 2s Cette probabilité existe aussi pour l'électron 2p mais elle est inférieur.

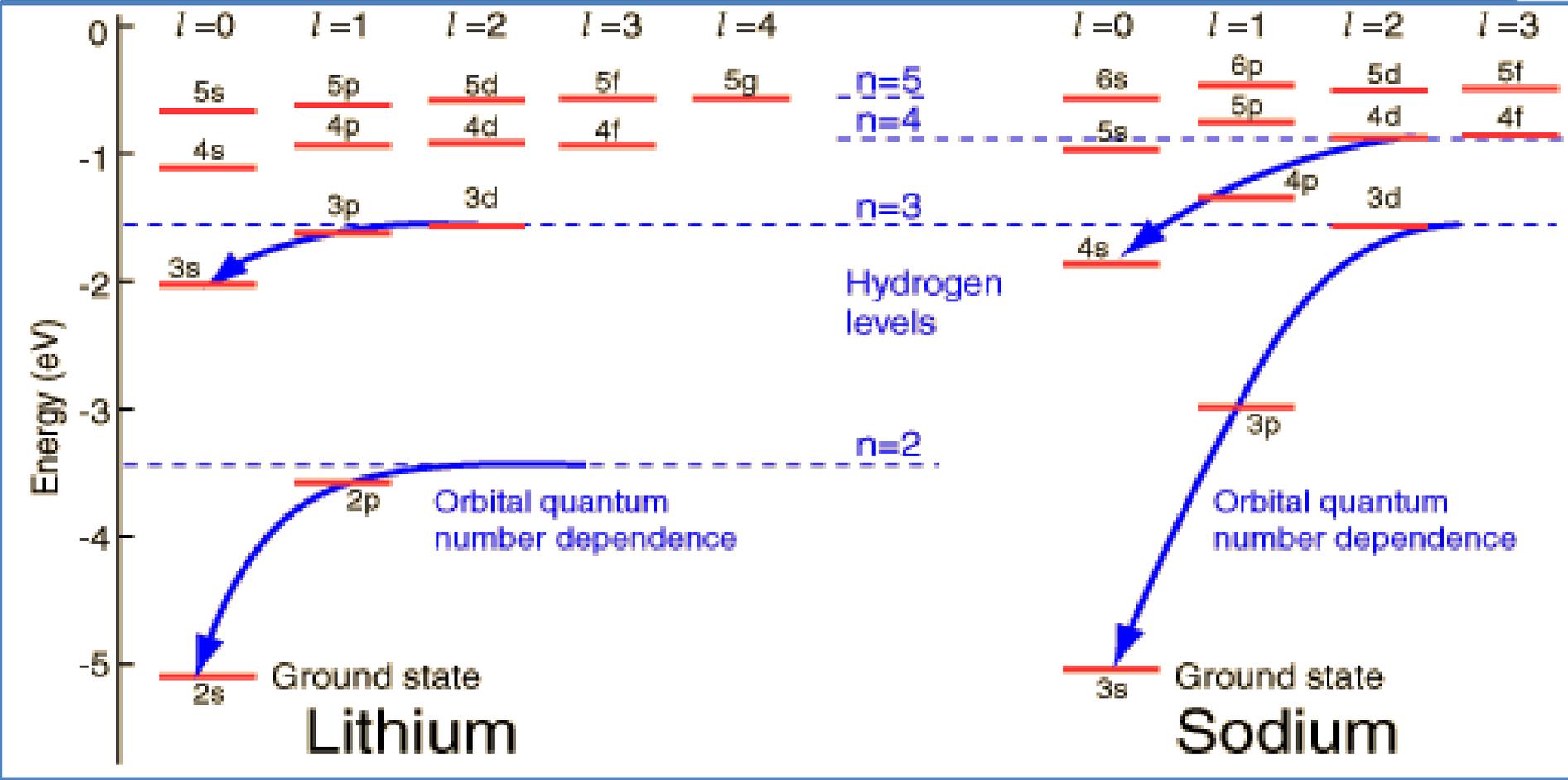
$E(2s) < E(2p) < E(n=2)$



Règle de remplissage: Les niveaux d'énergie dépendent du nombre quantique orbital.

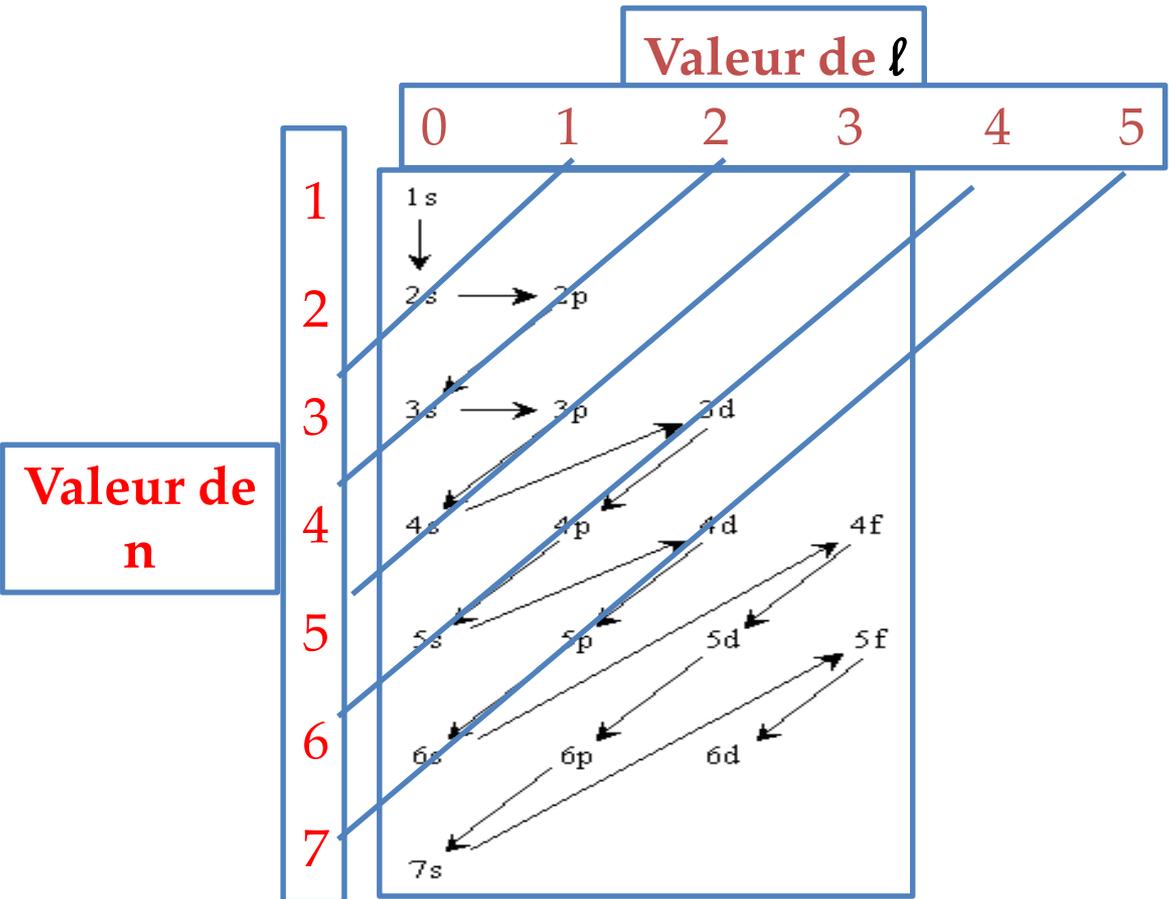
- Exemple du sodium et du Lithium

Pour le sodium, le niveau 4s est fortement abaissé par rapport au niveau n=4 de l'Hydrogène et se retrouve sous le niveau 3d qui ne subit quasiment pas de baisse par rapport au niveau n=3 de l'Hydrogène



Règle de remplissage:

Les niveaux d'énergie augmentent comme $(n+l)$.
 Pour $(n+l)$ identique, le niveau augmente avec n .



- Configuration électronique:
- H : 1s
 - He : 1s²
 - Li : 1s² 2s
 - Be : 1s² 2s²
 - B : 1s²2s² 2p
 - C : 1s²2s²2p²
 - N : 1s²2s²2p³
 - O : 1s²2s²2p⁴
 -
 - Ar : 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶
 - K : [Ar]4s
 - Ca : [Ar]4s²

B. Valence, moment cinétique et spin

- **Electrons de valence et orbitales de valence.**

On définit **les électrons de valence** d'un atome, comme l'ensemble des électrons des sous-couches situées au dessus du gaz rare le plus proche. Les électrons de ce gaz rare sont les électrons de cœur.

C : [He]2s² 2p² => électrons de valence : 2s² 2p²

Fe : [Ar] 3d⁶ 4s² => électrons de valence : 3d⁶ 4s²

On considère que seuls les électrons de valence participent aux liaisons moléculaires.

Les orbitales de valence sont les orbitales atomiques susceptibles d'être remplies par les électrons de valence, indépendamment du nombre d'électrons de valence présents dans la configuration électronique de l'atome.

C : [He]2s² 2p² => orbitales de valence : 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Fe : [Ar] 3d⁶ 4s² => orbitales de valence : 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x²-y²}, 3d_{z²} 4s

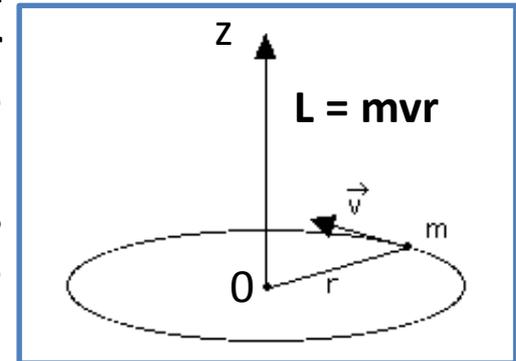
On remarquera que **le carbone, l'azote et l'oxygène** ont les mêmes orbitales de valence, remplies par des nombres différents d'électrons de valence.

La classification des OA en orbitales de cœur et orbitales de valence n'est pas arbitraire. Si les orbitales de valence sont les seules à participer notablement aux liaisons chimiques, c'est que leurs énergies sont suffisamment proches pour que les électrons de valence puissent s'y placer et s'échanger.

Les orbitales moléculaires sont construites à partir des orbitales atomiques de valence.

- **Le moment cinétique en quantique**

En mécanique classique, et dans le cas simple du mouvement circulaire uniforme d'une **particule de masse m de vitesse v sur un cercle de rayon r**, ce moment cinétique est un vecteur porté par l'axe perpendiculaire à la trajectoire circulaire (axe Oz), orienté de telle sorte que le mouvement se fait dans le sens trigonométrique, et de **norme égale à mvr**. Le moment cinétique est une grandeur que se conserve au même titre que l'énergie



C'est en proposant la quantification du moment cinétique que Bohr a établi son modèle de l'atome. En utilisant l'équation de Schrödinger, on trouve que **le moment cinétique orbital vaut L**:

$$L = \sqrt{\ell(\ell + 1)} \hbar$$

ℓ : Nombre quantique orbital
 $\ell = 0, 1, 2, 3, n-1$

La projection du vecteur moment cinétique sur l'axe z prend la forme:

$$L_z = m_\ell \hbar$$

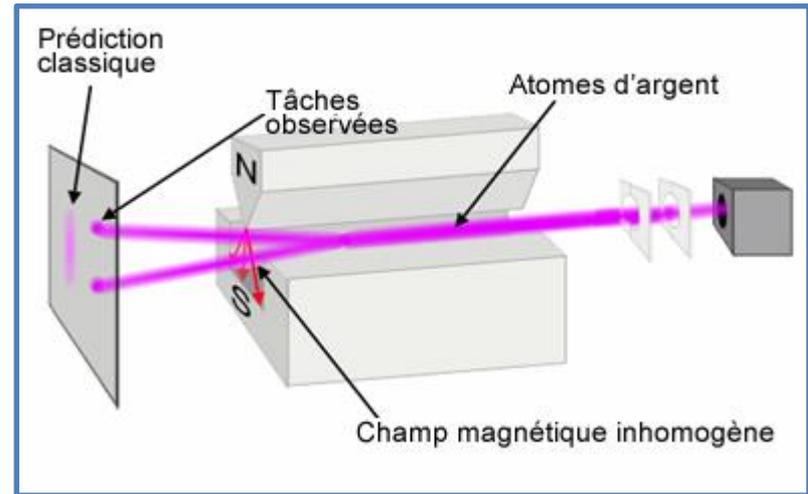
$$m_\ell = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$$

La projection du moment cinétique orbital L_z va influencer l'aimantation de l'électron. En appliquant un champ magnétique extérieur, une force dépendant de la valeur de m_ℓ . En 1896, Pieter Zeeman observe qu'en présence d'un champ magnétique **le niveau 3p se sépare en 3**:

$m_\ell = -1, 0, 1$. On parle aujourd'hui d'Effet Zeman

Mis en évidence d'un moment cinétique intrinsèque: le spin

En 1922, Otto Stern et Walter Gerlach envoient des atomes d'argent à travers un dispositif pourvu d'un champ magnétique inhomogène. Ces atomes sont déviés par le champ magnétique, projetés sur un écran et à la grande surprise des physiciens, laissent deux petites tâches symétriques, alors qu'ils s'attendaient à obtenir une seule tâche allongée.



Un **moment magnétique \vec{M}** est associé à toute particule de **charge q** et de **masse m** et de **moment cinétique \vec{L}** tel que:

$$\vec{M} = g \frac{\mu_b}{\hbar} \vec{L}$$

$$\mu_b = \frac{q\hbar}{2m}$$

La particule plongée dans un **champ magnétique \vec{B}** subit une force: $\vec{F} = (\vec{M} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B}$

Dans le cas des atomes d'argent (Ag:4d¹⁰5s): $L = \sum_{\text{électron}} \vec{\ell} = 0$ donc $M=0$

Les résultats de l'expérience de Stern et Gerlach s'expliquent par l'existence d'un moment cinétique intrinsèque à la particule; le moment cinétique de spin.

Un moment $\mathbf{s}=1/2$ possède une projection sur l'axe z: $\mathbf{s}_z = -1/2$ ou $1/2$

***** les noyaux ont aussi un spin (voir RMN) *****

Règle d'addition des moments cinétiques: Lorsqu'il y a plusieurs électrons, la grandeur qui est conservé est le **moment cinétique total L (=somme des ℓ de tous les électrons)**

$$\vec{L} = \vec{\ell}_1 + \vec{\ell}_2 \text{ (somme vectorielle)}$$

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

l_1	l_2	electrons	L	Termsymbols
0	0	s, s	0	S
0	1	s, p	1	P
0	2	s, d	2	D
1	1	p, p	2, 1, 0	D, P, S
1	2	p, d	3, 2, 1	F, D, P
2	2	d, d	4, 3, 2, 1, 0	G, F, D, P, S

Le spin total S est également conservé (=somme des s de tous les électrons)

$$\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 \text{ (somme vectorielle)}$$

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

s_1	s_2	S
1/2	1/2	0, 1

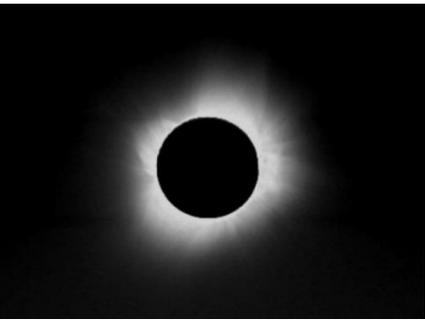
Moment angulaire total J: Moment orbital + spin

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \text{ (somme vectorielle)}$$

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

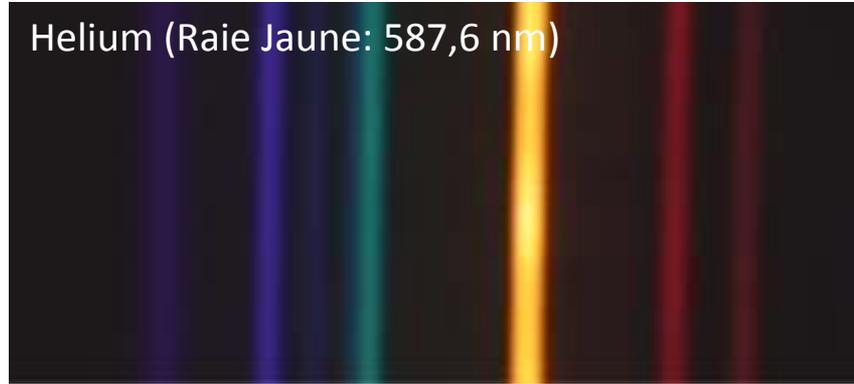
L	0	1	1	1	2	2
S	0	0	1/2	1	1	2
J	0	1	3/2, 1/2	2, 1, 0	3, 2, 1	4, 3, 2, 1, 0

C. Niveaux d'énergie des atomes à plusieurs électrons



La découverte de l'Hélium

Helium (Raie Jaune: 587,6 nm)



[Pierre Jules Janssen](#) (1824-1907) est un astronome français. Il est un des premiers à utiliser un spectromètre en astronomie. Il découvre les raies telluriques. En 1864, il découvre que la Lune n'a pas d'atmosphère et que celle de Mars contient de l'eau. En 1868, il est envoyé en Inde pour observer une éclipse de Soleil, il remarque une raie jaune encore inconnue, dans la couronne solaire. Chaque élément ayant une signature spectrale précise dans le spectre de la lumière, la présence d'une raie inconnue signifie la présence d'un élément inconnu. Peu de temps après, ce nouvel élément sera nommé hélium, en référence au symbole grec du soleil (Hélios).

La présence d'Helium sur Terre ne fut confirmée qu'en 1895.

En 1870, pendant la commune il s'échappe de Paris en ballon pour atteindre l'éclipse d'Oran.

Il va au Japon pour voir Venus passer devant le Soleil.

Il restaure le château de Meudon pour y installer l'observatoire.

Il gravit trois fois le Mont Blanc pour y installer un observatoire.



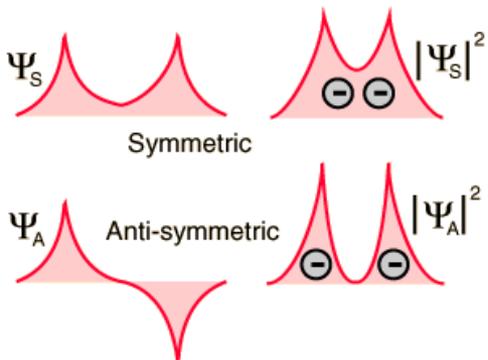
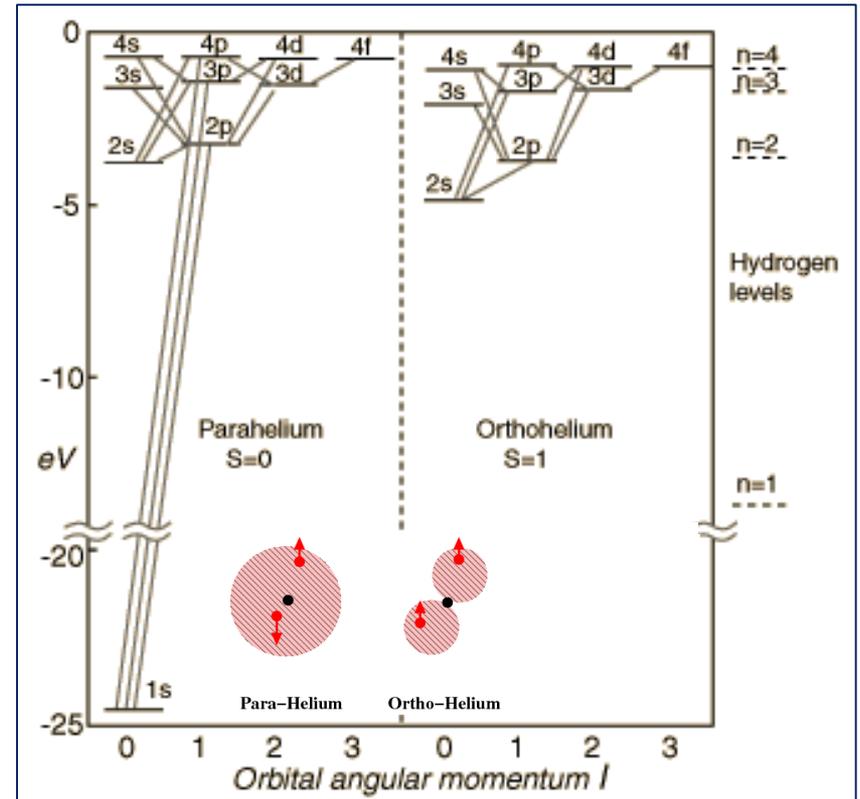
Statue de Jules Janssen face à l'observatoire de Meudon

- Exemple: le cas de l'Helium: **He : $1s^2$**

Etat fondamental: $E = -24.6$ eV. Les deux électrons sont dans l'état $1s$ ($L=0$) et ont des spins opposés. **Spin total $S=0$ (c'est toujours le cas pour les couches remplies)**

Etats excités: Passage d'un électron de l'état $1s$ vers $2s$ ($L=0$) ou $2p$ ($L=1$), L'autre reste en $1s$. Les deux électrons peuvent maintenant avoir le même spin car ils sont dans des états quantiques différents. **Spin total $S=0$ (état para) ou $S=1$ (état ortho).**

Règle de Hundt N°1: Les états de spin maximum sont plus bas en énergie.



$S=0$: La fonction d'onde de spin est symétrique et correspond à des électrons ayant une plus grande probabilité de se rapprocher, et donc une augmentation de l'énergie.

$S=1$: La fonction d'onde de spin est anti symétrique et correspond à des électrons ayant une moins grande probabilité de se rapprocher. **Conséquence: une énergie plus basse**

Niveaux d'énergie atomique – spectroscopie atomique

Helium

Conf. Elec.	Spin tot.	E(eV)	E(eV)	$\sigma(\text{cm}^{-1})$
$1s^2$	S=0	-24.58	0	0.0
$1s2s$	S=1	-4.747	19.833	159856.0
$1s2s$	S=0	-3.950	20.630	166277.4
$1s2p$	S=1	-3.601	20.979	169086.8
$1s2p$	S=0	-3.347	21.233	171134.9
$1s3s$	S=1	-1.846	22.734	183236.8
$1s3s$	S=0	-1.644	22.936	184864.8
$1s3p$	S=1	-1.557	23.023	185564.6
$1s3d$	S=1	-1.490	23.090	186101.5
$1s3d$	S=0	-1.490	23.090	186105.0
$1s3p$	S=0	-1.477	23.103	186209.4

$$E(\text{Joule}) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\sigma$$

$$E(\text{eV}) = \frac{E(\text{Joule})}{e} = \frac{h\nu}{e} = \frac{hc}{\lambda e} = \frac{hc\sigma}{e}$$

E: energie (J, eV)

ν : fréquence (Hz, s^{-1})

λ : longueur d'onde (m, cm, μm , nm, \AA ,...)

σ : nombre d'onde (cm^{-1})

Constante:

$c = 2,9979 \cdot 10^8$ m/s (vitesse de lumière)

$h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ J.s (constante de Planck)

$e = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ C (charge de l'électron)

$$E(\text{eV}) = \frac{hc}{e} \sigma = \frac{\sigma(\text{cm}^{-1})}{8065}$$

$$1 \text{ eV} = 8065 \text{ cm}^{-1}$$

Découverte de l'Hélium dans le jaune: 587.6 nm
 $= 5,876 \cdot 10^{-7}$ m $= 5,876 \cdot 10^{-1}$ μm :

$$E(\text{eV}) = (hc / \lambda e) = hc / (e \cdot 5,876 \cdot 10^{-7}) = 2.11 \text{ eV}$$

Quelle transition?: $1s3d$ (S=1) \rightarrow $1s2p$ (S=1) :

$$\Delta E(\text{eV}) = \text{Diff. d'énergie} = 23.09 - 20.979 = 2.111 \text{ e}$$

Règle de sélection des transitions:

- $\Delta S = 0$: Pas de variation du spin total
- $\Delta L = \pm 1$ Variation de L de 1

Termes spectraux – Notation spectroscopique

<i>L</i>	0	1	2	3	etc
Lettre	S	P	D	F	etc

$$2S+1 L_J$$

On désigne l'état quantique de l'atome:

- S: Le spin total
- 2S+1: La multiplicité (=1: singulet, =3: triplet,....)
- L: Le moment orbital total

$$\vec{L} = \sum_{\text{électron}} \vec{\ell} \qquad \vec{S} = \sum_{\text{électron}} \vec{s}$$

Exemple: pour 2 électrons (configuration excité 1s3p)
 $\ell_1=0; \ell_2=1 \qquad L = \ell_1 + \ell_2 = 1 \rightarrow P$
 $S=1 \rightarrow 2S+1 = 3 \qquad \mathbf{3P}$

Moment angulaire total J: Moment orbital + spin
 $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ (somme vectorielle)
 $J = |L - S|, |L - S + 1|, \dots, L + S - 1, L + S$

Exemple pour 2 électrons (configuration 1s3p)
 $L=1; S=1 \quad J = 0, 1, 2 \qquad \mathbf{3P_{0,1,2}}$

Conf. Elec.	Spin tot.	Terme spectral
1s ²	S=0	¹ S
1s2s	S=1	³ S
1s2s	S=0	¹ S
1s2p	S=1	³ P
1s2p	S=0	¹ P
1s3s	S=1	³ S
1s3s	S=0	¹ S
1s3p	S=1	³P
1s3d	S=1	³ D
1s3d	S=0	¹ D
1s3p	S=0	¹ P

Helium:

Longueur d'onde – spectroscopie atomique

Conf. Elec.	Terme spectral	E(eV)	$\sigma(\text{cm}^{-1})$
$1s^2$	1S	0	0.0
$1s2s$	3S	19.833	159856.0
$1s2s$	1S	20.630	166277.4
$1s2p$	3P	20.979	169086.8
$1s2p$	1P	21.233	171134.9
$1s3s$	3S	22.734	183236.8
$1s3s$	1S	22.936	184864.8
$1s3p$	3P	23.023	185564.6
$1s3d$	3D	23.090	186101.5
$1s3d$	1D	23.090	186105.0
$1s3p$	1P	23.103	186209.4

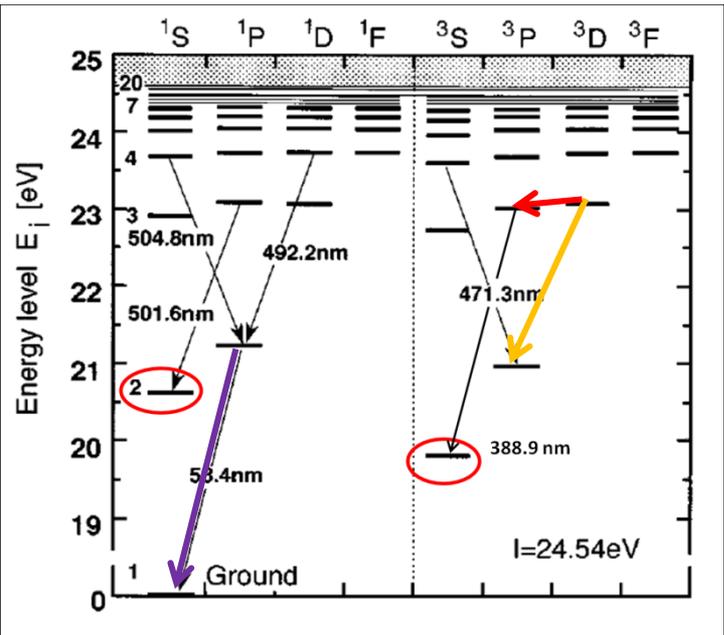
Règle de sélection des transitions:

- $\Delta S = 0$: Pas de variation du spin total
 $^1S \rightarrow ^3S$ IMPOSSIBLE
- $\Delta L = \pm 1$ Variation de L de 1
 $^1S \rightarrow ^1D$ IMPOSSIBLE
 $^1S \rightarrow ^1S$ IMPOSSIBLE
- $\Delta J = 0, \pm 1$

Exemple de transition: $1s2p(^1P) \rightarrow 1s^2(^1S)$:
 $\Delta\sigma(\text{cm}^{-1}) = \text{Différence de } \sigma = \sigma_{\text{sup}} - \sigma_{\text{inf}} = 171134.9 - 0$
 Longueur d'onde : $\lambda = (1/\sigma) = 1/171134.9 = 5,84 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$
 $= 5,84 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 5,84 \cdot 10^{-2} \mu\text{m} = 58,4 \text{ nm}$

Exemple de transition: $1s3d(^3D) \rightarrow 1s2p(^3P)$:
 $\Delta\sigma(\text{cm}^{-1}) = \text{Différence de } \sigma = \sigma_{\text{sup}} - \sigma_{\text{inf}} = 186101.5 - 169086.8 = 17018.2 \text{ cm}^{-1}$
 Longueur d'onde : $\lambda = (1/\sigma) = 1/17018.2 = 5,876 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$
 $= 5,876 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 5,876 \cdot 10^{-1} \mu\text{m} = 587.6 \text{ nm}$

Exemple de transition: $1s3d(^3D) \rightarrow 1s3p(^3P)$:
 $\Delta\sigma(\text{cm}^{-1}) = \text{Différence de } \sigma = \sigma_{\text{sup}} - \sigma_{\text{inf}} = 186101.5 - 185564.6 = 536.9 \text{ cm}^{-1}$
 Longueur d'onde : $\lambda = (1/\sigma) = 1/536.9 = 0.0018654 \text{ cm}$
 $= 1,8654 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 18.654 \mu\text{m} = 18654 \text{ nm}$

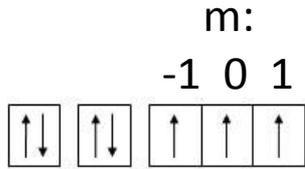


• **Exemple: le cas de l'Azote: N : $1s^2 2s^2 2p^3$**

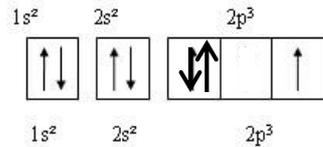
Configuration électronique fondamentale: $1s^2 2s^2 2p^3$

Les électrons s ont $\ell = 0$ et des spins opposés – Les p ont $\ell = 1$ et $s = 1/2$

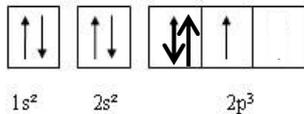
Le spin total $S = 1/2$ ou $3/2$ et le moment orbital total $L = 0, 1, 2, 3$.



$M_S = 3/2$ $M_L = 0 \rightarrow S = 3/2, L = 0$ Terme spectral 4S



$M_S = 1/2$ $M_L = -1 \rightarrow S = 1/2, L = 1$ Terme spectral 2P



$M_S = 1/2$ $M_L = -2 \rightarrow S = 1/2, L = 2$ Terme spectral 2D

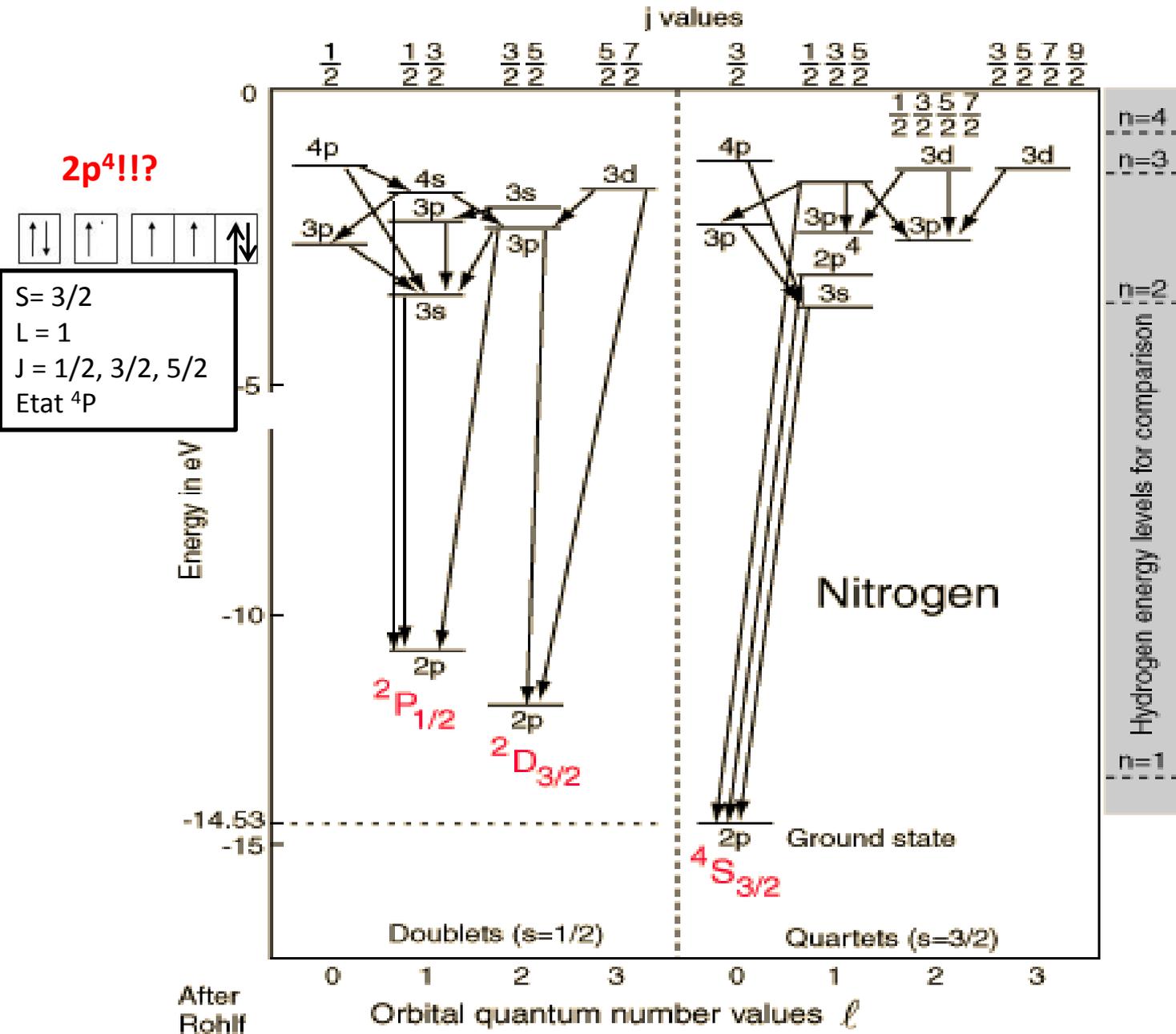
- Un état avec $L = 3$ n'existe pas car $M_L = \pm 3$ est IMPOSSIBLE.
- Un état avec $L=2$ et $S=3/2$ n'existe pas car si $M_L = \pm 2$, alors $M_S = 3/2$ est IMPOSSIBLE.
- Un état avec $L=1$ et $S=3/2$ n'existe pas car si $M_L = \pm 1$, alors $M_S = 3/2$ est IMPOSSIBLE.

Dans la Configuration électronique fondamentale $1s^2 2s^2 2p^3$, 3 états quantiques sont possibles selon la disposition des 3 électrons dans la sous-couche 2p ($^4S, ^2P, ^2D$). Les niveaux d'énergie de ses trois états quantiques sont différents. Grâce à la 1ère règle de Hundt, on sait que l'état de spin maximum sera de plus basse énergie: $E(^4S) < E(^2P, ^2D)$

- **Règle de Hundt N°2: Pour des états de même spin, les états de L maximum sont plus bas en énergie.**

$$E(^2D) < E(^2P)$$

Diagramme des niveaux d'énergie de l'atome d'Azote:



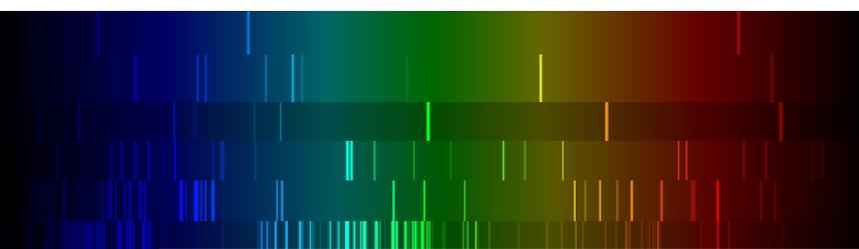
Azote
neutre:
N I

Configuration	Term	J	Level (cm ⁻¹)	Reference
2s ² 2p ³	4S°	3/2	0.000	L7288
2s ² 2p ³	2D°	5/2	19 224.464	
		3/2	19 233.177	
2s ² 2p ³	2P°	1/2	28 838.920	
		3/2	28 839.306	
2s ² 2p ² (3P)3s	4P	1/2	83 284.070	
		3/2	83 317.830	
		5/2	83 364.620	
2s ² 2p ² (3P)3s	2P	1/2	86 137.350	
		3/2	86 220.510	
2s2p ⁴	4P	5/2	88 107.260	
		3/2	88 151.170	
		1/2	88 170.570	
2s ² 2p ² (3P)3p	2S°	1/2	93 581.550	
2s ² 2p ² (3P)3p	4D°	1/2	94 770.880	
		3/2	94 793.490	
		5/2	94 830.890	
		7/2	94 881.820	
2s ² 2p ² (3P)3p	4P°	1/2	95 475.310	
		3/2	95 493.690	
		5/2	95 532.150	
2s ² 2p ² (3P)3p	4S°	3/2	96 750.840	
2s ² 2p ² (3P)3p	2D°	3/2	96 787.680	
		5/2	96 864.050	
2s ² 2p ² (3P)3p	2P°	1/2	97 770.180	
		3/2	97 805.840	
2s ² 2p ² (1D)3s	2D	5/2	99 663.427	
		3/2	99 663.912	
2s ² 2p ² (3P)4s	4P	1/2	103 622.51	
		3/2	103 667.16	
		5/2	103 735.48	
2s ² 2p ² (3P)4s	2P	1/2	104 144.820	
		3/2	104 221.630	

Base de données des niveaux d'énergie atomiques:
http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html

Helium neutre:
He I

Configuration	Term	J	Level (eV)	Reference
1s ²	1S	0	0.0000000	L8948
1s2s	3S	1	[19.81961397545]	L8948
1s2s	1S	0	[20.6157742320]	L8948
1s2p	3P°	2	[20.96408629014]	L8948
		1	[20.96409576568]	L8948
		0	[20.96421825155]	L8948
1s2p	1P°	1	[21.2180220941]	L8948
1s3s	3S	1	[22.718465749]	L8948
1s3s	1S	0	[22.920316680]	L8948
1s3p	3P°	2	[23.0070724613]	L8948
		1	[23.0070751859]	L8948
		0	[23.0071087416]	L8948
1s3d	3D	3	[23.07365002105]	L8948
		2	[23.07365033254]	L8948
		1	[23.07365581279]	L8948
1s3d	1D	2	[23.07407411054]	L8948
1s3p	1P°	1	[23.0870178434]	L8948
1s4s	3S	1	[23.5939580043]	L8948
1s4s	1S	0	[23.6735698782]	L8948
1s4p	3P°	2	[23.7078905145]	L8948



H
He
Li
N
O
Fe

Spectres atomiques dans le domaine visible: 400-700 nm

Helium

Observed Wavelength Air (nm)	Rel. Int. (?)	A_{ki} (s ⁻¹)	Acc.	E_i (cm ⁻¹)	E_k (cm ⁻¹)	Lower Level Conf., Term, J	Upper Level Conf., Term, J	Type	TP Ref.	Line Ref.
402.3973	1	1.1281e+06	AAA	[171 134.896946]	- [195 978.895183]	1s2p 1P° 1	1s7s 1S 0		T8636c73	L14924
402.61914	50*	3.2224e+05	AAA	[169 086.7664725]	- [193 917.16138710]	1s2p 3P° 2	1s5d 3D 1		T8636c73	L14926
402.61914	50*	2.8999e+06	AAA	[169 086.7664725]	- [193 917.15192855]	1s2p 3P° 2	1s5d 3D 2		T8636c73	L14926
402.61914	50*	1.1601e+07	AAA	[169 086.7664725]	- [193 917.15128741]	1s2p 3P° 2	1s5d 3D 3		T8636c73	L14926
402.61914	50*	4.8336e+06	AAA	[169 086.8428979]	- [193 917.16138710]	1s2p 3P° 1	1s5d 3D 1		T8636c73	L14926
402.61914	50*	8.6997e+06	AAA	[169 086.8428979]	- [193 917.15192855]	1s2p 3P° 1	1s5d 3D 2		T8636c73	L14926
412.08154	12*	2.4738e+06	AAA	[169 086.7664725]	- [193 346.991344]	1s2p 3P° 2	1s5s 3S 1		T8636c73	L14926
412.08154	12*	1.4843e+06	AAA	[169 086.8428979]	- [193 346.991344]	1s2p 3P° 1	1s5s 3S 1		T8636c73	L14926
414.3761	3	4.8812e+06	AAA	[171 134.896946]	- [195 260.77050808]	1s2p 1P° 1	1s6d 1D 2		T8636c73	L14925c72
416.8967	1	1.8298e+06	AAA	[171 134.896946]	- [195 114.868700]	1s2p 1P° 1	1s6s 1S 0		T8636c73	L366
438.79296	10	8.9889e+06	AAA	[171 134.896946]	- [193 918.28990114]	1s2p 1P° 1	1s5d 1D 2		T8636c73	L14926
443.7551	3	3.2689e+06	AAA	[171 134.896946]	- [193 663.512095]	1s2p 1P° 1	1s5s 1S 0		T8636c73	L14925c72
447.14802	200*	6.8275e+05	AAA	[169 086.7664725]	- [191 444.5006512]	1s2p 3P° 2	1s4d 3D 1		T8636c73	L14926
447.14802	200*	6.1440e+06	AAA	[169 086.7664725]	- [191 444.4821307]	1s2p 3P° 2	1s4d 3D 2		T8636c73	L14926
447.14802	200*	2.4579e+07	AAA	[169 086.7664725]	- [191 444.4809292]	1s2p 3P° 2	1s4d 3D 3		T8636c73	L14926
447.14802	200*	1.0241e+07	AAA	[169 086.8428979]	- [191 444.5006512]	1s2p 3P° 1	1s4d 3D 1		T8636c73	L14926
447.14802	200*	1.8432e+07	AAA	[169 086.8428979]	- [191 444.4821307]	1s2p 3P° 1	1s4d 3D 2		T8636c73	L14926
471.31457	30*	5.2894e+06	AAA	[169 086.7664725]	- [190 298.113260]	1s2p 3P° 2	1s4s 3S 1		T8636c73	L14926
471.31457	30*	3.1736e+06	AAA	[169 086.8428979]	- [190 298.113260]	1s2p 3P° 1	1s4s 3S 1		T8636c73	L14926
492.19313	20	1.9863e+07	AAA	[171 134.896946]	- [191 446.4557405]	1s2p 1P° 1	1s4d 1D 2		T8636c73	L14926
501.56783	100	1.3372e+07	AAA	[166 277.440141]	- [186 209.364940]	1s2s 1S 0	1s3p 1P° 1		T8636c73	L14926
504.7738	10	6.7712e+06	AAA	[171 134.896946]	- [190 940.226355]	1s2p 1P° 1	1s4s 1S 0		T8636c73	L14925c72
587.5621	500*	1.7673e+07	AAA	[169 086.7664725]	- [186 101.5486891]	1s2p 3P° 2	1s3d 3D 2		T8636c73	L366
587.5621	500*	7.0708e+07	AAA	[169 086.7664725]	- [186 101.5461767]	1s2p 3P° 2	1s3d 3D 3		T8636c73	L366
587.5621	500*	2.9462e+07	AAA	[169 086.8428979]	- [186 101.5928903]	1s2p 3P° 1	1s3d 3D 1		T8636c73	L366
587.5621	500*	5.3019e+07	AAA	[169 086.8428979]	- [186 101.5486891]	1s2p 3P° 1	1s3d 3D 2		T8636c73	L366
667.8151	100	6.3705e+07	AAA	[171 134.896946]	- [186 104.9666893]	1s2p 1P° 1	1s3d 1D 2		T8636c73	L366

D. Interaction spin-orbite: la valeur de J

Lorsque l'on regarde avec une très bonne résolution spectrale les transitions lumineuses de l'Hydrogène, on constate un dédoublement: Là où Bohr prévoit une transition, il y en a deux !! Par exemple, la fameuse raie H α dans le rouge est double. Les deux raies sont séparés de 0.016 nm (pour le deutérium comme pour l'hydrogène).

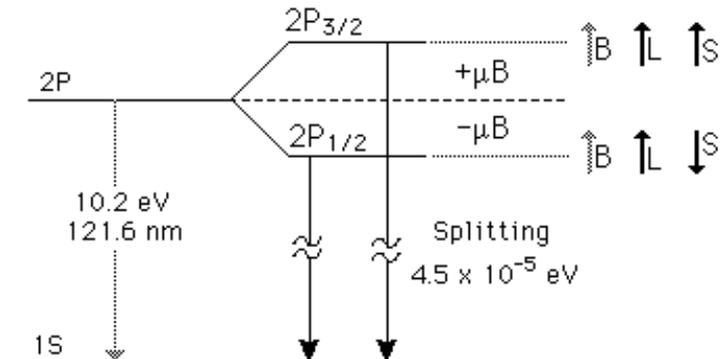
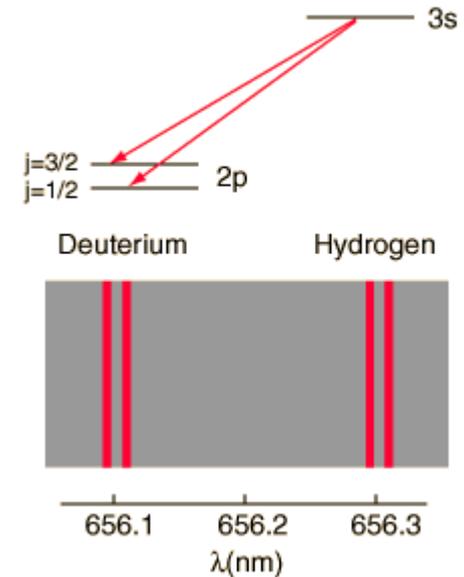
Cela provient de l'interaction entre le moment cinétique orbital L et le spin S ce qui crée un champ magnétique interne: $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Lorsque l'électron de l'hydrogène atteint le niveau 2p: L=1 et S=1/2 J= L-S, L+S = 1/2, 3/2

Les niveaux avec différents J se séparent à cause du champ magnétique. Les termes spectraux sont: $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$.

La séparation est faible. Elle ne vaut que $4.5 \cdot 10^{-5}$ eV dans le cas du niveau 2p de l'H.

Tous les niveaux d'énergie (sauf ceux avec L =0) se séparent !!



Calcul de la constante de couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite provoque un déplacement ΔE des niveaux d'énergie **suivant la**

valeur de J: $\Delta E_J = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

- Le mouvement de l'électron induit un champ magnétique: $\vec{B} \propto \vec{L}$
- Le moment magnétique est provoqué par le spin de l'électron: $\vec{\mu} \propto \vec{S}$

$\rightarrow \Delta E_J \propto \vec{L} \cdot \vec{S} = A \vec{L} \cdot \vec{S}$ ou A est une constante.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \rightarrow \vec{J}^2 = \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2 \vec{L} \cdot \vec{S} \quad \rightarrow \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{1}{2}(\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$$

J, L et S sont des moments cinétiques: On utilise les expressions suivantes :

$$J^2 = \hbar^2 j(j+1)$$

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell + 1)$$

$$S^2 = \hbar^2 s(s + 1)$$

$$\Delta E_J = A \vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{A\hbar^2}{2} (j(j+1) - \ell(\ell + 1) - s(s + 1)) = a (j(j+1) - \ell(\ell + 1) - s(s + 1))$$

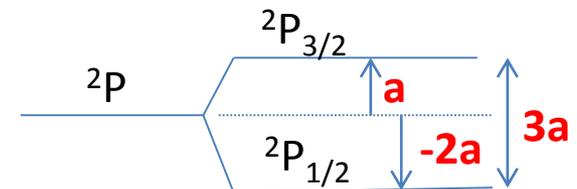
a: constante de couplage spin-orbite

Règle de Hundt N°3:
a > 0 pour les couches moins de
à moitié remplies. Sinon a < 0.

Exemple pour l'état 2p de l'Hydrogène: s= 1/2; $\ell=1$; j=1/2 ou 3/2

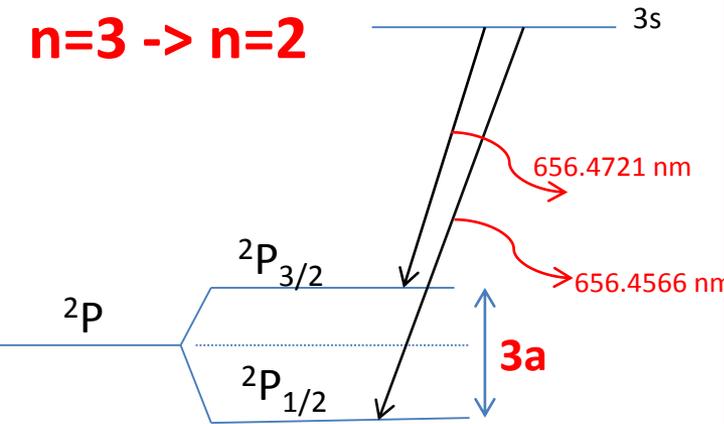
$$\Delta E_{1/2} = a(1/2(1/2 + 1) - 1(1+1) - 1/2(1/2+1)) = -2a$$

$$\Delta E_{3/2} = a(3/2(3/2 + 1) - 1(1+1) - 1/2(1/2+1)) = a$$



Hydrogène

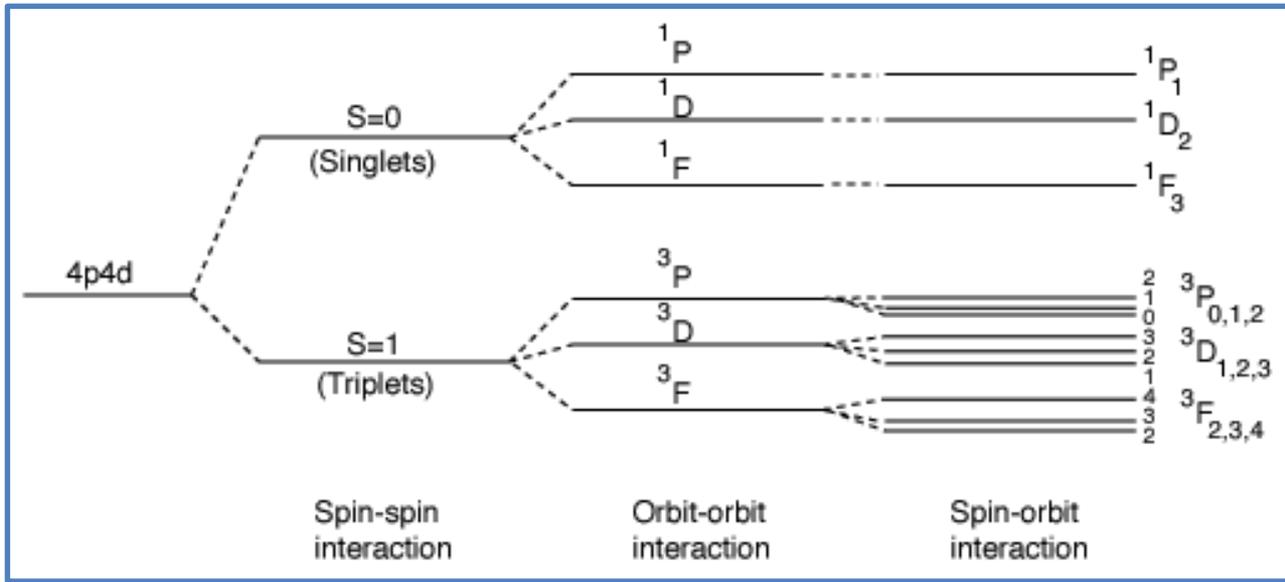
$n=3 \rightarrow n=2$



Niveaux d'énergie		Transitions			
	cm ⁻¹		cm ⁻¹	cm	nm
3s	97492.22	3s->2P3/2	15232.94	6.56472E-05	656.4721
		3s->2P1/2	15233.30	6.56457E-05	656.4566
² P3/2	82259.28	2P3/2->2P1/2	IMPOSSIBLE		
2P1/2	82258.92				
					différence
					0.0155
Différence d'énergie					
	cm ⁻¹				
	0.36				
	eV				
3a =	4.46E-05				
a =	1.49E-05				

Résumé de l'Influence des couplages de moments cinétiques sur les niveaux d'énergie atomique:

- Interaction spin-spin (règle de Hundt n°1): $E(S=1) < E(S=0)$
- Interaction orbite-orbite (règle de Hundt n°2): $E(L=2) < E(L=1)$
- Interaction spin-orbite (règle de Hundt n°3): $E(J=0) < E(J=1)$ (pour $a>0$)

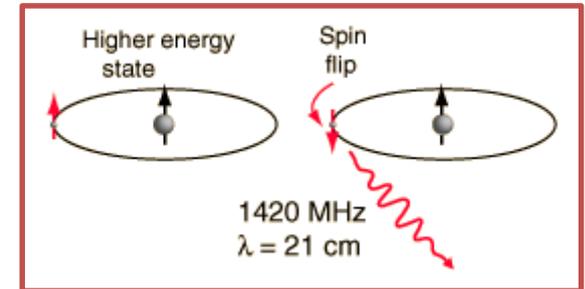
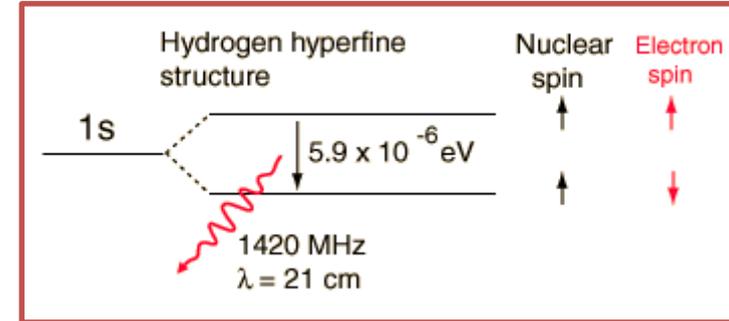


La raie d'hydrogène à 21 cm: la structure hyperfine

Il existe aussi une légère interaction entre le spin du noyau et le spin de l'électron. Même le niveau 1s de H se scinde en deux suivant que les spins sont égaux ou opposés. L'écart d'énergie ne vaut que $5.9 \cdot 10^{-6}$ eV.

Mais la transition entre ces deux niveaux est possible. La fréquence vaut: $\nu = e \cdot E_{\text{eV}} / h = 1.426 \cdot 10^9$ Hz = 1420 MHz

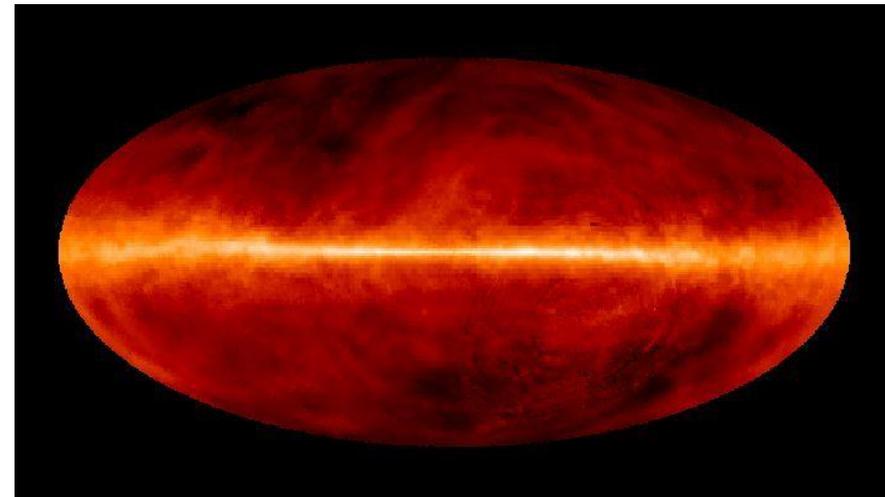
La longueur d'onde vaut: $\lambda = h \cdot c / (e \cdot E_{\text{eV}}) = 0.21$ m = 21 cm



Cette raie prédite en 1914 fut détectée en 1951. Son observation permit dès 1952 de définir la structure spirale de notre Galaxie.



Grand radiotélescope de Nançay (Sologne, France).



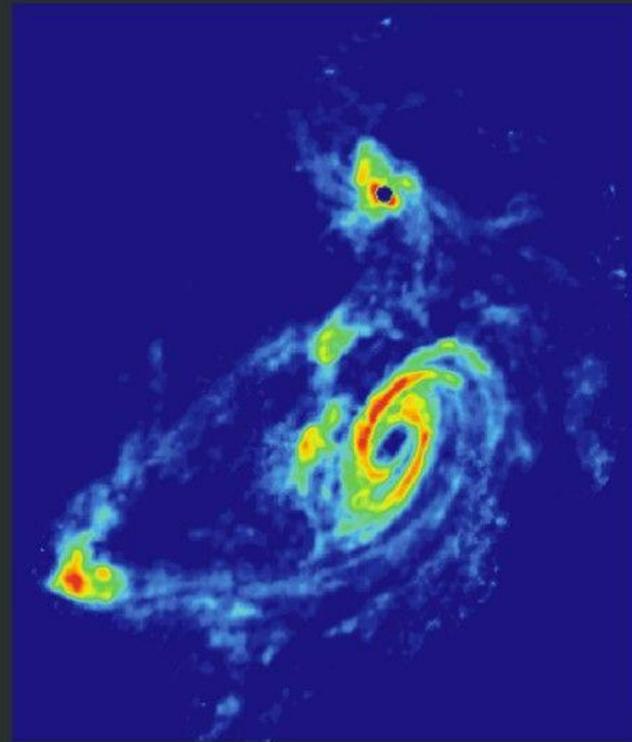
Le ciel vu par la raie à 21 cm de l'hydrogène atomique. La signature de la Voie Lactée domine.

TIDAL INTERACTIONS IN M81 GROUP

Stellar Light Distribution



21 cm HI Distribution

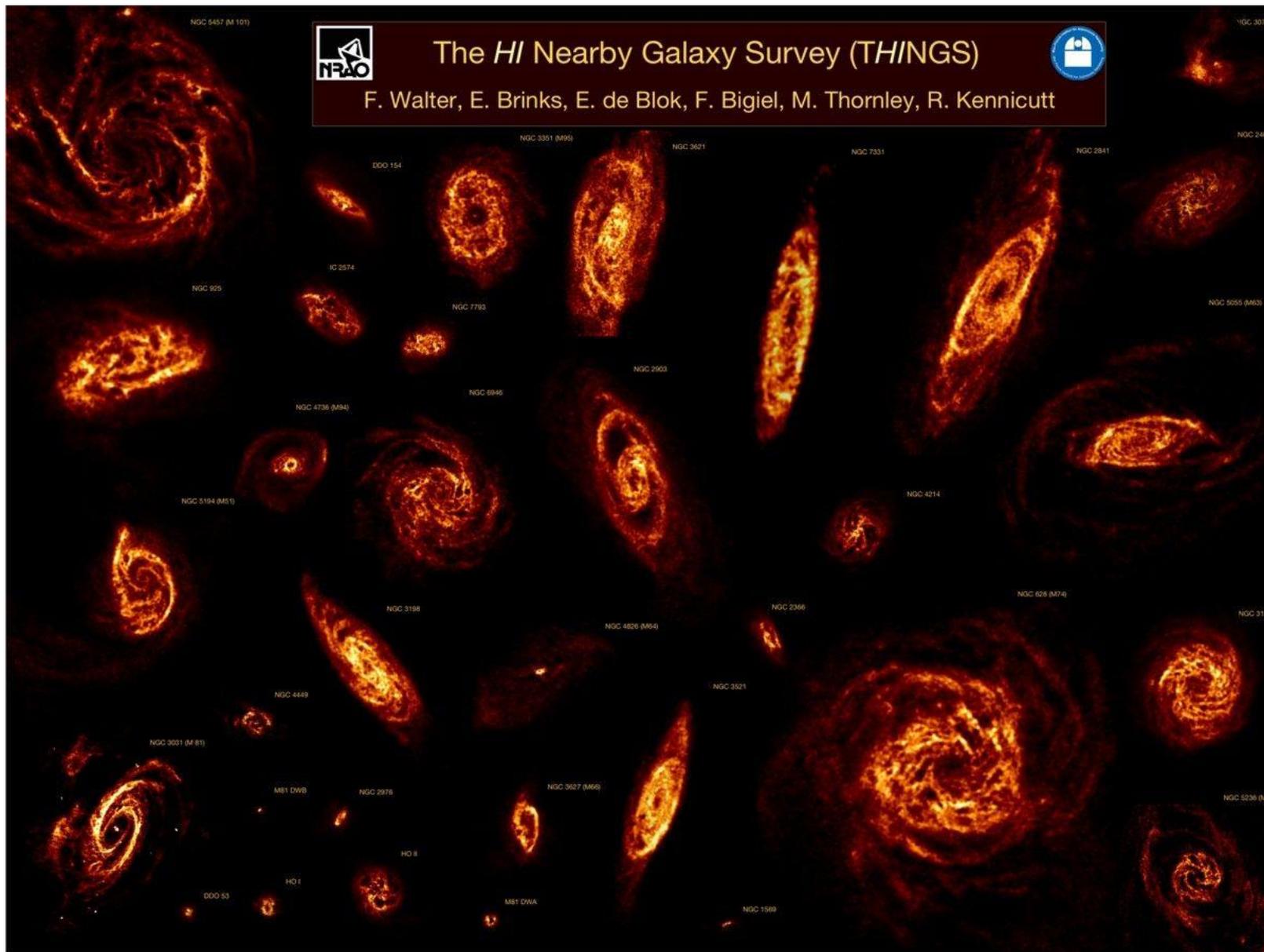


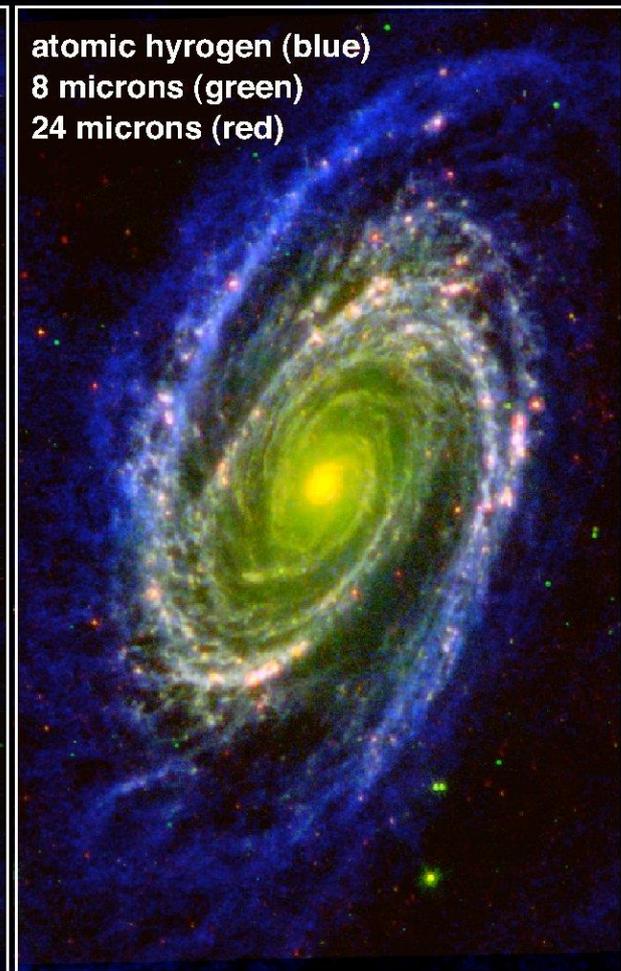
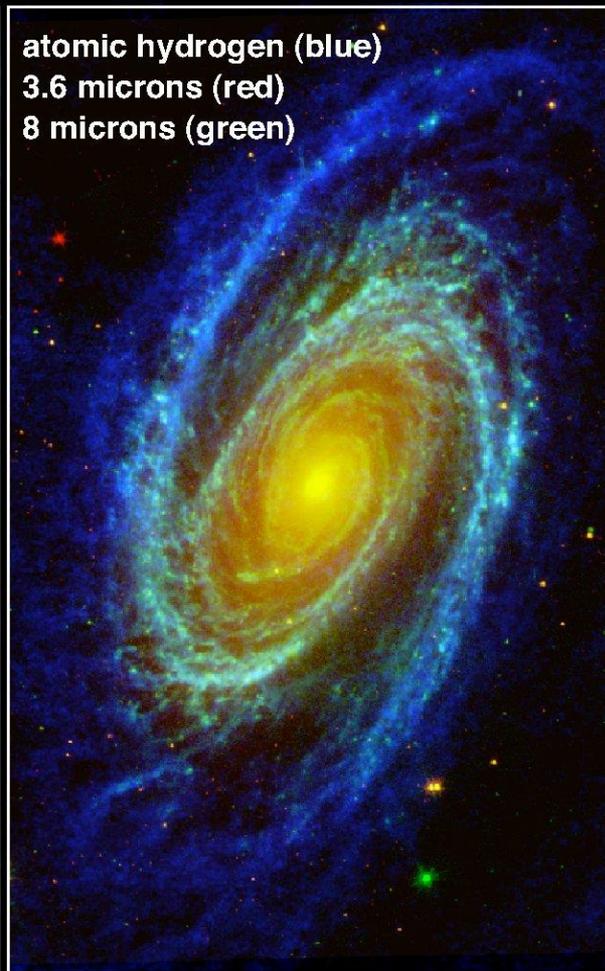
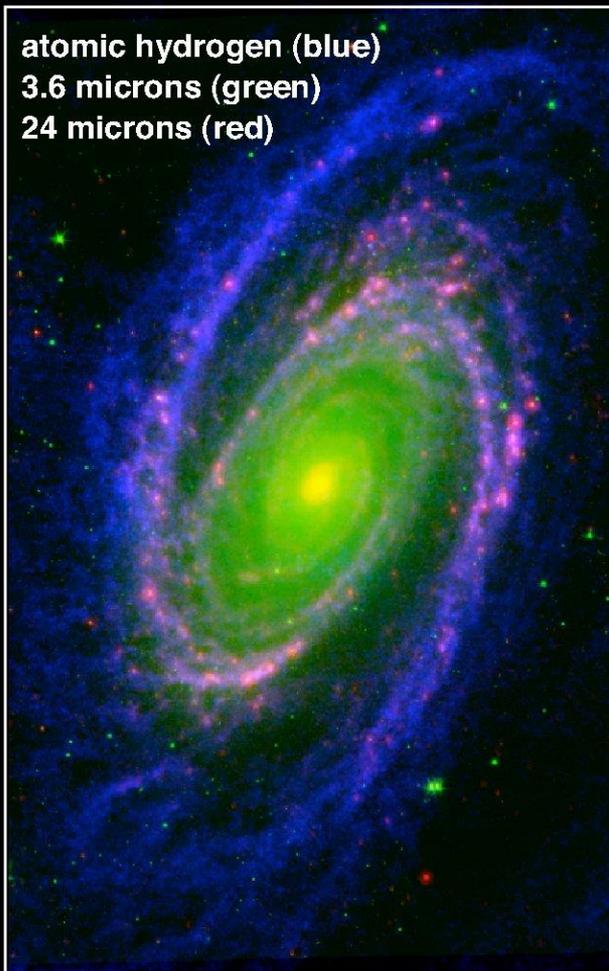


The *HI* Nearby Galaxy Survey (*THINGS*)



F. Walter, E. Brinks, E. de Blok, F. Bigiel, M. Thornley, R. Kennicutt





Spiral Galaxy Messier 81

NASA Spitzer Space Telescope and NRAO VLA